



## Preparation of Mesoporous Activated Carbon From Olive Seeds by Physiochemical Activation: Optimization Study on Removal of Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid From Aqueous Solutions

Jasim M. Salman<sup>1</sup>, Salih H. Muter<sup>1</sup>, Abdalkarim M. Salman<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Al-Karamah Company Ministry of Industrial & Minerals, Baghdad, Iraq*

<sup>2</sup>*Modern Industrial Paint Company, Ministry of Industrial & Minerals, Baghdad, Iraq*

### ABSTRACT

Mesoporous activated carbon was prepared using olives seeds as a precursor by physiochemical activation method which consisted of potassium hydroxide (KOH) treatment and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) gasification. The effects of preparation conditions (activation temperature, activation time and chemical impregnation ratio) on the prepared activated carbon yield and the removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) were investigated. Quadratic model was developed using central composite design (CCD), the activated carbon preparation conditions were optimized by maximizing both the activated carbon yield and pesticides removal. The predicted of carbon yield and pesticides removal from the models agreed satisfactorily with the experimental values. The optimum conditions for preparing activated carbon from olives seeds for removal of 2,4-D were found as follow: CO<sub>2</sub> activation temperature of 595.5 °C, CO<sub>2</sub> activation time of 50 min and KOH: char impregnation ratio of 2.2, which resulted in activated carbon yield of 22.2% and 2,4-D removal of %91.5 respectively.

**KEYWORDS:** |Olives seeds| Activated carbon| Physical activation| Herbicides|

© 2014 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

### 1. INTRODUCTION

Pesticides are applied to agricultural crops and amenity land as part of the normal management of those areas for best yield or general maintenance respectively. Pesticides concentrations in wastewater and aqueous solution are within the range of 20-400 mg/L [1,2]. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is one of the oldest herbicides used in the world [3]. Adsorption is one of the well known methods used in removal of such hazardous compounds from polluted waters. Activated carbon is the most widely used adsorbent material for this purpose due to its efficiency and economic feasibility [1]. Recently; growing research interest in the production of carbon-based activated carbon has been focused on agricultural by-products. Low cost adsorbents derived from agricultural wastes have demonstrated outstanding capabilities for the removal of pollutants from wastewater. Therefore, low cost agricultural waste adsorbents can be viable alternatives to activated carbon for the treatment of contaminated wastewater. The use of cheap and eco-friendly adsorbents have been studied as an alternative substitution to activated carbon for the removal of pollutants from wastewater [4]. It is well known that activated carbon is produced from a wide variety of carbon rich raw materials including wood, coal, peat, coconut shells, nutshells, bones and fruit stones. New materials are currently under investigation as sources for the production of activated carbon. For example, olives seeds are candidate as a source of activated carbon. Response surface methodology (RSM) has been found to be a useful tool to study the interactions of two or more variables. Optimization of experimental conditions using CCD has been widely applied in various processes including preparation of activated carbons [5]. The objective of this research was to prepare mesoporous activated carbon from olives seeds by optimize the preparation conditions for removal of 2,4-D from aqueous solution using (CCD).

## 2. EXPERIMENTAL

### Preparation of activated carbon

The raw material, olives seeds (OS), were collected from one of the olives fields south of Baghdad, Iraq. Firstly washed with distilled water to remove all dirt and then oven dried overnight at 100 °C. The dried seeds were then crushed to desired mesh size (1– 3 mm). The process of converting the seeds to activated carbon by carbonization and activation which were carried out in a stainless steel vertical tubular reactor placed in a tube furnace. The seeds heated at a rate of 10 °C/min to 400 °C and held at this temperature for 2 h in a N<sub>2</sub> atmosphere. The carbonized material was then soaked in potassium hydroxide (KOH) solution with different impregnation ratio. The mixture was then dehydrated in an oven overnight at 100 °C to remove moisture and then activated under the same condition as carbonization, but to different final temperature. Once the final temperature (500 °C) was reached, the nitrogen gas flow was switched to carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and activation was held for different period of time. The resulting activated carbon (OSAC) was washed with 0.1 M HCl to dissolve and remove any residual ash followed by washing with hot distilled water and to regulate the pH around 7.

### Characterization of activated carbon

Activated carbon yield is taken as a parameter to determine the process efficiency and economics. It is defined as the ratio of the dry weight (g) of the prepared activated carbon,  $w_c$  to the dry weight (g) of the precursor,  $w_o$  as shown by Equation (1):

$$\% \text{ Yield} = \frac{w_c}{w_o} \times 100 \quad (1)$$

### Design of experiments

Activation temperature, activation time and impregnation ratio were studied within the input range of these parameters using a central composite design (CCD). This method is suitable for fitting a quadratic surface and it helps to optimize the effective parameters with a minimum number of experiments, and also to analyze the interaction between the parameters [6]. The activated carbon preparation variables were studied together with their respective ranges were chosen based on the literature and preliminary studies. Activation temperature, activation time and impregnation ratio are the important parameters affecting the characteristics of the activated carbons produced [7]. The number of experimental runs from the central composite design (CCD) for the three variables consists of eight factorial points, six axial points and six replicates at the centre points indicating that altogether 20 experiments were required, as calculated from equation (2):

$$N = 2^n + 2n + n_c = 2^3 + 2 \times 3 + 6 = 20 \quad (2)$$

where  $N$  is the total number of experiments required and  $n$  is the number of process variables.

The experimental sequence was randomized in order to minimize the effects of the uncontrolled factors. The responses ( $Y_i$ ) were activated carbon yield and pesticides removal, each response was used to develop an empirical model which correlated the response to the preparation process variables using a second degree polynomial equation as given by equation (3) [8]:

$$Y_i = b_o + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

where  $Y_i$  is the predicted response for activated carbon yield or pesticides removal response,  $b_o$  the constant coefficient,  $b_i$  the linear coefficients,  $b_{ij}$  the interaction coefficients,  $b_{ii}$  the quadratic coefficients and  $x_i$ ,  $x_j$  are the coded values of the activated carbon preparation or pesticides removal variables. The activated carbon was derived from this precursor by physiochemical activation method which involved the use of KOH treatment and followed by gasification with CO<sub>2</sub>. The parameters involved in the preparation were varied using the response surface methodology (RSM). The three variables studied were activation temperature ( $x_1$ ), activation time ( $x_2$ ) and impregnation ratio ( $x_3$ ). The responses considered in this study were activated carbon yield ( $Y_1$ ), removal of 2,4-D ( $Y_2$ ). The various process parameters for preparing the activated carbon was studied with a standard response surface methodology (RSM) design called a central composite design (CCD). This method is suitable for fitting a quadratic surface and it helps to optimize the effective parameters. Response surface methodology (RSM) is a statistical method that uses quantitative data from appropriate experiments to determine regression model equations and operating conditions. RSM is a collection of mathematical and statistical techniques for modeling and analysis of problems in which a response of interest is influenced by several variables [1,7,8]. A standard RSM design called a CCD was applied in this work to study the variables for preparing the activated carbon.

### Adsorption studies

20 sets batch adsorption included 100 mL of 100 mg/L herbicide (2,4-D) as adsorbate using 0.20 g of prepared activated carbon (OSAC) as adsorbent, and kept in an isothermal shaker (120 rpm) at 30 °C until equilibrium was attained. The concentrations of 2,4-D solutions before and after adsorption were determined using a double beam UV–Vis spectrophotometer (UV-1700 Shimadzu, Japan). The maximum wavelength of the 2,4-D was found to be 283 nm. The percentage removal of herbicide at equilibrium was calculated by equation (4):

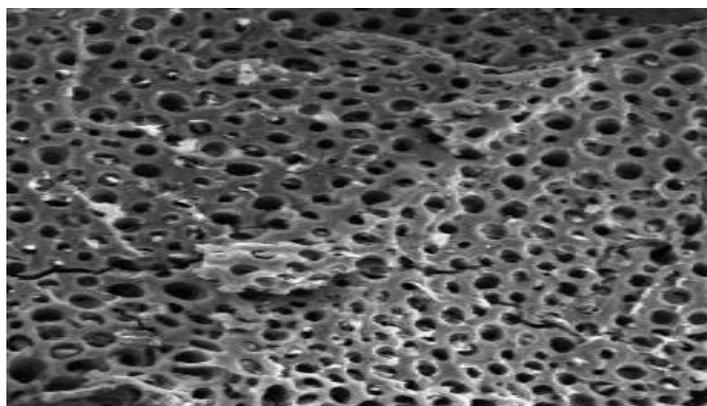
$$\% \text{ Removal} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (4)$$

Where  $C_o$  and  $C_e$  (mg/L) are the concentration of 2,4-D at initial and equilibrium, respectively [9, 10].

### 3. RESULTS & DISCUSSION

#### Characterization results

Figure 1 shows the surface of electron microscope (SEM) photographs of the OSAC at 100× magnifications. It can be seen the surface of activated carbon produced, which contains well-developed pores where there is a good possibility for 2,4-D to be trapped and adsorbed into the surface of the olives seeds activated carbon pores. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area and Langmuir surface area of the prepared activated carbon were 950 m<sup>2</sup>/g and 1451.6 m<sup>2</sup>/g. The volatile matters that blocked the pores on the char were gasified by the activating agent and were thus removed thereby leaving most of the pores on the activated carbon unblocked. Figure 2 illustrate the Fourier Transform infrared (FTIR) spectrums of the precursor, char and activated carbon prepared from olives seeds. The main functional groups found were O–H stretching vibration of hydroxyl functional groups including hydrogen bonding which was detected at bandwidth around 3467-3852 cm<sup>-1</sup>. Other major peaks detected are found at bandwidths of 2929-2349 cm<sup>-1</sup>, 1395-1644 cm<sup>-1</sup>, 1400-1436 cm<sup>-1</sup>, 1320-1321 cm<sup>-1</sup>, 1010-1051 cm<sup>-1</sup> and 600-761 cm<sup>-1</sup> which were respectively assigned to C–H stretching related to alkanes and alkyl groups.



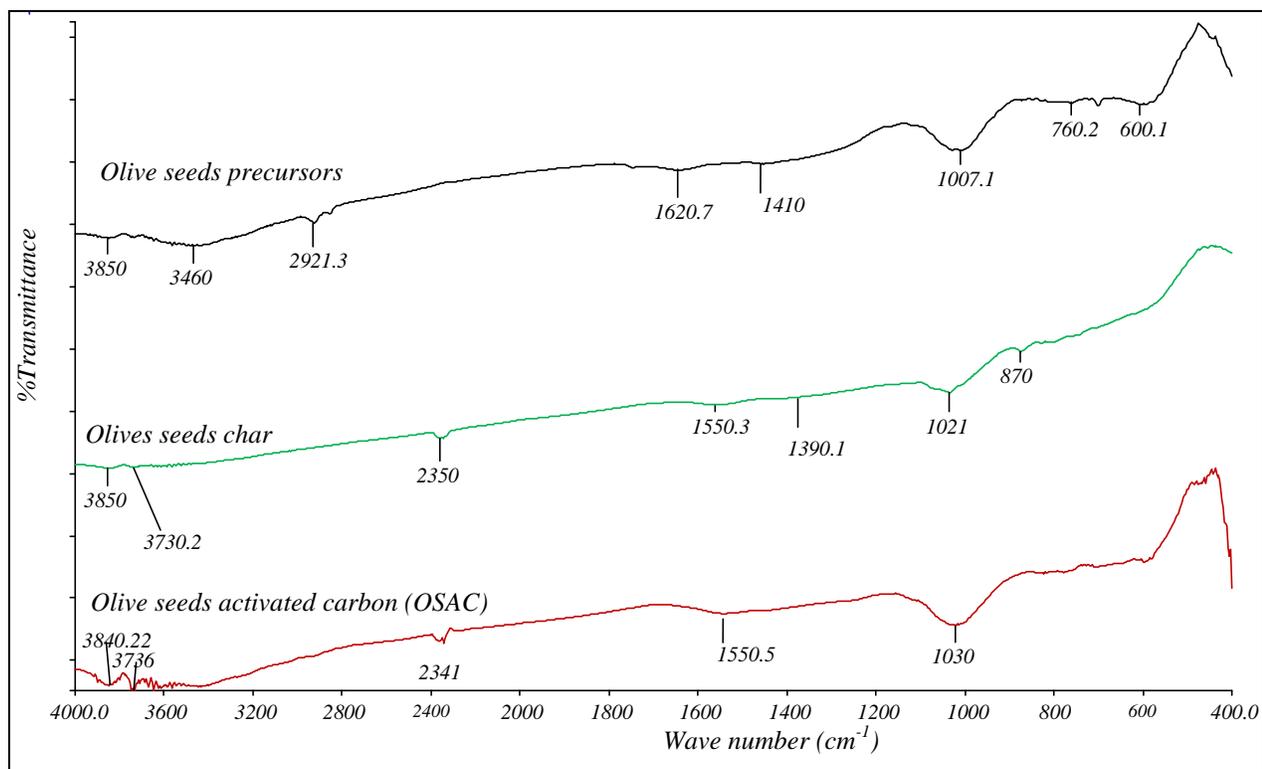
**Figure 1:** SEM micrograph of OSAC (magnifications: 100×)

#### Empirical Model Equations for Preparation of OSAC and Herbicide Removal

The complete design matrix for the yield response of activated carbon prepared from olives seeds (OS) with the removal response of 2,4-D from the experiment understudied are presented in Table 1.

#### Activated carbon yield

It was found that the activation time have the greatest effect on the OSAC yield response by showing the highest F values 26.38 as shown in Table 2. Figure 3 (a, b and c) shows the interaction between the activation temperature, activation time and impregnation ratio and their effect on the OSAC yield. The results suggest that when the cellulosic and hemicellulosic contents are higher in the raw material, the faster the decomposition of lignin. In fact, the biomass is decomposed in two steps during activation. First, the cellulosic and hemicellulosic are decomposed and the porosity in the activated carbon is increased while the oxidizing agent can easily diffuse into the particles. With increasing activation temperature, the endothermic reaction of carbon with water to give carbon dioxide and hydrogen is thermodynamically more favored and is faster. The longer the activation time is, the larger the amount of released volatile matter. Similar trend was observed in preparation of activated carbons from date stones. The effects of the activation time, activation temperature, impregnation ratio, and particle size on the carbon yield and adsorption were found to decrease with increasing activation temperature, activation time and chemical impregnation ratio [14]. Similarly the interaction effect between the activation temperature, activation time and gas flow rate on the carbon yield were studied and found to have significant effects on the response (yield). It was found that the carbon yield decreased with increase in activation temperature, activation time and CO<sub>2</sub> gas flow rate. The effect of impregnation ratio on weight loss can be seen to decrease the weight of the carbon products obtained with increasing chemical agent [15].



**Figure 2:** Fourier Transform infrared (FTIR) spectrums of the precursor, char and activated carbon prepared from olives seeds.

**Table 1:** Complete design matrix for the yield response of activated carbon prepared from olives seeds with the removal response of 2,4-D.

No	Activation Temp. (°C)	Activation Time (hr)	IR	Activated carbon Yield %	2,4-D Removal%
1	700.0	1.5	2.50	19.0	90
2	500.0	0.5	1.00	20.0	58
3	600.0	1.0	1.75	19.5	90
4	600.0	1.8	1.75	17.5	87
5	600.0	1.0	0.49	20.2	38
6	500.0	0.5	2.50	18.8	92
7	700.0	0.5	1.00	21.0	24
8	600.0	1.0	1.75	19.5	90
9	600.0	1.0	1.75	19.5	90
10	600.0	1.0	1.75	19.5	90
11	500.0	1.5	2.50	19.5	80
12	600.0	1.5	1.75	20.6	88
13	700.0	0.16	1.00	15.0	91
14	768.2	1.5	1.75	19.4	91
15	700.0	0.5	2.50	21.2	70
16	600.0	1.0	1.75	19.5	90
17	431.8	1.0	1.75	20.9	89
18	500.0	1.5	1.00	16.6	89
19	600.0	1.0	1.75	19.5	90
20	600.0	1.0	3.01	18.9	94

**Table 2:** Anova for response surface quadratic model of OSAC yield.

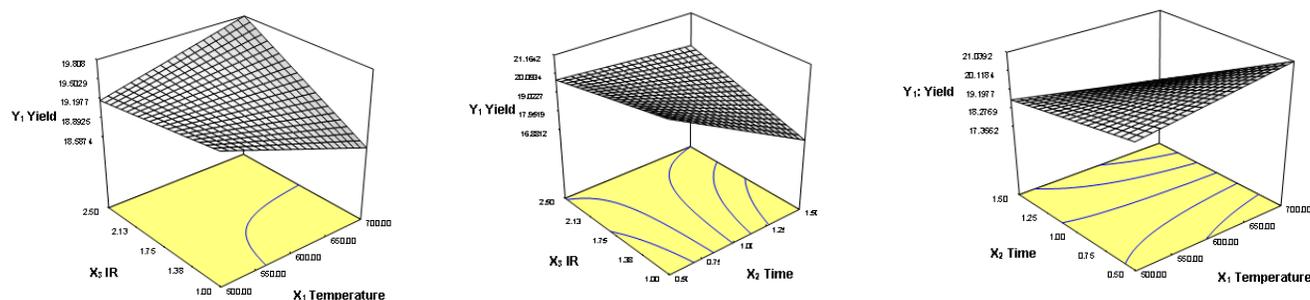
Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	F Value	Prob > F
Model	34.01	9	4.69	0.0121
$X_1$	0.050	1	0.062	0.8090
$X_2$	20.21	1	25.06	0.0005
$X_3$	0.76	1	0.94	0.3557
$X_1^2$	0.086	1	0.11	0.7512
$X_2^2$	1.50	1	1.86	0.2028
$X_3^2$	0.31	1	0.38	0.5518
$X_1X_2$	3.13	1	3.88	0.0773
$X_1X_3$	1.13	1	1.40	0.2649
$X_2X_3$	6.84	1	8.49	0.0155

### Herbicide removal onto prepared activated carbon

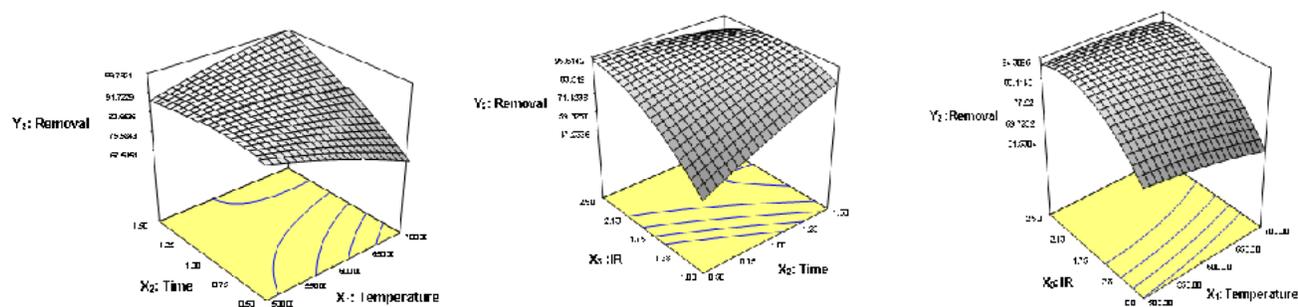
Figures 4 (a), (b) and (c) show the three dimensional response and the interaction effects between the parameters of activation temperature, activation time and IR on the 2,4-D removal. The results showed that the removal of herbicide onto OSAC generally increased when the activation temperature and IR increased. This is because with an increase in the activation temperature, the specific surface area of the activated carbon produced by physiochemical activation using KOH as a chemical agent with  $CO_2$  for activation is found to have well developed micropore.

### Determination of optimal condition

The optimum conditions (activation temperature, activation time and the impregnation ratio) for preparation OSAC, were 595.5 °C, 50 min and 2.2, respectively. And the optimum activated carbon yield and 2,4-D removal were 20% and 91.5%.



**Figure 3:** Three dimensional response surface plot of OSAC yield (effect of activation temperature, activation time and chemical impregnation ratio).



**Figure 4:** Three dimensional response surface plot of 2,4-D removal (effect of activation temperature, activation time and chemical impregnation ratio).

#### 4. CONCLUSION

The effects of activation temperature, activation time and chemical impregnation (KOH: char) ratios, on the activated carbon yield and herbicide removal were studied by conducting a CCD. A quadratic model and a 2FI model were respectively developed to correlate the preparation variables to the carbon yield and pesticides removal. The optimum activated carbon prepared from olives seeds was obtained by using activation temperature of 595.5 °C, activation time of 50 min and chemical impregnation ratio of 2.2. The optimum activated carbon showed activated carbon yield of 20% and 2,4-D removal of 91.5% respectively. The effects of the activation time, activation temperature and impregnation ratio on the carbon yield and adsorption were found to decrease with increasing. Activation temperature, activation time and chemical impregnation ratio.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge the financial support provided by CRID. The first author gratefully acknowledges the support and understanding of CRID.

#### 6. REFERENCES

- [1] J. Salman, F. Abid and M. Muhammed, A. A. Batch and fixed-bed adsorption studies of 2,4-D pesticide from aqueous solution using coconut activated carbon. *Int. J. Chem. Sci.*, 9 (2011), 620-626.
- [2] A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 1-9.
- [3] F. Karacan and U. Ozden, and S. Karacan. Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology. *Appl. Therm. Eng.*, 27 (2007) 1212–1218.
- [4] J. Salman, S. Khaleel, A. Salman and F. Abid. Preparation of mesoporous activated carbon from willow legs: Optimization study on removal of methylene blue using response surface methodology. *Int. J. Chem. Sci.*, 10(2) (2012) 901-913.
- [5] J. Salman, B. Hameed. Effect of preparation conditions of oil palm fronds activated carbon on adsorption of bentazon from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010) 133-137.
- [6] J. Salman. Optimization of preparation conditions for activated carbons from palm oil fronds using response surface methodology on removal of pesticides from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(2014) 101-108.
- [7] I. Pavlovic, C. Barriga, M. Hermosin, J. Cornejo and M. Ulibarri. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. *Applied Clay Science*, 30 (2005) 125- 133.
- [8] A. Erol, H. Numan. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth. *Chemosphere*, 57 (2004) 755-762.
- [9] C. Bouchelta, M. Medjram, O. Bertrand and J. Bellat. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(2008) 70-77.
- [10] N. Haimour and S. Emeish. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Management*, 26 (2006) 651-660.
- [11] M. Alam, E. Ameem, S. Muyibi and N. Kabbashi. The factors affecting the performance of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunches for adsorption of phenol. *Chemical Engineering Journal*, 155 (2009) 191-198.
- [12] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad and H. Aït-Amar. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *Journal of Environmental Management*, 90 (2009) 3031-3039.
- [13] J. Salman. Preparation of mesoporous activated carbon from palm-date pits: Optimization study on removal of bentazon, carbofuran and 2,4-D using response surface methodology. IWA Publishing. *Journal of Water Science and Technology*, 68(2013) 2013.
- [14] J. Salman, F. Almutairi, Batch adsorption study of methylene blue dye onto sunflower seeds husks activated carbon. *Journal of Advances in Natural Science*, 6 (2013) 44-47.
- [15] J. Salman F. Abid. Preparation of mesoporous activated carbon from palm-date pits: Optimization study on removal of bentazon, carbofuran and 2,4-D using response surface methodology. *Water Science & Technology*, 68(7) (2013) 1503-1511.

## تحضير كاربون منشط مسامي من نوى الزيتون بطريقة التنشيط الفيزيوكيميائي. استخدام المفاضلة الرياضية من المحاليل السائلة لـ 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid لدراسة إزالة مبيد الأدغال

جاسم محمد سلمان<sup>1</sup>, صالح حميد مطر<sup>1</sup>, عبد الكريم محمد سلمان<sup>2</sup>

<sup>1</sup> شركة الكرامة العامة - وزارة الصناعة والمعادن-بغداد-العراق

<sup>2</sup> شركة صناعات الأصباغ الحديثة - وزارة الصناعة والمعادن-بغداد-العراق

### الخلاصة:

تم تحضير كاربون منشط مسامي من مخلفات زراعية ( نوى الزيتون) بطريقة التنشيط الفيزيوكيميائي تضمنت استخدام هيدروكسيد البوتاسيوم للتنشيط الكيميائي وغاز ثاني اوكسيد الكربون للتنشيط الفيزيائي مع الحرارة العالية. تم دراسة تأثير درجة حرارة التنشيط و زمن التنشيط ونسبة خلط هيدروكسيد البوتاسيوم على إنتاجية الكربون المنشط وعلى نسبة إزالة مبيد الأدغال 2,4-D من المحلول السائل المتواجد فيه باستخدام برنامج central composite design (CCD) وهو برنامج رياضي يستخدم للمفاضلة العملية لتجارب الهندسة الكيميائية.

من خلال النتائج العملية ومعطيات برنامج المفاضلة النظري تم التوصل إلى أن أفضل ظروف تحضير الكربون المنشط في بحثنا هذا هي درجة حرارة تنشيط (595.5 درجة مئوية) و زمن تنشيط (50 دقيقة) ونسبة خلط لهيدروكسيد البوتاسيوم الى الكربون قدرها ( 2.2 ) والتي تم استخدامها في تحضير الكمية التجريبية من الكربون المنشط لبحثنا هذا حيث أعطت نسبة تحول مئوية (Yield) إلى الكربون النشط بحدود 20% ونسبة إزالة مئوية (Removal) للمبيد (2,4-D) بمقدار 91.5%.

الكلمات المفتاحية: | نوى الزيتون | تنشيط فيزيائي | كاربون منشط |



ISSN 2226-0722

**Journal of Iraqi Industrial Research**


## Bench Scale Beneficiation of Low Grade Bentonite Claystone from Wadi Bashira (Western Desert)

Abdul Wahab Ar. Al-Ajeel, Dalya Kh. Al-Dahan, Baha'a A.M. Sabbar, Ibtisam G. Issa

*Iraq Geological Survey, Ministry of Industrial & Minerals, Baghdad, Iraq*

### ABSTRACT

Subsequent to previous laboratory work which was carried out on wet bases to beneficiate a low grade bentonite from Wadi Bashiera deposit using dispersion sedimentation technique. The dispersant reagents used were sodium hexametaphosphate and tetra sodium pyrophosphate. This paper presents the results of bench scale tests which were done to confirm the effectiveness and optimization of the process. The main operational parameters (dispersant reagents type and amounts and slurry solid concentration) as well as the potential applicability of this process. The experimental results obtained from processing 3Kg raw bentonite sample under the conditions (0.6 wt% sodium hexametaphosphate or 0.8 wt% tetra sodium pyrophosphate and 2wt% raw claystone slurry concentration) indicated that a potential removal of the majority of the main non-clay mineral gangue (calcite) can be resulted and a high grade bentonite achieved. The CaO was lowered from 14.7 % in the raw to 3.6 %, accordingly the cation exchange capacity (CEC) was raised from 60 meq/100gm to 98meq/100 gm, that indicate a high enhancement in the bentonite quality. From the results, it can be claimed that the dispersion sedimentation (centrifugal sedimentat) technique can potentially applicable for the beneficiation of Wadi Bashira bentonite claystone, and the basic conception however, of the process flow diagram was accordingly suggested.

**KEYWORDS:** | Bentonite | Montmorillonite | Beneficiation dispersion | wet treatment|

© 2014 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

### 1. INTRODUCTION

Bentonite is a naturally clay deposit composing predominantly of montmorillonite mineral, which is a fine crystalline aluminohydro silicate with 2:1 lamellar layer structure [1]. Between the inter laminar region, cations, usually,  $\text{Na}^+$  or/ and  $\text{Ca}^{+2}$  can relatively easily exchange giving montmorillonite a high cation exchange capacity (CEC) phenomenon. The type of cation that resides in the inter-laminar region has a marked impact on the performance of the bentonite in terms of its capacity for swelling, thixotropy, and adsorption [1-4]. Bentonites have been used as industrial raw materials in vast applications such as iron ores palletizing, pet adsorption, drilling fluid, bleaching of addible oil, civil engineering, foundry industry and many eals [3,5]. Commercial importance of bentonites deposit depends on their content of clay and non clay minerals impurities. The most common of these impurities are kaolinite, polygoreskite, illite, quartz, carbonite, gypsum, feldspar and opals. It was claimed [6] that bentonites with less than 10% of any of these impurities and containing  $\geq 80\%$  montmorillonite is accounts of commercially viable deposit. The purification process and improvement of bentonite quality, however, are mainly depends on bentonite itself, its type, composition and final uses. In this respect, the work of Hassan and Khalek [7], on Egyptian Ca-bentonite showed that, this material can be purified effectively from the majority of the associated calcite, by treating overflow bentonite slurry of a hydrocyclone with dilute HCl. Al-Ajeel and his team [8,9] used acid treatment (HCl) and carrier flotation to arrive at efficient removal of the associated calcite from Iraqi bentonite (Wadi Bashira montmorillonite claystone deposit) in the Western Desert. The results of the two treatments were analogous in term of calcite removal and grade of the yielded montmorillonite clay. Shaoxian *et al.* [10] investigated a dispersion-sedimentation process, using sodium polyphosphate as a dispersant agent for the beneficiation of Ca-montmorillonite deposit from China. The process was very effective in upgrading the montmorillonite, and the reject, were quartz, feldspar and cristobalite. Al-Ajeel and Abdullah [11], was also reported, that the dispersion sedimentation technique, using tetrasodium pyrophosphates as dispersing agent, was very effective in beneficiating montmorillonite claystone (bentonite claystone). The discard materials were rich in calcite and dolomite. The objective of this work, however, was to assure the technical data obtained from the

previous laborator work[11] and establishing more confidential process flow diagrin (PFD) for the beneficiation of Wadi Bashira bentonite, by carrying a bench scale experiments.

## 2. EXPERIMENTAL

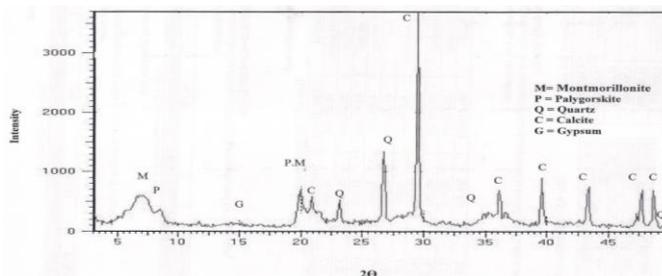
Ca-bentonite sample of a low grade collected from Wadi Bashira, Western Desert, Iraq was used in this work. The sample was crushed to 100% pass 4mm ASTM sieve prior to beneficiation tests. The mineralogical(qualitative)andchemical composition, as well as the cation exchange capacity (CEC) are given in table 1. Sodium hexameta phosphate (SHMP) and tetra sodium pyrophosphate(TSP) of reagents grade were used as a dispersant agents. Qualitative mineralogical analysis of the starting bentonite sample was carried out by X-ray diffraction(XRD)using Shimadzu7000 diffractometer, and Cu K $\alpha$  radition. Chemical analysis of major and minor oxides was done by X-ray fluorescence (XRF) type Shimadzu 1800. The loss on ignition (L.O.I) was determined as percentage weight difference in one sample heated at 100 °C and 1000 °C. Cation exchange capacity (CEC) was measured by the methylene blue adsorption method, as given by Schenning [4]. For the beneficiation work, raw bentonite sample of (3 kg) and having a particle size of -4mm ASTM sieve was made into slurry of 10 wt % solid concentration by strong mixing (1200 rpm) with tap water to breakdown the aggregation and delimitation of the clays particles. The slurry was allow to pass through 75 $\mu$  screen opening to remove over size (+75  $\mu$ ), then diluted with water to the desired concentration. Dispersant agent was added to the diluted slurry, conditioned with mixing at 1200 rpm for 7 min. the slurry was then subjected a centrifugal sedimentation at 1000 rpm for 5 min. The sediment (mostly calcite) was removed as tailing. Thereafter the suspended slurry was subjected to another centrifugal sedimentation at 3000 rpm for 10 min, to seprate the beneficiated bentonite. The product (bentonite concentrate) was dried and analyzed for CaO, CEC as well as XRD.

## 3. RESULTS & DISCUSSION

The XRD analysis of the raw bentonite clystone used in this work is shown in figure (1).It is indicated that Ca-montmorillonite and claystone are the predominant clay and non clay minerals comprises the bentonite sample. Other identified minerals were palygoreskite, quartz and minor of gypsum. The chemical composition is given in table (1). It is indicated that, the main constituents of the raw bentonite are silica (SiO<sub>2</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CaO, and to some extent iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). High CaO content (14.7%) was detecated, due to the abundance of calcite (CaCO<sub>3</sub>) mineral. MgO content is mainly attributed to the palygoreskite and montmorillonite clay minerals. The presence of Na<sub>2</sub>O and Cl indicated that the bentonite contains some halite (NaCl) too. The CEC value was found of 60 meq/100 gm, which reveals a low montmorillonite content. It has been reported [12] that bentonite deposit with 70-90 CEC is considered of a high grade deposit. Grim [1]was also reported that, the CEC level of good quality bentonite deposit is in the range of 70-150 meq/100 gm. According to what have been displayed above, the raw bentonite required some beneficiation to enhance its quality and uses. A wet method which based on the dispersion of the clay minerals and sedimentation of non-clay mineral was employed. Since the bentonite under study is of calcium based (i.e Ca- montmorillonite) its lattice sheets are usually tightly held together due to the presence of the divalent calcium ions (dominant exchangeable ions) between these sheets (inter-laminar region). Therefore, the clay does not disperse in water as readily as possible [13,14]. It invokes aggregation and rapid settling of bentonite particles.

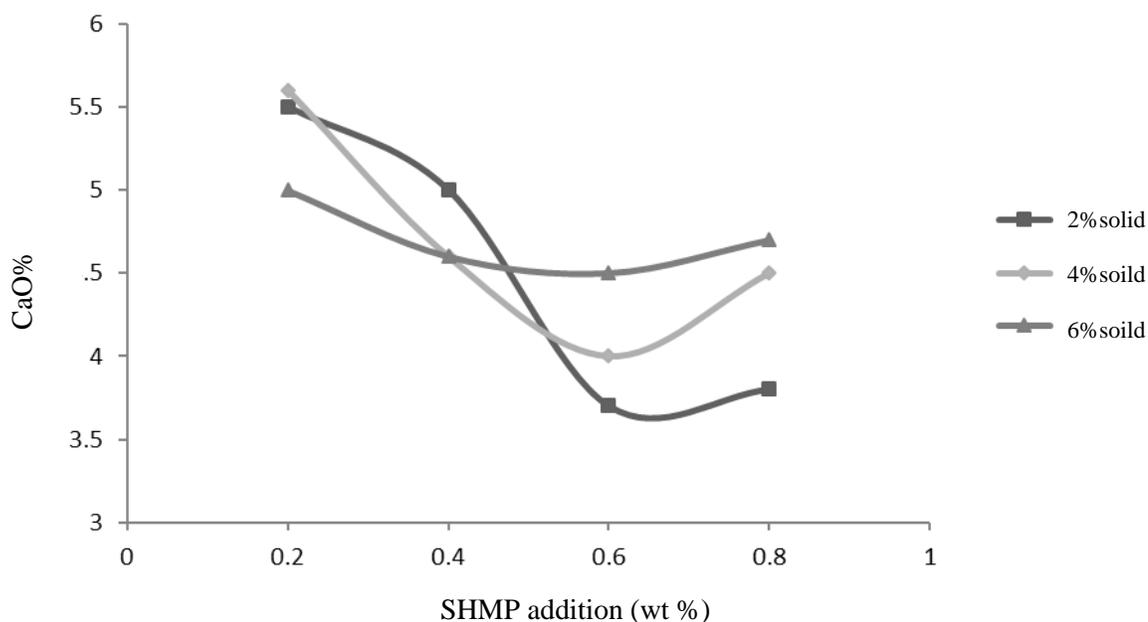
**Table 1:** Chemical Composition of the raw bentonite (Wt %)

Chemical Composition of raw bentonite (Wt %)										CEC(meq/ 100gm)
SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl	L.O.I	
43.93	4.35	11.16	14.71	3.28	0.30	1.41	0.38	0.95	19.24	60

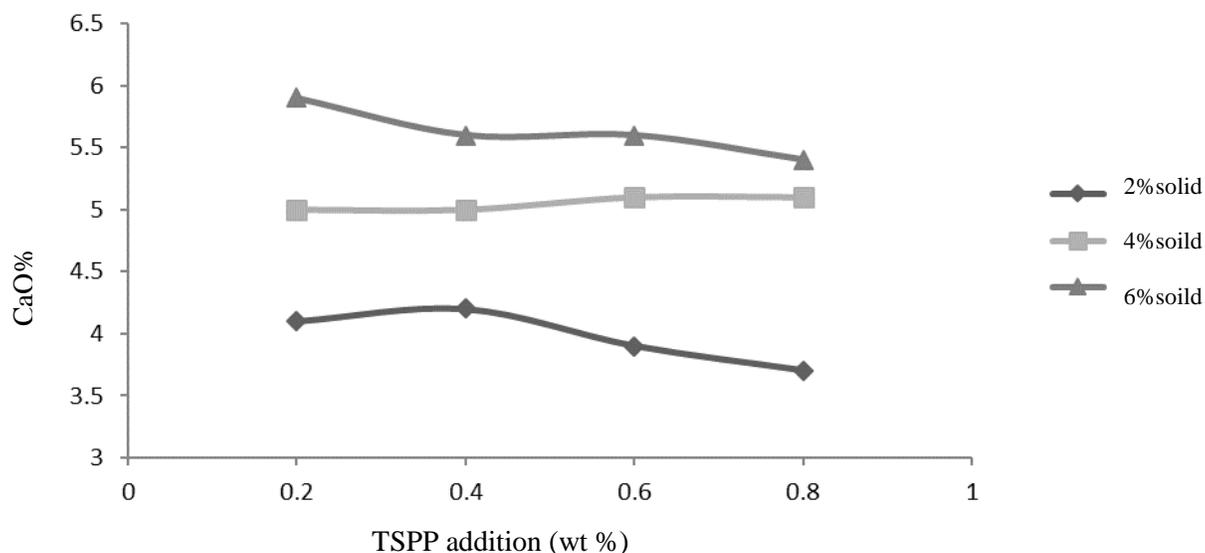


**Figure 1:** XRD pattern of the raw betonate

The calcium ions cause faster reassociation of the lattice sheet, and consequently no stable clay suspension can occur. To overcome this obstacle, the aqueous clay slurry should be treated with an effective dispersant to impart relatively a high degree of suspensational stability to the clay practices. At this condition of the clay-water system, the non-clay impurities can free to settle with their gravity force and become possible to separate from the clay. The commonly used dispersants, however, are polyanions of the phosphate and silicate family, such as sodium pyrophosphate, sodiumhexmeta-phoshate, tetra sodium pyrophosphate, and sodium silicate ([15,16,10]. In this work, sodiumhexmeta-phoshate (SHMP) and tetra sodium pyrophosphate (TSPP) were used to accomplished the dispersion of the clayey particles and hencefor allow the non-clay mineral to be separated and upgrading of the bentonite can be achieved. However, the results of using this reagent at different amounts on CaO content of the beneficiated bentonite (processed at 2-6 wt % slurry solid concentration) are illustrated in figure(2) and (3). It is worth to mention here, that according to the previous laboratory beneficiation work [11]; a bentonite product containing 3.4-5% CaO was achieved at a slurry solid concentration of 2-6 wt% using TSPP as a dispersing agent. The lower CaO value (3.4%), however, was at 2 wt% solid with 0.75 wt% TSPP additions. This explains the reason of using the solid concentration (2-6 wt %) range in the bench scale experiments. From figure (2) which indicated the effect of using SHMP on the CaO content of bentonite concentrate it can be noted that, the lower CaO value achieved was of a bout 3.7% at a slurry solid concentration of 2 wt% and addition of 0.6 wt% SHMP. By using TSPP (figure 3), it is obvious that the best results were obtained by processing the raw bentonite at 2 wt% slurry solid concentration. It can be seen that at this slurry concentration, the lower CaO content of the beneficiated bentonite was of about 3.7% using 0.8 wt% TSPP. This results are quite analogies to that obtained from the previous laboratory beneficiation work as stated above.



**Figure 2:** Effect of sodium hexameta phosphate addition on CaO content of beneficiated bentonite at different solid concentration



**Figure.3:** Effect of Tetra sodiumpyrophosphate addition on CaO content of beneficiated bentonite at different solid concentration

According to the displayed results, it can be stated, that effective upgrading of Wadi Bashira bentonite deposit can be achieved at low slurry concentration (2wt %). This finding is well in accordance with that, reported in the previous laboratory upgrading work [11]. The dispersant could be either SHMP or TSPP, preferably SHMP at a dose of 0.6wt % of the raw bentonite. The results of the chemical composition and CEC value of the bentonite concentrate produced from this work at 2wt % solid concentration and addition of 0.6wt % SHMP are shown in table (2). Whereas, its XRD pattern is given in figure (4). Comparing these results with that of the starting material (table 1), it can be seen that, the beneficiation process resulted in high quality bentonite clay. The CaO value was highly reduced (from 14.7 % CaO in raw to 3.7 % CaO in concentrate). Also, the alumina ( $Al_2O_3$ ) content of the bentonite concentrate was significantly increased, it increased from 11.16 % to 16.8 %. Furthermore, the ratio of  $SiO_2 / Al_2O_3$  value was lowered from 3.93 to 3.3 compared with (3) that calculated from the data of the ideal theoretical composition of the bentonite (montmorillonite claystone) [17], which indicated a reduction in free silica was occurred. The purification of the bentonite led also to increase the CEC value from 60 meq / 100gm in raw to 98 meq / 100gm in concentrate. This beneficiation and purification of the bentonite was clearly reflected in the XRD diffractogram.

**Table 2:** Chemical analysis of the beneficiated Montmorillonite clayston

(Wt %)											CEC (meq/ 100gm)
SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Cl	L.O.I	
54.92	5.04	16.8	3.6	3.7	0.08	1.33	0.79	0.83	0.957	11.17	60

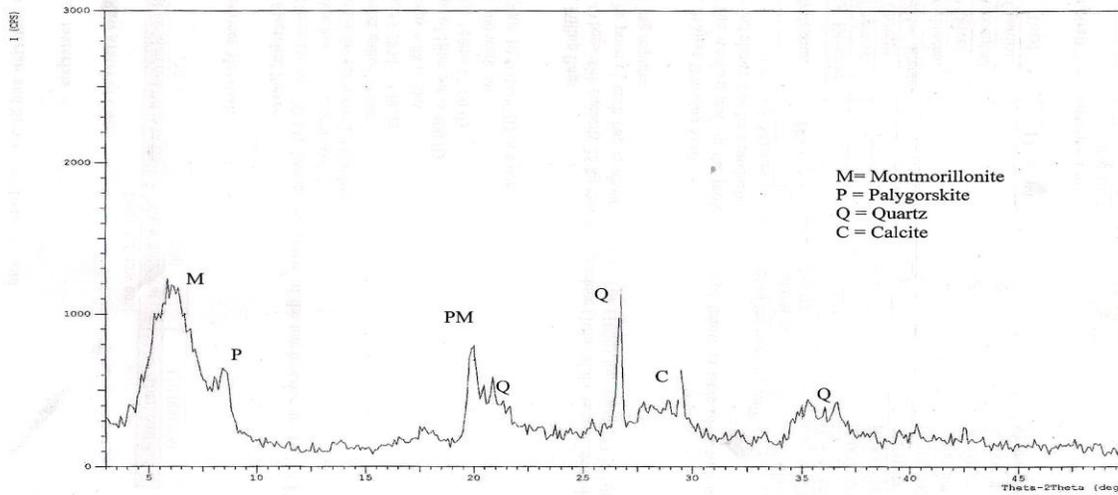


Figure 4: XRD pattern of the beneficiated bentonite (concentrate) bentonite

Looking at the figures (1) and (4) for raw and upgraded bentonite respectively, it can be seen that a significant difference in appearance of the mineral peaks. It is clear that the montmorillonite peaks are well established and intensified, whereas quartz peaks are highly lowered, and the calcite peaks are almost diminished, except that, at  $2\theta\ 29^\circ$  which also highly reduced compared with that, of the raw. According to the encouraging results, a more confidential process flow diagram (PFD) for the upgrading of low grade Wadi Bashira montmorillonite claystone is suggested in figure (5).

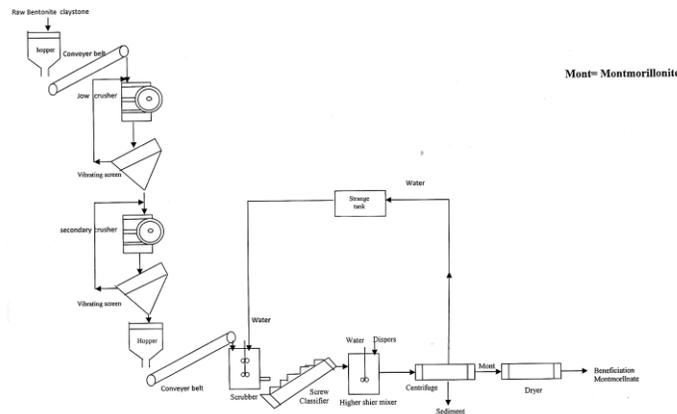


Figure 5: Process flow diagram ( PFD) for the beneficiation process

#### 4. CONCLUSION

According to the experimental results of this work the following conclusion can be highlighted: Dispersion and centrifugal sedimentation process with either sodium hexa metaphosphate or tetra sodiumpyrophosphate as a dispersent agent ( preferably the former one ) are very effective for beneficiating the bentonite claystone from Wadi Bashira deposit. For better results, the dispersion sedimentation process should be conducted at low solid concentration (preferably 2 wt%). The best operation conditions at which high grade Ca-bentonite having CEC of 98 meq /100 gm and 87% montmorillonite can be achieved are: 2 wt % solid concentration, time, 0.6 wt % sodium hexametaphosphate, and 7 minutes mixing of the dispersant and clay slurry.

## 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank geosurve Iraq for financial support. Spatial thanks go to Sammar, Ammar and Estera Bayan from the central laboratories of geosurve-Iraq for conducting the Chemical and the XRD analysis.

## 6. REFERENCES

- [1] R. Grim, "Clay Mineralogy", MC-Grow Hill Book Company, 2nd edit., 569 (1968).
- [2] J. Ainsworth, B. Vanconuver, A.Calgary. "Study of bentonite products", British Columbia, Ministry of Energy, Mine and Petroleum Resources. Geological Survey Branch, 64 (1994).
- [3] P. Bala, B. Samantaray, S. Srivostave, S. K. Srivostave. "Dehydration transformation in Ca-montmorillonite", Bull. Meter. Sci., 23( 1) (2000) 61-67.2000.
- [4] J . Schenning, "Hydraulic performance of polymer modified bentonite", M. Sc. Thesis, College of Engineering, University of South Florida (2004).
- [5] R. Grim, "Applied clay mineralogy", Mc-Grow Hill, Book company INC.(1962).
- [6] Z. Hora, "Bentonite in geological fieldwork", British Columbia Geological Survey Branch. British Columbia Ministry of Employment and Investment. 24C-1 to 24 C-3 (1998).
- [7] M. Hassan, S. N. Abdel-khalek, "Beneficiation and applications of an Egyptian bentonite". Jour of Applied Clay Science, 13 (1998) 99-115..
- [8] Ar. Al-Ajeel, B.D aykh, D. Al-Dahaan, "Reducing the CaO in low grade Al- Safra bentonite (Lab. Scale)", GEOSURV, int. rep., 2703 (2001).
- [9] Ar. Al- Ajeel, B. Daykh, S.N. Abdullah, "Bench scale experiment for reducing CaO content from Al- Safra low grade bentonite", GEOSURV, int. rep., 2835 (2003).
- [10] S. Shaoxian, Z. Yimin, L. Tao, Z. Min, "Beneficiation of montmorillonite ores by dispersion processing", Journal of Dispersion Science and Technology, 26 (2005) 375-379.
- [11] Ar. Al-Ajeel, S. Abdullah, "Beneficiation of montmorillonite claystone of Wadi Bashiera (Al-Safra Bed)", GEOSURV, int. rep., 120 (2008).
- [12] R. Alther, "Some Particle observation of the use of bentonite", Environmental and Engineering Geosciences, 10 (2008) 347- 359
- [13] H. Van Olphen, "Forces between suspended bentonite Particles Part II-Calcium bentonite", Clay and Clay Mineral, 4 (1956) 196-206.
- [14] P. Bowyer, V. ledoux, "Bentonite-more than just dirt", (2000).
- [15] D. Jacobs, N. J. Metuchen, H.R Hamill, N. J. Iselin, "Degradation of attapulgite clay", U.S. patent. No. 3596760. 1971.
- [16] B. Paul, "Bentonite", Industrial Minerals and Rocks, A.I.M.M.E., (1975) 129-134.
- [17] K. Al-Bassam, S. Abdulrahman, "Cation exchange capacity in Iraqi industrial montmorillonite claystone and its use in the estimation of montmorillonite content in the produced clay", GEOSURVE, int. rep., (2008).

## تجارب منضدية لتركيز اطيان البنتونايت واطى النوعية لمنطقة وادي بشيرة (الصحراء الغربية)

عبد الوهاب عبد الرزاق محمد، داليا خالد حميد، بهاء عبد المجيد صبار ، ابتسام غازي عيسى

هيئة المسح الجيولوجي-وزارة الصناعة والمعادن-بغداد-العراق

### الخلاصة

تباعاً للأعمال المختبرية السابقة التي جرت بالحالة الرطبة لتركيز اطيان البنتونايت واطئة النوعية لمنطقة وادي بشيرة في الصحراء الغربية للعراق باستخدام تقنية التثبيت والترسيب، المواد المشتتة التي استخدمت في هذا البحث هي صوديوم هكساميتافوسفيت وتتراصوديوم بايروفوسفيت، اجريت تجارب منضدية لتوكيد فعالية الظروف المثلى للمؤشرات التشغيلية الاساسية لعملية التركيز (نوع وكمية مواد التثبيت المستخدم بالاضافة إلى تركيز المادة الصلبة في المحلول الطيني) بالاضافة إلى فعالية تطبيق هذه الطريقة نتائج التجارب المستحصلة التي اجريت باستخدام نماذج بزنة (3) كغم لكل نموذج من خام البنتونايت تحت الظروف إضافة (0.6% وزناً من صوديوم هكساميتا فوسفيت أو 0.8% وزناً من تتراصوديوم بايروفوسفيت إلى محلول طين البنتونايت بتركيز 2% وزناً) بينت إن هناك فعالية عالية لازالة أغلب الشوائب غير الطينية وبالاخص شوائب الكلس ( $CaCO_3$ ) والتي يتم الاستدلال عنها بقيمة  $CaO$  وقد أمكن في هذه الظروف الحصول على بنتونايت عالي النقاوة حيث أنخفضت نسبة  $CaO$  من 14.7% من الخام إلى 3.6% في ركاز البنتونايت وتبعاً لذلك فإن قيمة سعة التبادل الايوني قد ارتفعت من  $60 \text{ meq} \setminus 100\text{gm}$  إلى  $98 \text{ meq} \setminus 100\text{gm}$  والتي تدلل على إن هناك تحسن عالي في نوعية البنتونايت بعد عملية التركيز. من هذه النتائج يمكن القول بأن عملية التثبيت والترسيب باستخدام الطرد المركزي يمكن أن تطبق بشكل فعال لتنقية وتركيز خام البنتونايت لمنطقة وادي بشيرة وبناءً على ذلك تم وضع الملامح الأساسية لمخطط عملية التركيز.

الكلمات المفتاحية: | البنتونايت | المعالجات الرطبة البنتونيت |



## Ring Opening of Polyvinyl Pyrrolidinone with Cephalexine

Firyal M. Ali Al-Salami<sup>1</sup>, Abbas N. Mohamed AL-Sharify<sup>2</sup>, Khudheyer G. Kadhim<sup>2</sup>, Qutada A. Ahmad<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, College of Science, Al-Mustansiriyah University, Baghdad, Iraq

<sup>2</sup>Department of Chemistry, College of Science, Babylon University, Babylon, Iraq

<sup>3</sup>Ministry of Water Resources, Baghdad, Iraq

### ABSTRACT

In this work a new drug polymer was prepared from reaction of PVP with Cephalexine as  $\beta$ -lactam antibiotic in 10:1. The prepared drug polymer was formed with 85% conversion percentage. The physical properties were studied and intrinsic viscosity of the drug polymer was characterized by FTIR and UV. Spectroscopy. The swelling % were studied in different non solvents. The controlled release rates for drug polymer were studied in different pH values at 37 °C for 4 days. The Cephalexine drug polymer was 143.4-150.3 °C with  $-189.89$  mJ as used to need in softing point.

**KEYWORDS:** | Ring Opening | Polyvinyl Pyrrolidinone | Cephalexine |

© 2014 Commission of Research and Industrial Development. All rights reserved.

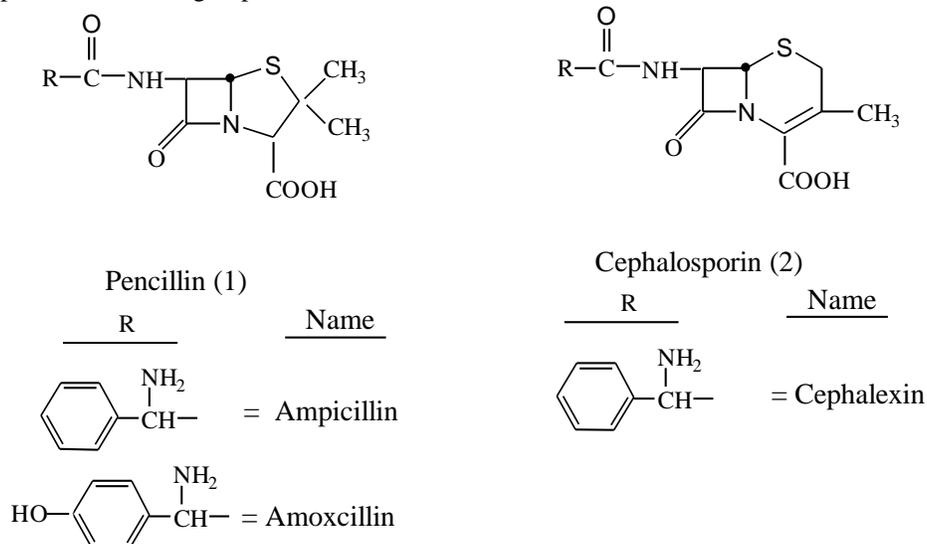
### 1. INTRODUCTION

Cephalexin [1] is a member of the cephalosporin group of antibiotics, and is prescribed for a variety of mild infections. It is not as wide ranging in its action as some other antibiotics, but it is useful for treating infections of the respiratory tract as well as skin conditions (including acne) and soft tissue infections. The antibiotic can be prescribed on its own or as a follow up after an injection of a stronger cephalosporin has been administered. It is also used as a low dose antibiotic that can be administered over an extended period of time. It is a fairly short acting antibiotic and therefore is not as convenient as some others because it must be taken fairly frequently (every four hours). The side effects of the pure drug are usually fairly mild, and the danger of overdose is low. However, it can be administered as one of several preparations including cephalexin hydrochloride monohydrate, which can have more severe side effects including nephrotoxicity and cholestatic jaundice. Added to this, the safety of some of these preparations has not been fully determined for use in children. Recent tests have also been carried out to ascertain the suitability of the drug for use in veterinary practices. A polymer is a large molecule composed of many smaller units called monomers that are bonded together. In addition to eliminating the necessity of removal, the five key advantages (1) that polymeric drug delivery products can offer are; sustained delivery of drug, stabilization of the drug, release rate which is less dependent of the drug properties and steadier release rate with time. In diffusion controlled systems the release rate typically declines with time. On the other hand, a biodegradable system may yield a constant release even with a simple monolithic device if matrix degradation can compensate for this decline, perhaps with an increase of drug permeability. If an application requires rapid development and commercialization, then the polymer selection will most likely be made from among those polyesters that have already received regulatory approval. Another factor to be taken into account is choice, whether to use homopolymers consisting of single monomeric repeating unit or copolymers containing multiple monomer species. A review that describes in detail the relationship between polymer properties and performance in drug delivery applications have been published [2]. Ultimately all these properties will influence the performance of the drug delivery system via changes to the relative rates of mass transport (e.g., water in and solute or drug out of the system) and the degradation rate of both, the polymer and the device. In some cases, the term biodegradation is limited to the description of chemical processes (chemical changes that alter either the molecular weight or solubility of the polymer) while 'bioerosion' may be restricted to refer to physical processes that result in weight loss of a polymer device. The possibility for a polymer to degrade and to have its degradation by-products assimilated or excreted by living system is designated as bioresorbable. Degradation by erosion normally takes place in devices that are prepared from soluble polymers. In such instances, the device erodes as water is absorbed into the systems causing the polymer chains to hydrate, swell, disentangle, and ultimately dissolved away from the dosage form. Alternatively, degradation can also result from chemical changes to the polymer including cleavage of covalent bonds, ionization and protonation either along the polymer backbone or on pendent side chains [2].  $\beta$ -Lactam antibiotics contain a pharmacophore in which the second carbon

atom is aliphatic carboxylic acid is denoted as the beta carbon and the lactam is a cyclic amide [3]. These antibiotics including penicillins (Fig.1) such as (ampicillin, amoxicillin) and cephalosporins such as cephalexin, are some of the oldest antibiotics used to treat many infections. because of their potency, broad-spectrum of activity, low incidence of adverse reaction and the availability of derivatives active against strain resistant to early compound. Yet  $\beta$ -Lactams are unable to act against several types of intracellular bacteria, mostly because they do not accumulate in the host cell [4-6]. There are important points to get intracellular accumulation of  $\beta$ -Lactam:-

The esterification of carboxylate function

The presence of a protonable amino group in the antibiotic



**Figure 1:** Penicilline and cephalosporin structure

## 2. EXPERIMENTAL

Materials cephalexin was provided from Sammura Company, and all other chemicals were purchased from Merck, and polyvinylpyrrolidinone was obtained from Fluka. All available chemical reagents were used without further purification. FTIR spectra were taken on a Shimadzu spectrophotometer recorder over the range 500-4000 $\text{cm}^{-1}$ . Ultraviolet spectra was recorded using Shimadzu UV-VIS recorder. Differential Scanning Calorimeter (DSC) study was carried out on a Shimadzu.60 instrument (Japan) at a heating rate of 10 $\text{C}^{\circ}$  min $^{-1}$ , under air (normal), not vacuum. temperature range from -140 $\text{C}^{\circ}$  temperature up to 600 $\text{C}^{\circ}$ , The detector type K for the furnace temperature as shown in Fig.(1). C.H.N analysis were determined by analyzer type 1106 Carlo Erba.

### Modification of Polyvinylpyrrolidinon PVP with cephalexine [5,6]

A mixture of (5g., 0.045 mole) of PVP and 10:1 Dioxane: DMF were placed in a round bottom flask equipped with a reflux condenser and a magnetic stirrer. Then (1.621g., 0.045 mole) of dissolved cephalexine was added gradually, refluxed for 1hour, then left the mixture about 10 hours. The colorless viscous polymer was reprecipitate from 50ml of ethanol, the pure polymer was obtained 85% conversion.

### Controlled Released study [7-10]

A 100 mg of modified cephalexine drug polymer was kept in a cylinder containing 50:50ml of buffer:dioxane and in a water bath at 30 $\text{C}^{\circ}$  without stirring. A sample from the release medium was periodically withdrawn and analyzed by UV. at 300nm to determine the amount of the released cephalexine. A calibration curve was constructed with a software built in the computerized UV. Spectrophotometer, the amount 0.1 mg of the released cephalexine was determined directly from the software for many days, using the calibration curve in different pH values at 37 $\text{C}^{\circ}$  as shown in Fig.(4).

### Swelling studies

Swelling Percentage of prepared polymer was studied which equals to 8% in acetone and 10% in hexane as shown in Fig.(5).

Swelling% was calculated according to

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100$$

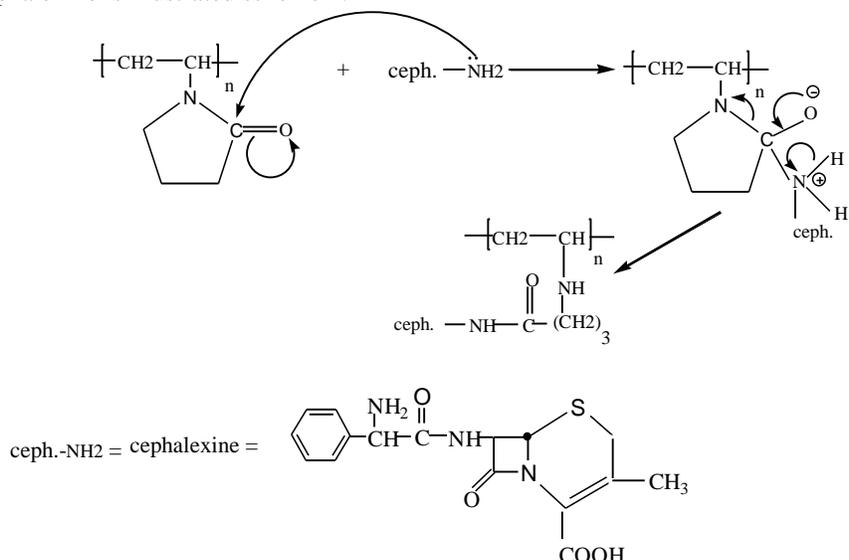
Where  $m_0$  is the weight of a dry drug polymer

m1 is the swallowed polymer in non solvent

The softening point of the drug polymer was 143.4-150.3 °C which measured by using Differential Scanning Calorimeter (DSC.60) Shimadza.

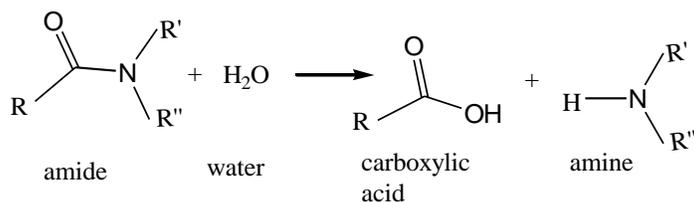
### 3. RESULTS & DISCUSSION

Poly(N-vinyl-2-pyrrolidinone) is a white hygroscopic powder, forming hard clear films. Physical properties are determined on films or powder. The polymer strongly interacts through dipole-dipole attraction. The ring opening reaction of PVP with -NH<sub>2</sub> cephalaxine is illustrated scheme 1.

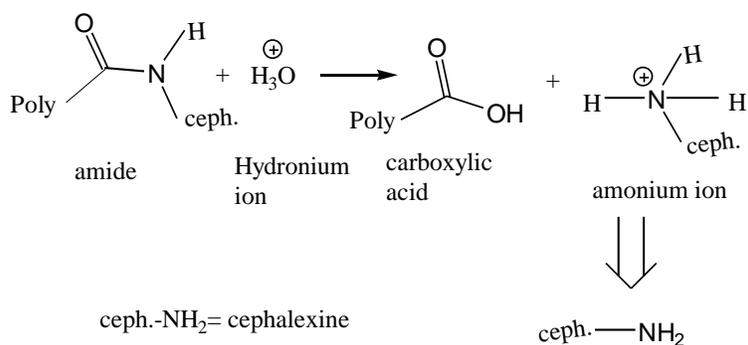


**Scheme 1:** Mechanism of ring opening reaction of PVP with -NH<sub>2</sub> cephalaxine

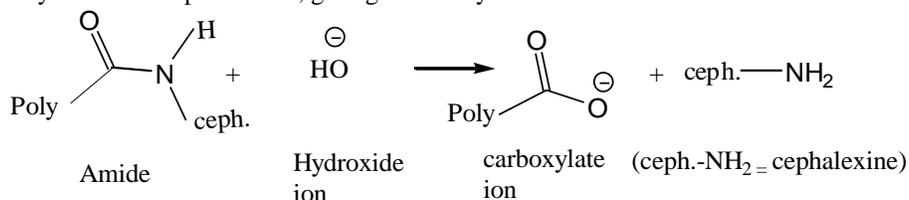
Due to the presence of -NH<sub>2</sub> group which is strong nucleophilic attach, the ring opining of pyrrolidinone produced prodrug polymer. The polvinylpyrrolidinon connected with amide cephalaxine moiety affords both protection and specific transport properties with longer acting release with higher reactivity in suitable site and this type of drug polymer which hydrolysis in fabrications conditions to delivery of agents, for therapeutic against diseases state. And sustained rate, targeted delivery of drugs and to minimize toxicity and enhanced selectivity. The structural characterization was done by FTIR spectrum Fig.(3) showed peaks at 3225 cm<sup>-1</sup> assigned to -NH- and at 3450cm<sup>-1</sup> assigned to characteristic absorption of carboxylic acid for cephalaxine and the absoption appeared at 1633cm<sup>-1</sup> and 1666cm<sup>-1</sup> assigned to C=O stretching of amide, and 3080cm<sup>-1</sup> was attributed to C-H stretching of aromatic ring, and peak at 2960cm<sup>-1</sup> assigned to aliphatic C-H stretching ;on the other hand, the FTIR showed peaks at 1580cm<sup>-1</sup> and 1600 cm<sup>-1</sup> due to C=C stretching of the aromatic ring of cephalaxine, the FTIR of drug polymer. The physical properties of prepared cephalaxine polymer were studied such as intrinsic viscosity which was measured at 30 °C with Ostwald viscometer by using dioxane as a solvent. ([η]<sub>in</sub>)= 0.9dl/g). Fig.(2) shows the effects of pH values on the rate of controlled release and profiles of mole fraction of cephalaxine ratio to total moles present in the sample versus time at pH values 4 and 10 at 37 °C. The only nucleophilic acyl substitution reaction that amides is hydrolysis, Amides are fairly stable in water, but the amide bond is cleaved on the heating in the prescience of strong acid or bases, Norminally this cleavage produces an amine and carboxylic acid.



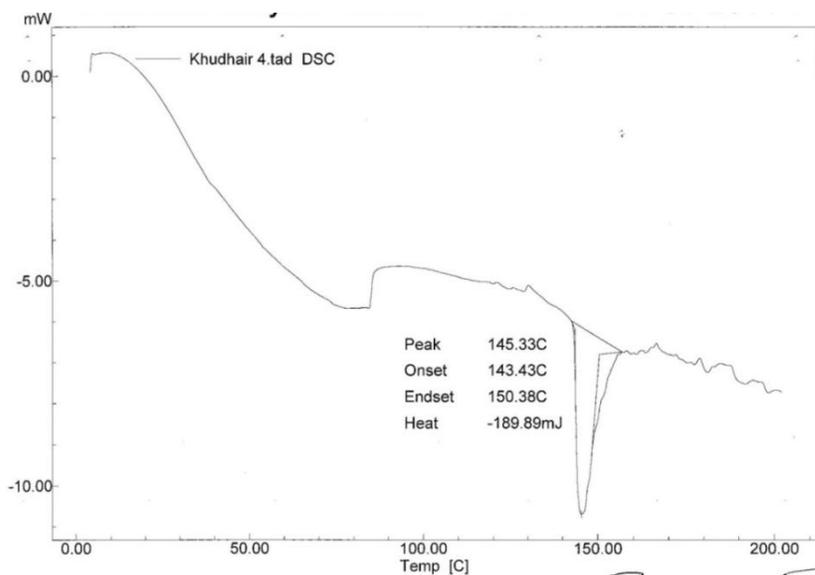
The release of the drug at suitable condition gradually with outside effect, this hydrolysis of amide group which shown in the following mechanism [7,8]. In acid, however, the amine is protonated giving an ammonium ion :-



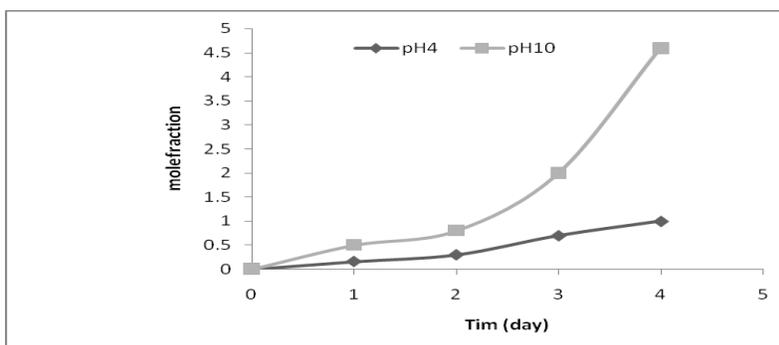
In base the carboxylic acid is deprotonated, giving a carboxylate ion :-



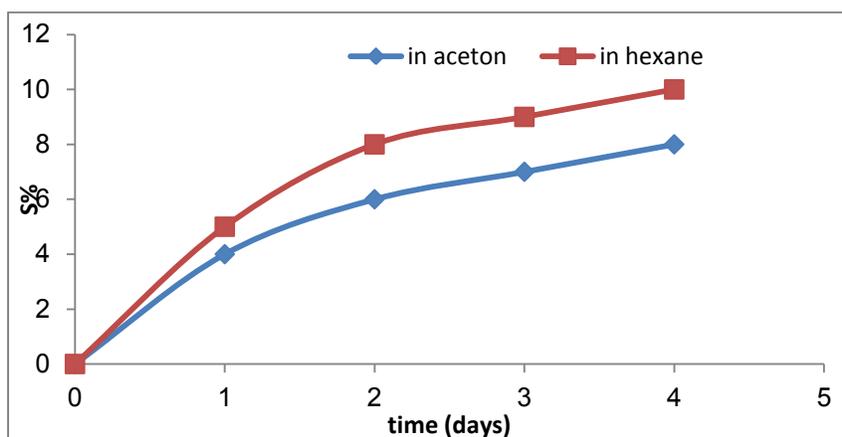
The purpose of this research was to synthesize polymer based smart bioactive cephalaxine prodrug polymer and one of the main goal in this work is investigation of efficient drug carrier.



**Figure 2:** Thermal Analysis (DSC) Result of polyvinylpyrrolidinone with cephalaxine



**Figure 3:** Controlled release drug polymer at 37 °C in different pH values



**Figure 4:** Swelling % of prepared drug polymer

#### 4. CONCLUSION

The effect of pH values on drug release at 37 °C as illustrated in Fig (2) .The hydrolysis rate of this amide bond acts as base > acid. The result indicated higher hydrolysis in basic medium [9-11] .

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors grateful to Babylon University for them help with greatly valued.

#### 6. REFERENCES

- [1] K. Leong (Biodegradable polymers as drug delivery systems). In : Tarcha, PJ, editors .J. Polymers for Controlled Drug Delivery. CRC Press : Boca Raton; 128 (1991).
- [2] J. Heller Fundamentals of Polymer Science. In: Robinson JR, Lee VHL, editors. Controlled Drug Delivery: Fundamentals and Applications. 2nd ed. Marcel Dekker: New York; 164 (1987).
- [3] B. Alzung, "Basic and Clinical Pharmacology", 2ed. Megraw-hill compony, (2001)754.
- [4] P. Tulken, Eur.J.Clin.Micro.Infect. Dis. 5 (1991)100-106.
- [5] D. Nix, Goodwin S. D., Peloquin. C. A., and D. L. Rotella, J. Antimicrobial Agen. Chem., 35 (1991) 47-52.
- [6] M. Carlier, B. Scorenearux, A. Zenebergh, J. Desnottes. Tulkens, J. Antimicrobial Chemo, 1 (26) (1990) 27-39.
- [7] M. A. Firyal, N. M Abbas, G. K. Khudheyer, (Modification of Poly VinylPyrrolidinone with Amoxilline to Drug Polymer).fifth Scientific Conference-College of Science-University of Babylon., 2 (2010) 224-229.
- [8] A. Carey, Organic Chemistry. 4th ed., (2007) (804-805).
- [9] Y. Wang. H. Zhang. G. Zhang, Q. Zhou, Studies of the interaction between paraquat and bovine hemoglobin) Int. J. Biol. Macromol 41(3) (2007) 243-250.
- [10] Y. Wang, H. Zhang, G. Zhang, Z. Liu, ,(Fluorescence Spectroscopic investigation of the interaction between benzidine and bovine hemoglobin) J. Mol. Struct 886C1(3) (2007) 77-84.
- [11] L. Chen, L. Tianqing, (Interaction behaviors between chitosan and hemoglobin) Int. J. Biol. Macromol 42(5) (2008) 441-446.

## فتح حلقة البولي فاينيل بايروليدينون بواسطة السيفالكسين

فريال محمد علي<sup>1</sup>, عباس نور محمد الشريفي<sup>2</sup>, خضير جواد كاظم<sup>3</sup>, قتادة عبود احمد<sup>4</sup>

<sup>1</sup> قسم الكيمياء – كلية العلوم- الجامعة المستنصرية – بغدا د- العراق

<sup>2</sup> قسم الكيمياء – كلية العلوم- جامعة بابل- بابل - العراق

<sup>3</sup> وزارة الموارد المائية – بغداد - العراق

### الخلاصة:

حضر في هذا البحث البوليمر الدوائي من تفاعل البولي فاينيل بايروليدينون مع السيفالكسين كمضاد حيوي من نوع البيتا لاكتام في مذيب الدايبوكسان والداي مثيل فورمايد بنسبة 1:10 فكان الناتج 85% . درست الصفات الفيزيائية واللزوجة الجوهرية للبوليمر والتي تساوي 0.9dl/g. شخص البوليمر الدوائي الناتج بواسطة الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية, وقيست نسبة الانتفاخ المنوي في اللامذيبات . واجري التحليل الدقيق للعناصر وتم اجراء التحليل الحراري DSC . ودرست سرع التحرر الدوائي من البوليمر المحضر في دوال حامضية مختلفة بدرجة 37 °C لمدة اربعة ايام . درجة التلين للبوليمر تساوي 143.4-150.3 °C والطاقة المصروفة لقياس درجة التلين هي 189.89 mJ.

الكلمات المفتاحية: | فتح حلقة البنزين | بولي فاينيل بايروليدينون | سيفالكسين |



## Preparation of Mullite From Iraqi Bauxitic and Flint Clays

Abdul Wahab Ar. Al-Ajeel, Mayada S. Joudi

*Iraqi Corporation of Geological Survey, Ministry of Industrial & Minerals, Baghdad, Iraq*

### ABSTRACT

Investigation was carried out to prepare mullite using locally available clays (flint and bauxitic clays) from Western Desert of Iraq. Pressed powdered samples were prepared from mixing each material with different amounts (5, 10 and 20 wt%) of alumina materials (gibbsite, alumina anhydride and  $\alpha$ -alumina), as well as, a mixture of flint and bauxitic clays of different proportions (50:50, 60:40 and 70:30 by weight) were sintered at elevated temperature. Initially, the phases formation of raw bauxitic clay samples and flint clay samples sintered at 1500 and 1600 °C for 1 and 2 hr soaking time were studied. These sintering conditions, however, were also used for the treatment of the bauxitic and flint clay samples with alumina containing materials. Subsequently the mullitization of the materials was characterized by X-ray diffraction. It was indicated that all raw bauxitic clay samples as well as its mixing with 5% of (gibbsite, alumina anhydride and  $\alpha$ -alumina) were completely transformed to mullite at 1600 °C for the two (1, 2)hr holding time tested. The XRD result showed that the formed mullite is of a well crystalline phase. Firing of raw flint clay at 1500- 1600 °C resulted with mullite associated with a well-defined crystalline cristoballite peaks and amorphous phase. Furthermore the XRD pattern showed that a full conversion to mullite was also achieved from flint- bauxitic clays mixtures (50:50, 60:40 and 70:30 by weight) when fired at 1600 °C for 1 or 2hr soaking time. However, by careful control of the production conditions, sintering temperature and time extent, a synthetic mullite can be obtained by using a mixture of powdered raw flint and bauxitic clays or even bauxitic clay only.

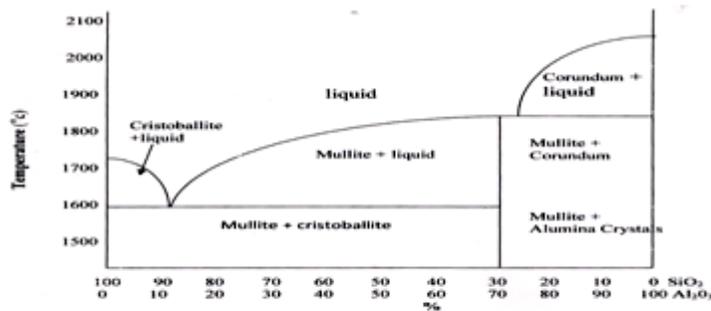
**KEYWORDS:** | Bauxitic clay | Flint clay | Gibbsite | Refractories | Mullite |

© 2014 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

### 1. INTRODUCTION

Mullite is an alumina – silica material ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) that is used extensively in the ceramic and refractory industries. It is the most thermodynamically stable compound in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  system with a stoichiometric ratio 3:2  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (composing (72) wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (28) wt%  $\text{SiO}_2$ ). The  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  phase diagram for mullite formula is shown in figure(1.1). However, due to its high temperature stability as well as excellent electrical insulating ability makes mullite potentially useful in application ranging from refractories to electronic substance [2,3]. Some remarkable properties of mullite are low thermal expansion, low thermal conductivity, excellent creep resistance, low dielectric constant, high temperature strength and good chemical stability [4-6]. Natural mullite is rarely occur in nature, therefore it is usually synthesized rather than mined extensive effort have been made to synthesize mullite from various alumina-silica materials or from ore minerals that contain  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  in their composition like kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), and pyrophyllite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), and also the ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) polymorphs silliminite and andalusite. Admixtures of boehmite, dispoire both with the composition  $\text{AlO}(\text{OH})$ , and gibbsite [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ] and of refractory – grade bauxite with silica have also been used [7-15]. However, using kaolinite as starting material is highly preferred because of its worldwide occurrence and cheap availability. Kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), is an alumina silicate based material, and is widely used in ceramic industries for ages ago. As the amount of silica in kaolinite is much higher than that of mullite, addition of alumina material is required to accommodate the silica. Preparation of mullite can be performed then, by heating kolinite with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [11,12,15]. The mechanism, however of mullite formation depends upon the method of combining the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  containing reactants. It is also related to the temperature (mullitisation temperature) at which the reaction occur (leads to the formation of mullite) and the holding time at that temperature [5]. It have been reported that, the mullitisation temperature can be differ by up to several hundred degree Celsius depending on the synthesis method and material used [3]. It is well known that, the thermal decomposition of kaolinite above (980)°C forms a mixture of primary mullite, glassy phase

and silica (cristoballite). The cristoballite may also transform to a glassy phase as kaolinite is further heated above 1500°C [12]. The presence of a large amount of glassy phase is detrimental to the mechanical properties of mullite prepared from kaolinite only. The amount of the SiO<sub>2</sub> in the glassy phase can be countered and consumed by the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which react to form secondary mullite. However, commercially available mullite always contains significant amount of impurities such as silica, iron oxide, and titania (TiO<sub>2</sub>), these impurities influence the physical, electrical, and chemical properties of mullite, which in turn affect the ceramic compositions of which mullite be embodied in. the amount of alumina in excess of the stoichiometric ratio did not react and remained as crystalline alpha alumina [16]. The aim of this study is to evaluate the use of domestic raw materials (flint and bauxitic clays) for the preparation of mullite by high temperature interaction (sintering) with alumina materials such as gibbsite Al(OH)<sub>3</sub>, anhydrous alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The flint and bauxitic clays deposit is located in the Western Desert about 240Km to the west of Al-Ramady city and about 60Km to the north west of Kilo 160. A process for manufacturing mullite refractory grain from bauxite ore was proposed by Bakker and Park [9]. The process comprising subjecting minute particles of finely ground ore to a high pressure and calcining the product at relatively moderate temperatures for a short period. The mullite obtained has a high density and low porosity. Chen *et al.*, [12] demonstrated that mullite can be prepared by reaction sintering of kaolinite and alumina. The phases and microstructure studies of the prepared specimen, as well as their mechanical properties, indicated that primary mullite is formed at (1200) °C and the alumina is inert at this temperature. Above (1300)°C the alumina starts to reacts with silica in the glassy phase to form secondary mullite. However, the strength of the mullite specimens were low, and toughness increases with increase of alumina content. Viswabaskaran *et al.*, [5] studied the mullitization behavior of three Indian calcined clays with three different alumina sources (reactive alumina, gibbsite and bohemite ) at 1600°C for 3 hr sintering time. They found that, among the three clays and alumina sources, Neyveli calcined clay and fine alumina form better mullite crystals with good physical properties. Also they found that the mullite prepared from using bohemite exhibit good mullite microstructure due to its purity, fine particle size and homogeneous mixing with the clay. However, the high water loss in bohemite creates surface cracks resulting in poor strength. Namirani and Kalantar [17] investigated the mullitization of kyanite 3( Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SiO<sub>2</sub>) concentrate at different conditions of heat treatment ( 1400-1600°C) and time (0.5–3.5) hr and particle size (38–300) micron. Based on the results of microstructure and phases evaluation by SEM and XRD, they indicated that the total transformation of kyanite to mullite occurs at temperature of (1500 – 1550) °C during (2 – 2.5)hrs. They claimed that the mullitization and densification were improved by increasing the soaking time from 1 to 3 hrs and decreasing the particle size of the raw materials from 300 to 38 micron. Lenka [15] studied the effect of calcinations temperature (600, 1000 and 1400 °C) of kaolinite on the mullitization behavior of calcined kaolinite–alumina mixture. They indicated that the mullitization is significantly improved with calcinations temperature. It was found that the mullite formed from mixture of alumina and kaolinite calcined at higher temperature posses superior properties compared with other mixes. Also it was indicated that, mullite prepared from uncalcined kaolinite – alumina mixture showed poor mechanical properties.

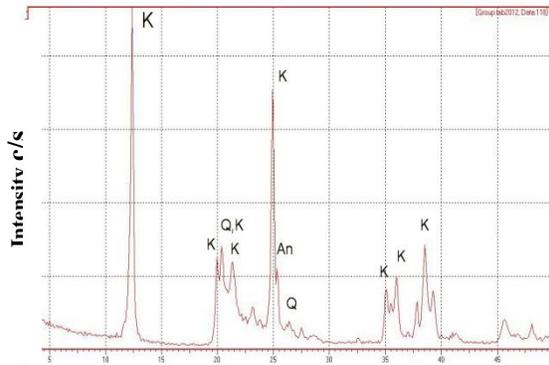
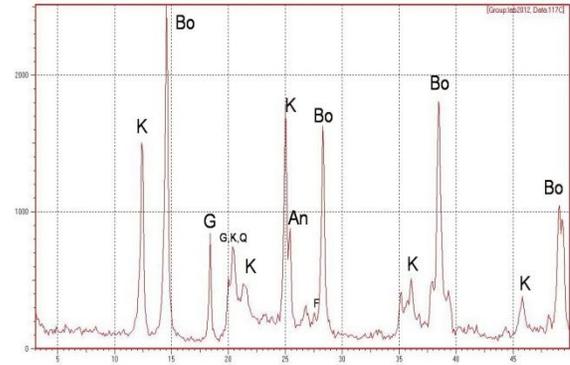
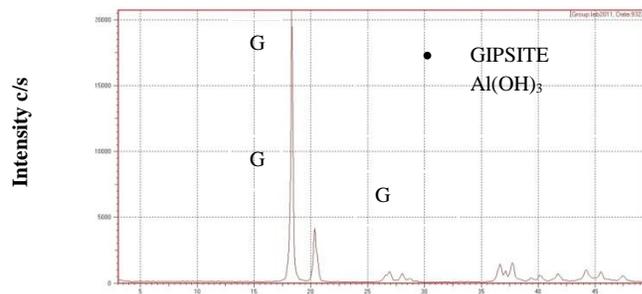
Fig 1.1: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> phase diagram

## 2. EXPERIMENTAL

The starting materials used in this investigation are kaolinitic flint clay, and bauxitic clay brought from the deposit by the Production Department / GEOSURVE. Technical grade aluminum hydroxide in the form of gibbsite (Al(OH)<sub>3</sub>) was supplied by the State Company Refractory's Industry. The chemical and mineralogical composition of the starting materials were determined by X-ray fluorescence type (Shimadzu 1800) and X-ray diffraction type (Shimadzu 7000). The chemical analysis results are given in table (2.1) and the XRD pattern are shown in figures (2.1, 2.2, 2.3).

**Table 2.1:** Chemical and mineralogical composition of starting material

Material	SiO <sub>2</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	CaO %	MgO %	SO <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	L.O.I %	TOT. %
Bauxitic Clay	22.40	1.47	54.94	2.59	1.69	0.06	0.62	0.03	0.06	16.09	99.95
Flint Clay	45.06	0.65	37.76	2.13	0.15	0.10	<0.07		0.01	13.47	99.33
Al(OH) <sub>3</sub>		0.01	65.04		<0.02	<0.001		0.10	0.01	33.59	98.75
Mineralogical composition (qualitative)											
Bauxitic Clay	Boehmite, Kaolinite, Gibbsite, Quartz, Anatase, and Calcite										
Flint Clay	Kaolinite, Quartz, and Anatase										
Al(OH) <sub>3</sub>	Gibbsite										

**Figure 2.2:** XRD Pattern of: Flint Clay**Figure 2.1:** XRD Pattern of Bauxitic Clay**Figure 2.3:** XRD Pattern of Aluminium Hydroxide (Gibbsite)  
(K:Kaolinite, Q:Quartz, An:Anatase, Bo:Bohemite, G:Gibbsite)

The flint and bauxitic clays samples were individually crushed in a laboratory Jaw crusher to a particle size of less than 1 mm, then ground by a ball mill to pass (45) micron ASTM sieve. Samples from the gibbsite were used to prepare anhydrous alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by heat treatments for 1 hr at 1000°C and 1300°C respectively. The products were ground to pass (45) micron ASTM sieve and specimen was taken for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determination. The result obtained showed that the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of the produced materials is of 99.8%. Figures (2.4, 2.5) shows the XRD patterns of the produced alumina phases. The mixtures of preparation of bauxitic and flint clays with different alumina sources for the preparation of mullite are listed below:-

- Bauxitic clay alone = B
- Flint clay alone = F

- Bauxitic clay + Gibbsite = B.G
- Bauxitic clay+Anhydrous Alu.= B.AA
- Bauxitic clay +  $\alpha$  Alumina = B. $\alpha$ A
- Flint clay + Bauxitic clay =FB

Each mixture was then pressed into (3×34) mm disc shape specimen at (750) Kg/cm<sup>2</sup>, and then sintered at a pre determined temperature in an electric high temperature laboratory furnace at atmospheric pressure. The heating rate to the desired temperature was of (10)°C/min. Discs of only bauxitic and flint clays were also prepared to characterize their phases formation during high temperature treatments.

The sintering of the pressed specimens (discs) was performed as follow:

#### A-Bauxitic clay

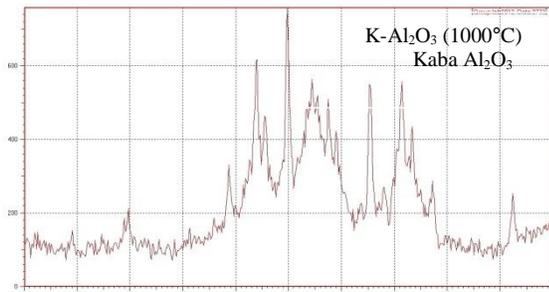
-Specimens made of bauxitic clay only (B) were sintered at temperatures of 1500 and 1600 °C and soaked for 1 and 2 hr.

-Specimens of bauxitic clay and different alumina sources (B.G, B.AA and B.  $\alpha$ A) (5, 10, 20) respectively, were fired at 1500 and 1600 °C for 1 and 2 hr holding time.

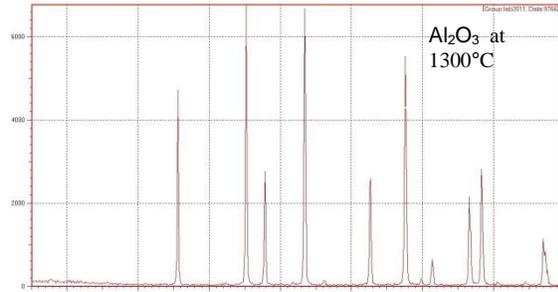
#### B- Flint clay

-Specimens made of flint clay only (F) were sintered at temperatures of 1500 and 1600°C and soaked for 1 and 2 hr.

C-Specimens made of flint clay +bauxitic clay (50:50, 60:40, 70:30) respectively, were sintered at 1600 °C for 1 and 2 hr holding time. However, the phases formed after heat treatments of the samples were identified by X-ray diffraction (XRD).



**Figure 2.4:** XRD Patten of gibbsite fired at 1000 °C (Anhydrous Alumina)



**Figure 2.5:** XRD pattern of gibbsite fired at 1300°C ( $\alpha$ - Alumina)

### 3. RESULTS & DISCUSSION

#### Characterization of starting materials

The results of chemical and qualitative mineralogical analysis of bauxitic clay, flint clay and aluminum hydroxide used in this investigation are given in table (2.1), and the corresponding XRD patterns are shown in figures (2.1, 2.2, 2.3). The chemical analysis results shows that the bauxitic clay contain an appreciable amount of silica (about 22.4% SiO<sub>2</sub>) and rather moderate amount of alumina (54.94% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The XRD results indicated that bohemite and kaolinite are the main minerals present associated with minor amounts of gibbsite, anatase, quartz and calcite. The presence of kaolinite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) and quartz (SiO<sub>2</sub>) reflects the present of the high amount of silica in bauxitic clay. The chemical analysis results of the flint clay (table 2.1) indicated that the ratio (1.19) of silica to alumina is significantly close to that (1.18) of pure kaolinite, and the minerals identified by XRD corroborate the results of the chemical composition as shown clearly in figure (2.2). The aluminum hydroxide which is used as a source of alumina is almost pure material (table 2.1) and it is in a form of gibbsite. On heating at 1000°C and 1300°C it converted to anhydrous alumina (k-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) which is a transition alumina usually formed from gibbsite when fired at 780°C- 1050°C temperature range [9,11], and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectively as shown in figures (2.4, 2.5). Consequence to this heating process which expelled of all the water of crystallization from (Al(OH)<sub>3</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O), the alumina content of the produced materials was increased to about 99.82%.

#### Effect of heating temperature on phase formation from raw bauxitic and flint clays.

Figure (3.1) shows the XRD spectra of the pressed bauxitic clay samples heated at 1500, 1600°C range for 1 and 2 hr soaking time. Looking at these figures, it can be noted that the pattern of the samples heated at 1500°C and 1600°C are almost resample to each. The phases identified at the temperatures 1500°C and 1600°C for the same period, the cristoballite and feldspar were vanished, the rutile peak was reduced and a predominant mullite phase was formed. The sharpness of the mullite, however, was indicating a very well crystalline mullite formation.



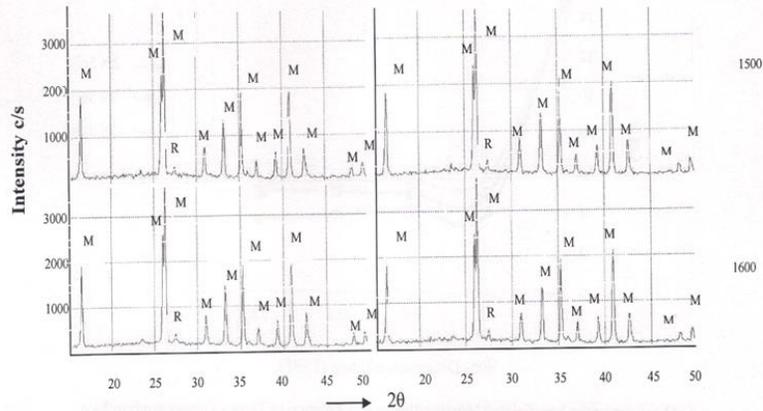


Figure 3.1: XRD Pattern of bauxitic clay samples heated at 1500, 1600°C for 1 hr and 2hr soaking time

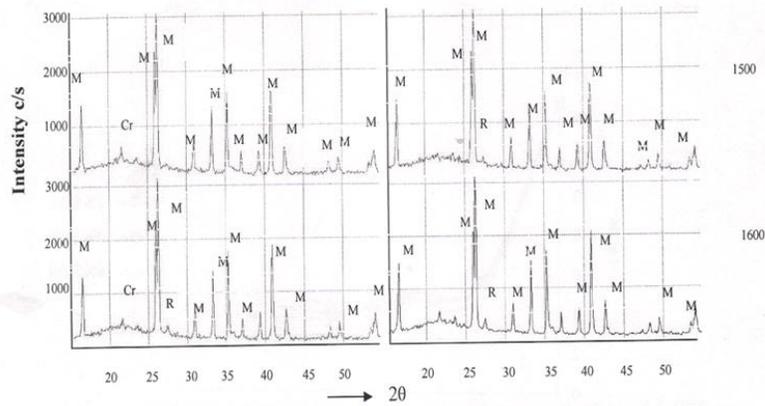


Figure 3.2: XRD Pattern of flint clay samples heated at 1500, 1600°C for 1 and 2 hr soaking time

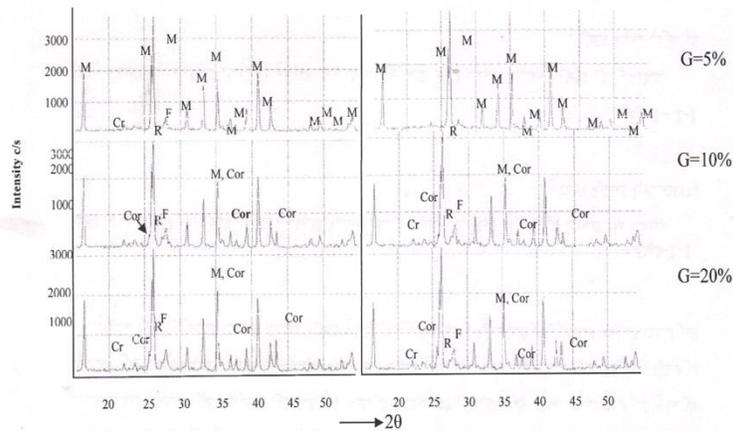


Figure 3.3: XRD Pattern of Bauxitic clay - Gibbsite samples (B.G) heated at 1500°C for 1 and 2hrs

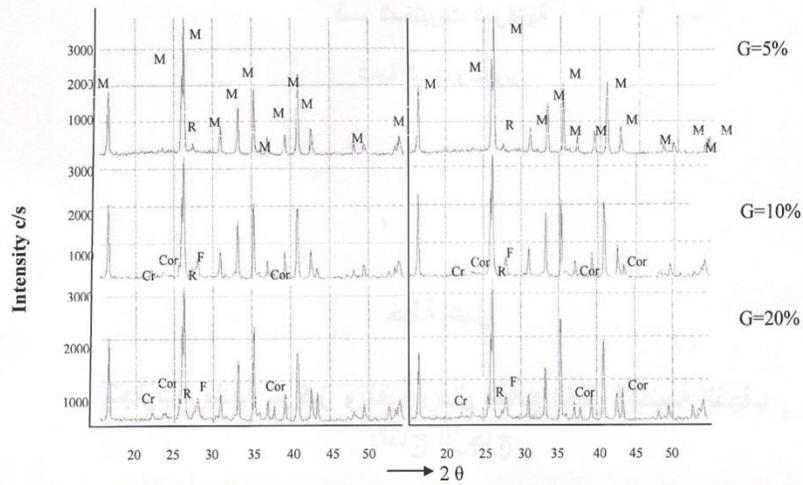


Figure 3.4: XRD Pattern of Bauxitic clay – Gibbsite samples (B.G) heated at 1600°C for 1hr and 2h

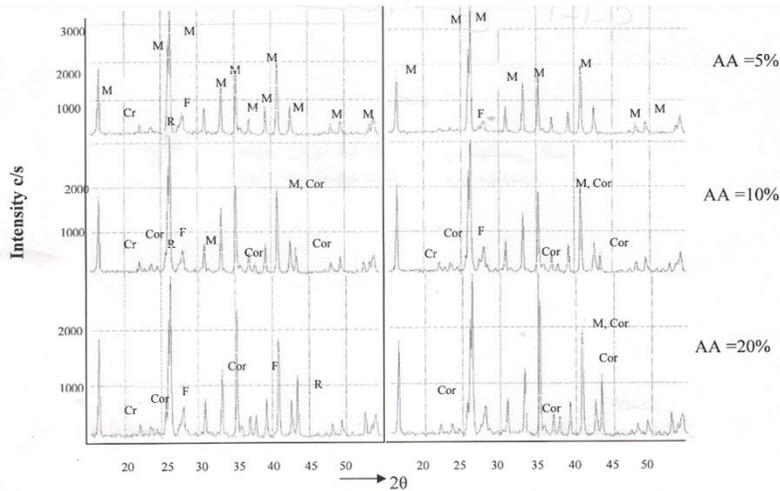


Figure 3.5: XRD Pattern of Bauxitic clay – alumina anhydride (B.AA) heated at 1500°C for 1hr and 2hr

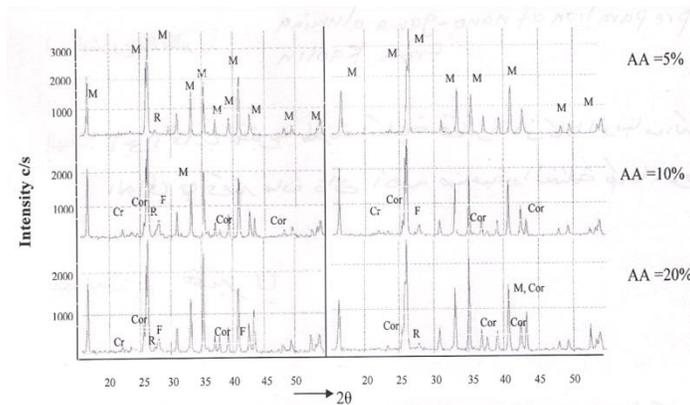
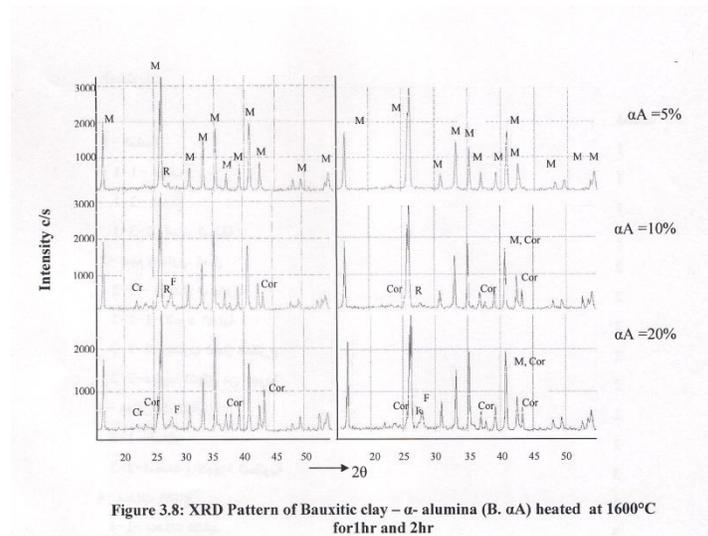
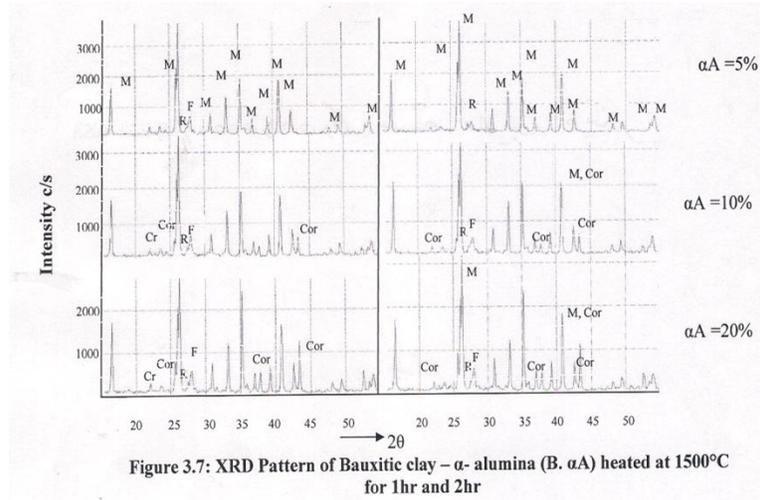


Figure 3.6 : XRD Pattern of Bauxitic clay – alumina anhydride (B.AA) heated at 1600°C for 1hr and 2hr



### Flint – Bauxitic clays Mixture

In these series of experiments the pressed samples were made of (50:50, 60:40, 70:30) unit weight of flint clay : bauxitic clay. The XRD results from these samples fired at 1600°C for 1 and 2hr soaking time are shown in figure (3.9). It is obvious from these figures that neither cristoballite nor corundum was observed and abundant well crystalline mullite was formed. It appears that the alumina and noncrystalline silica formed from both materials are consumed rapidly to accompany the formation of mullite. However, based on the height of mullite peaks, the quantity of the mullite phase developed from all samples. According to these results, it is inferred that the flint – bauxitic clays mixtures resulted in a much better mullite than using these materials with alumina materials addition (gibbsite, alumina anhydride, and  $\alpha$ -alumina). This can be attributed to the following, i- the kaolinite and bohmite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (present in the flint and bauxitic clays) giving amorphous gamma alumina upon thermal decomposition [9, 21], ii- the gamma alumina, however, is considered the most reactive form of alumina and is therefore, iii- the gamma alumina react more quickly with cristoballite (formed from kaolinite and quartz) to form mullite. This should explain the disappearance of

the glassy phase or crystoballite from all sample made from flint and bauxite clays. Therefore it is suggested to use the local raw materials (flint and bauxitic clays) for the preparation of mullite for both economical and better product.

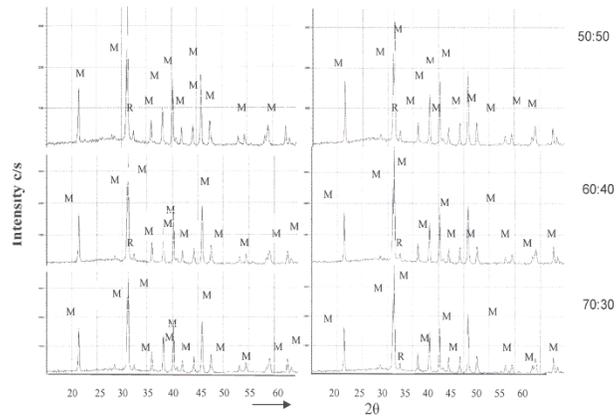


Figure 3.9: XRD Pattern of Flint clay + Bauxite (FB) heated at 1600°C for 1hr and 2hr

#### 4. CONCLUSION

According to the XRD results emerged from the sintering experiments which were under taken to synthesize mullite from local raw materials (flint and bauxitic clays) and the effect of some alumina additives thereupon, the following conclusion can be made; -Formation of crystalline mullite is directly proportional to the sintering temperature (i.e the higher the temperature the more crystalline mullite is formed). -A complete transformation to well crystalline mullite can be obtained by sintering at 1600°C for 2hr of any of the materials, a- bauxitic clay, b- bauxitic clay with 5wt% gibbsite, alumina anhydride or  $\alpha$ -alumina mixture. -Use the local raw materials (flint and bauxitic clays) for the preparation of mullite (60:40) % wt. for both economical and better product when sintered at 1600°C for 2hr.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank Geosurv- Iraq for financial support of the research. Special thanks go to Sammar and Ammar from the central laboratories of Geosurv- Iraq for conducting the XRD analysis, Also thank goes to Doaa, too from the Research and Department Section of Geosurv- Iraq for her experimental assistant.

#### 6. REFERENCES

- [1] F. Klug, S. Prochazka, and R. Doromus, "The silica alumina phase diagram", *J. Am. Ceramic Soc.*, 70 (1987). 758-791.
- [2] V. Viswabaskaran, F. Gnanam, and M. Balasubramanian, "Mullite from clay- reactive alumina for insulating substrate application", 25 (2004) 29-35.
- [3] A. Juliona, "Mullite ceramics: Its properties, structure, and Synthesis", *Journal – Teknik Mesin*, 7 (2005)1-10.
- [4] C. Chen, and W. Tuan, "The processing of kaolin powder compact", *Ceramic international*, 27 (2001) 795-800.
- [5] V. Viswabaskaran, F. Gnanam, M. Balasubramanian, "Mullitisation behavior of calcined clay- alumina mixtures", *Ceramics International*, 29 (2003) 561-571.
- [6] S. Agathopoulos, H. Fernandes, D. Tulyaganov, and J. Ferreira, "Preparation of mullite whiskers from kaolinite using CuSO<sub>4</sub> as fluxing agent", *Material science forum*, vols. 455 (2004) 818- 821.
- [7] H. Schneider, U. Seifert-Kraus, and A. Majdic, "Microchemistry of Refractory –Grade Bauxites", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 61 (1982) 741-745.
- [8] H. Schneinder, J. Wang, and A. Majdic, "Firing of Refractory-Grade Chinese Bauxites under Oxidising and Reducing Atmospheres", *Ceramic Forum International /Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 64 (1987) 28-31.
- [9] W. Bakker, and S. Park, "Manufacture of mullite refractory grain and product", *Us Pat. No. 3,642,505*, (1972).
- [10] H. Rezaie, W. Rainforth, W. Lee, "Mullite evaluation in ceramics derived from kaolinite, kaolinite with added  $\alpha$ -alumina and sol-gel precursors". *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 96 (1977) 181-187.

- [11] J. Temuujin, K. Mackenzi, M. Schemuker, H. Schnide, J. Mc-Manus, and S. Imperies, "Phase evaluation in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates(gibbsite and boehmite) ", J. Eur. ceram. Soc., 20 (2000) 413-421.
- [12] C. Chen, G. Lan, W. Tuan, "Preparation of mullite by the reaction sintering of Kaolinite and alumina", Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 2519-2525.
- [13] H. Kleebe, F. Siegelin, T. Straubinger, and G. Ziegler, "Conversion of  $Al_2O_3 - SiO_2$  Powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or meta stable phase diagram", Journal of European Ceramic Society, 21 (2001) 2521-2533.
- [14] T. Martisius, and R. Giraitis, "Influence of copper oxide on mullite formation from kaolinite", Journal of mater.chem. 13 (2002) 121- 124.
- [15] A. Lenka, "Effect of calcination temperature on kaolinite for mullitisation of kaolinite and alumina mixture", A Thesis for the degree of Bachelor of Technology, Department of Ceramic Engineering National Institute of Technology, Rourkela, Orissa.,4 (2012) 1-37.
- [16] C. Eggerding, F. Gonzales, and J. Niklewski, "Process for forming mullite", U S Patent No. 4,272,500, (1981).
- [17] A. Namiranian, and M. Kalantar, "Mullite synthesis and formation from kyanite concentrates in different conditions of heat treatment and particle size", Iranian Journal of Material Science Engineering, 8 (2011) 29-36.
- [18] F. Emerson, and W. Clair, "Kinetics of the anatase/ rutile transformation, catalyzed by ferric oxide and reduction condition", American Mineralogist, 57 (1962) 10-23.
- [19] R. Grim, "Clay Mineralogy", Mc Grow Hill Book Company, 2nd edit., (1968) 569.
- [20] H. Murray, "Applied clay mineralogy /occurrences, processing and application of kaolins, bentonite, palygorskite, sepiolite and common clays". ELSEVIER, 1st addition, 189 (2007).
- [21] N. Raut, p. Biswas, T. Bhattacharya, and, K. Das, "Effect of bauxite addition on densification and mullitization behavior of west Bengal clay", Indian Academy of Sciences, 31(7) (2008).

## تحضير معدن المولايت من الاطيان البؤوكسائيتية والفلنت العراقية

عبد الوهاب عبد الرزاق محمد، ميادة صبحي جودي

هيئة المسح الجيولوجي العراقية -وزارة الصناعة والمعادن- بغداد- العراق

### الخلاصة:

لقد جرى البحث حول إمكانية تحضير المولايت باستخدام الأطيان المتوفرة محلياً المتمثلة بأطيان الفلنت والطين البؤوكسائيتي من الصحراء الغربية في العراق حيث تم تحضير عينات مكبوسة من مزيج لكل من هذه المواد مع كمية (5،10،20)% وزناً من مواد حاملة للألومينا مثل هيدروكسيد الألمنيوم أو الجبسائيت (جيسائيت ، الومينا جافة وألومينا) بالإضافة إلى عينات من مزيج الفلنت والطين البؤوكسائيتي بنسب (  $\frac{50}{50}$  ،  $\frac{60}{40}$  ،  $\frac{70}{30}$  ) وزناً وتم تلييد هذه العينات في درجات حرارية عالية. إبتداءً تم دراسة الاطوار المتكونة من استخدام الطين البؤوكسائيتي وأطيان الفلنت بعد تلييدها كل على حده بدرجة حرارة 1500 ، 1600م لمدة ساعة واحدة وقد استخدمت ظروف التلييد هذه أيضاً لمعاملة مزيج الأطيان البؤوكسائيتية وأطيان الفلنت مع المواد الحاملة للألومينا المشار إليها أعلاه. وتم تحديد تكوين المولايت من هذه المواد باستخدام الأشعة السينية الحائدة. لقد تبين إن جميع عينات الأطيان البؤوكسائيتية والتي تم مزيجها مع (5%) وزناً من (الجبسائيت، الومينا جافة أو ألومينا) قد تحولت كلياً إلى المولايت عند معاملتها بدرجة 1600م وبزمن استبقاء يتراوح ما بين ساعة إلى ساعتين . فحوصات الأشعة السينية بينت إن تكون المولايت هو في حالة بلورية جيدة في حين إن حرق أطيان الفلنت بدرجة حرارة ( 1500 \_ 1600 ) م قد أدى إلى تكون مولايت مرتبط بشكل واضح مع مادة الكرسوبلايت مع وجود طور غير متبلور، كما بينت فحوصات الأشعة السينية بأن هناك تحول كامل إلى المولايت لعينات مزيج الفلنت والبؤوكسائيت الطيني بنسب (  $\frac{50}{50}$  ،  $\frac{60}{40}$  ،  $\frac{70}{30}$  ) وزناً عند حرقها بدرجة حرارة 1600 م وبزمن استبقاء 1-2 ساعة. وبذلك فإنه يمكن القول بأن بعملية السيطرة الدقيقة للظروف التصنيعية من حيث درجة حرارة التلييد وزمن الاستبقاء فإنه يمكن تحضير المولايت ذو تبلور جيد باستخدام مزيج من مسحوق الفلنت والبؤوكسائيت أو حتى من البؤوكسائيت وحده .

الكلمات المفتاحية: طين بؤوكسائيتي | طين فلنتي | جبسائيت | حراريات | مولايت



## Poly Condensation of Disubstituted Aminoacids with Maleic Anhydride as Biopolymers

Firyal M. Ali AL-Salami<sup>1</sup>, Safana S. Abo Jnah<sup>1</sup>, Khudheyer J. Kadhim<sup>2</sup>, Qutada A. Ahmed<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, College of Science, Al-Mustansiriyah University, Baghdad, Iraq

<sup>2</sup>Department of Chemistry, College of Science, Babylon University, Babylon, Iraq

<sup>3</sup>Ministry of water resources, Baghdad, Iraq

### ABSTRACT

In this research two types of amino acids such as asparagin and histidine were reacted with two types of dioles such as 2,7-dinaphthol or poly(ethylene oxide), to produce asparginyl or histidinyl as ester-diamines, which condensed with maleic anhydride as peptide polymers as biological materials which have the ability to deliver polypeptides. These new condensed polymers were characterized by <sup>1</sup>HNMR, FTIR and UV. Spectroscopes, the physical properties were measured, and the intrinsic viscosity was calculated using Ostwald-viscometer at 30°C. The swelling% were measured in water at room temperature.

**KEYWORDS:** |Poly Condensation | Amino Acids | Maleic Anhydride |

© 2014 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

### 1. INTRODUCTION

Biomaterials have changed medicine in both qualitative and quantitative manners through application to medical technologies such as artificial organs, which partially replace the functions of the original organs [1-3]. Biomaterials have also received much attention in the field of pharmacy for the formulation of drug delivery systems (DDS) [4]. Recently, the trend in materials research in the DDS field has been shifting towards the development of materials with active functionality exerting the ability to change their properties responding to specific stimuli in this regard, materials design based on the nanotechnology [5]. In the search for the most suitable chemical structure for a cationic segment, PEG block copolymer with a series of cationic side chains were meran ester-amide exchange reaction [6]. The reaction proceeds via the formation of succinimide intermediate in the polymer backbone which is efficiently converted to a polyaspartamide in which quantitative introduction of desired side chain is demonstrated without undesired side reactions [7]. Since most applications of PEG conjugation involve labile molecules, the coupling reaction, require mild chemical condition. In the case of polypeptides, the most common reactive groups involved in coupling are the alpha or epsilon amino groups of lysine, serine, tyrosine, cycteine, and histidine [8,9] which results in displacement of one of the chlorides and produces a conjugates with retained change in the form of a secondary amine linkage [10]. New biodegradable polyitaconic acid which substituted with different primary amines such as 4-aminopyridine, 2-aminopyrimidine, 2-amino naphthal, amoxilline, cephalaxine [11]. Aminoacids were condensed with adipoylchloride as bioactive polymers [12]. The drug polymers were prepared by substitution of amoxilline with polyvinylpyrrolidinone [13].

### 2. EXPERIMENTAL

#### Materials

Asparagine, Histidine, 2,7-Naphthaldiol, poly ethylene oxide M.W 500g/mole were purchased from BDH, and the maleic anhydride was obtained from Fluka. All available chemical reagents were used without further purification.

#### Instrumental:

FTIR spectra were taken on Shimadizu spectrophotometer recorder over the range 500-4000cm<sup>-1</sup>, Ultra Violet spectra was recorded using Shimadizu UV-VIS., ( $\eta_{in}$ ) Intrinsic viscosity was measured by capillary viscometer type Ostwald

viscometer at 30 °C in DMF. polymer swelling% were determined in water at room temperature according to the following relationship:

$$S\% = (M_1 - M_0) / M_0 * 100 .$$

Where  $M_0$  is the mass of dry polymer at time  $t_0$ ,  $M_1$  is the mass of swollen polymer at time  $t$ .

#### Conversion of asparagine and histidine to their acid chlorides.

In a round bottom flask provided with magnetic bar was placed solubilized asparagine or histidine in dioxane, and the stoichiometric amount of thionylchloride was added drop wise at 0 °C, the mixture was stirred for 15 min, the oily yellow product was separated, washed by ether and immediately reacted with diol compounds .

#### Esterification of dioles with amino acid chlorides.

In a 100ml round-bottomed flask equipped with magnetic stirrer, a thermometer and reflux condenser was charged with 10ml of dioxane, 0.01 mole of acid chloride and 0.01mole of dioles such as 2,7-naphthaldiol or poly ethylene glycol were refluxed for 1hr., the mixture was cooled at room temperature, the solvent was evaporated, the precipitate was recrystallized from ethanol, and dried in vacuum oven.

**Table (1):** Physical properties of prepared diamine[A<sub>1</sub>-A<sub>4</sub>].  $2N-R^1-CO-O-R-OCOR^1-NH_2$

Gm <sub>1</sub> N	R	R <sup>1</sup>	Yield%	m.p °C	Color
A <sub>1</sub>	2,7-naphthol	Asparagine	90	200-201	red
A <sub>2</sub>	2,7-naphthol	histidine	85	190-191	orange
A <sub>3</sub>	PEG	Asparagine	92	150-152	white
A <sub>4</sub>	PEG	histidine	81	132-133	white

#### Polycondensation of prepared diamines A<sub>1</sub>-A<sub>4</sub> to condensed polymers A<sub>5</sub>-A<sub>8</sub>.

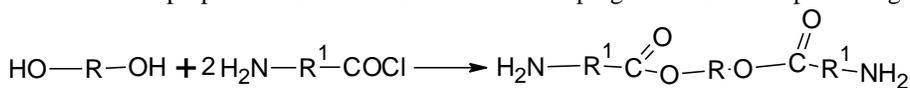
In a 100ml round bottom flask equipped with a condenser was charged with 1:1 molar ratio of prepared diamines[A<sub>1</sub>. A<sub>4</sub>] with maleic anhydride with 20ml of dioxane, the mixture was stirred and refluxed for 2hrs, and homogenous solution was achieved. The mixture was cooled and the solvent was evaporated, the condensed polymers were isolated.



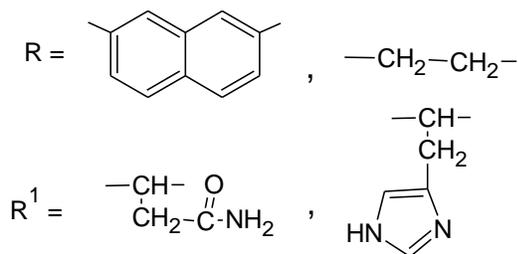
Poly. No.	R	R <sup>1</sup>	Color	Conversion%	$\eta_{in} dL/g$	S.P C <sup>0</sup>
A <sub>5</sub>	2,7-Naphthal	Asparagin	Red	80	0.31	>300
A <sub>6</sub>	2,7-Naphthal	Histidine	Orange	75	0.42	>300
A <sub>7</sub>	PEG	Asparagin	White	85	0.46	>300
A <sub>8</sub>	PEG	Histidine	White	78	0.51	>300

### 3. RESULTS & DISCUSSION

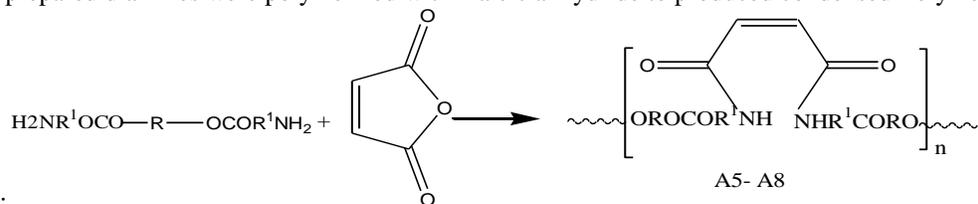
The first step included the modification of amino acid to its acidchloride by using thionyl chloride at 0 °C to prevent any polymerization of amino acid. In this research two types of dioles were used 2,7-naphthaldiol and poly ethylene glycol were esterified with prepared amino acidchloride such as asparagin and histidine producing different diamines as shown below:



A<sub>1</sub> - A<sub>4</sub>



These prepared diamines were polymerized with maleic anhydride to produced condensed Polymers (A<sub>5</sub>-A<sub>8</sub>) as shown

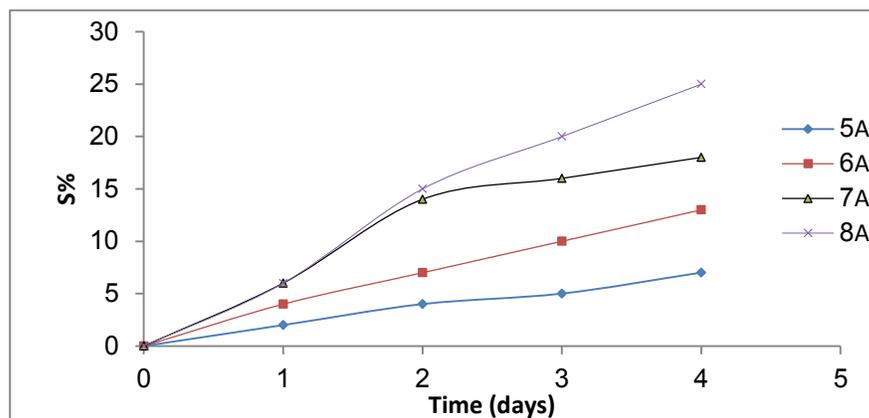


below:

The new class of biopharmaceutics consisting of peptides, of proper carrier systems is necessary for delivery system. FTIR spectrum showed the absorption bands of prepared A<sub>1</sub>, indicated the formation of  $\nu$  (NH<sub>2</sub>) at 3492, 3243 cm<sup>-1</sup>, and  $\nu$  (C=O) ester at 1736 cm<sup>-1</sup>, and  $\nu$  (C-H) aliphatic of PEG at 2970 cm<sup>-1</sup>. The C-O absorption revealed at 1250 cm<sup>-1</sup>. FTIR spectrum of prepared diamine 2,7-dihistidinyl naphthalate showed the stretching and vibration absorptions at 3352 cm<sup>-1</sup> and 3236 cm<sup>-1</sup> due to  $\nu$  NH<sub>2</sub> group and (C-H) aromatic of naphtha rings at 3051 and  $\nu$  (C-H) aliphatic at 2970 cm<sup>-1</sup>, the  $\nu$  (C=O) ester absorption was observed at 1653 cm<sup>-1</sup>, and  $\nu$  (C=C) aromatic appeared at 1587 cm<sup>-1</sup>.

FTIR of A<sub>7</sub> showed the absorptions at 3304 cm<sup>-1</sup> of  $\nu$  (NH) amide. with appearance of  $\nu$  (C-H) aliphatic 2960 cm<sup>-1</sup> or naphthyl rings,  $\nu$  (C=O) amid was observed at 1712 cm<sup>-1</sup>, and 1635 cm<sup>-1</sup> for  $\nu$  (C=O) ester, the  $\nu$  (C=C) absorption was revealed at 1587 cm<sup>-1</sup> of Maleic unsaturated group. The low Swelling% of prepared condensed peptide base polymers A<sub>4</sub>-A<sub>8</sub> were studied in water, due to high chemical resistance of the prepared polymer. <sup>1</sup>HNMR spectrum showed the absorption signals as illustrated below:

- 1-  $\delta$  (2.5-2.7) ppm (t) which attributed to -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-
- 2-  $\delta$  (4.2) ppm (t) of CHCH<sub>2</sub>-.
- 3-  $\delta$  (4.6) ppm (s) of NH.
- 4-  $\delta$  (6.6-7.1) ppm (d) of -CO-CH=CH-CO-.
- 5-  $\delta$  (8.9) ppm of NH<sub>2</sub>.
- 6-  $\delta$  (13) ppm broad due to terminal COOH.



**Figure 1:** Swelling % of prepared condensed peptide base polymer(A<sub>5</sub>-A<sub>8</sub>) in water at room temperature.

#### 4. CONCLUSION

The high softening points of all prepared condensed polymers indicated the high thermal stability, which attributed to hydrogen bonding of amide groups through back bone of polymer chain. We concluded from these results that the new prepared condensed polymers which could be used as abiopolymers in many different applications.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank the Department of Chemistry Al-Mustansiriya University for their Generous Gift for some chemicals.

## 6. REFERENCES

- [1] O. Kensuke, C. James C. and Kazunori K. Polymeric micelles from poly (ethylene glycol)- poly(amino acid) block copolymer. J. of The Royal Society, 2 (2009) 325-339
- [2] Y. Bae, W. Jang, N. Nishiyama, S. Fukushima, K. Kataoka, Multifunctional polymeric micelles with folate mediated cancer cell targeting and pH triggered drug releasing properties, Mol. Biosyst, 3 (2005) 242-265.
- [3] Y. Jeony, S. Seo, P. Park, H. Lee. T. Akaike, C. Cho, Cellular recognition of paclitaxel-loaded polymeric, J. Pharm., 2 (2005) 296-305.
- [4] W. Kim, J. Yockman, M. Lee, J. Jeong, Soluble Fit-1 gene delivery using PEG, J. Control Release, 106 (2005) 224-234.
- [5] N. Hamaguchi, Apatitaxel incorporating micellar nanoparticle formation, J. Cancer, 92 (2005) 1240-1246.
- [6] N. Kanayama, S. Fukushima, N. Nishiyama, A PEG-based biocompatible block copolymer with high buffering capacity, 1 (2006) 439-444.
- [7] Y. Nagasaki, K. Yasugi. Y. Yamamoto, A. Harade, K. Kataoka, Sugar installed block copolymer micelles, their preparation and gene delivery of PEGylated, J. Biomacromolecules, 2 (2001) 1067-1070.
- [8] A. Abuchowski, J. McCoy, T. Palczuk, Effect of PEG on immunogenicity and circulating life of bovin, J. Biol. Chem., 252( 1977) 3582-3586.
- [9] A. Abuchowski, T. Van, Alteration of Immunological properties of bovine serum albumin by covalent attachment of polyethylene glycol, J. Biol. Chem., 252 (1977) 3578-3588.
- [10] S. Zalipsky., C. Lee, Use of functional polyethylene glycol for modification of poly peptides in., J. M. Harris S. Zalipsky(Eds), 4(1992) 347-370.
- [11] M. A. Firyal, M. J. Jussem, S. H. Hudda, Substituted poly itaconic acid with different amines as biodegradable polymer, J. of College of Education, 6(2011) 366-371.
- [12] M. A. Firyal, A. R. Abeer, Poly condensation of poly amino acids with adipoly chloride, J. of College of Education, 143 (2010) 366-375.
- [13] M. A. Firyal, N. M. Abbas, J. K. khudheyer, Modification of PVP with amoxicillin to drug polymer, Fifth Scientific Conference-College of Science, University of Babylon, 5(2010) 224-229.

## البلمرة التكتافية لحوامض الامينية ثنائية التعويض مع المالينك اللامائي كبوليمرات احيايية

فريال محمد علي<sup>1</sup> سفانه صاحب<sup>1</sup>, خضير جاسم كاظم<sup>2</sup>, قتادة عيود احمد<sup>3</sup>

<sup>1</sup>الجامعة المستنصرية, كلية العلوم, قسم الكيمياء, بغداد, العراق

<sup>2</sup>: الجامعة المستنصرية, كلية العلوم, قسم الكيمياء, بابل, العراق

<sup>3</sup> جامعة بابل, كلية العلوم, قسم الكيمياء, بابل, العراق

<sup>3</sup>وزارة الموارد المائية, بغداد, العراق

### الخلاصة:

في هذا البحث تمت مفاعله نوعان من الحوامض الامينية مثل السبارجين او الهستدين مع نوعين من مركبات الدايبول مثل 7,2 - داي نفثول او مع البولي اثيلين او كاسايد فتكون السبارجينيل او الهسنيدينيل (استر-داي امين) وهذه المركبات المحضرة الجديده الراي اميتات تمت مفاعلتها مع حامض المالينك اللامائي وتكون البولي بيبتايد. شخصت البوليمرات المحضرة بواسطه طبق الاشعه الحمراء والاشعه فوق البنفسجية وطيف الرنين النووي المغناطيسي. قيست الصفات الفيزيائية واللزوجة الجوهرية بواسطه مقياس اللزوجة والوستوالد بدرجه 30 م. قيست درجه الانتفاخ المئويه في الماء وبدرجه حرارة الغرفه.

### الكلمات المفتاحية:

مالينك انهايديراليد| الحوامض الامينية| التكتيف



## تصميم ونصب منظومة المراقبة المباشرة والمستمرة لمواصفات مياه الشرب ومياه الأنهار

جاسم محمد سلمان<sup>1</sup>, صالح حميد مطر<sup>1</sup>, عبد الكريم محمد سلمان<sup>2</sup>

شركة الكرامة العامة - وزارة الصناعة والمعادن- بغداد العراق  
شركة صناعات الأصباغ الحديثة - وزارة الصناعة والمعادن- بغداد- العراق

### الخلاصة :

تم تصميم وتنفيذ منظومة المراقبة والفحص المباشر لبعض مواصفات مياه الشرب للحصول على صورة أولية لنوعية المنتج ولغرض تحديد وبيان صلاحية مياه الشرب قبل ضخها إلى شبكة توزيع المياه للمستهلكين. في النموذج الأول للمنظومة تم اعتماد متحسسات القياس المباشر التالية لكل من قيمة الحامضية والكلور و الكلور الحر والتوصيلية الكهربائية والمواد الصلبة الذائبة الكلية والأملاح الكلية والأوكسجين المذاب بالإضافة إلى درجة الحرارة. تم استحصا النتائج من المنظومة ومقارنتها مع نتائج الفحص المخبري لنماذج مياه شرب من نفس مصدر التغذية لمنظومة الفحص المباشر حيث بينت النتائج التطابق بين القراءات المباشرة المستحصلة من منظومة المراقبة البحثية والقراءات المستحصلة من المختبر. تم نقل الإشارة سلكيا إلى حاسبة مكتبية داخل المختبر لغرض توزيع النتائج المستحصلة إلى شبكة داخلية ضمن رقعة عمل منظومة المراقبة وقد تم تأكيد فكرة نقل الإشارة ولمسافات تراوحت بحدود 250 م . النتائج البحثية أشارت إلى إمكانية المراقبة المباشرة لما ورد من مواصفات في أعلاه مع إمكانية توسيع مدى هذه المواصفات لتشمل عدد آخر سيتم إضافته قريبا بعد اكتمال تأمين هذه المتحسسات المباشرة. منظومة الفحص المباشر موضع البحث أثبتت نجاحها في إمكانية تأمين صورة أولية لنوعية مياه الشرب مع إمكانية نقل هذه النتائج سلكيا إلى مواقع أخرى.

الكلمات المفتاحية: التلوث | محددات مواصفات المياه | متحسسات القياس المباشر | التحاليل المخبرية | مياه الشرب |

### 1- المقدمة:

تعتبر الأنهار من أهم مصادر المياه السطحية في العالم والتي يعتمد عليها معظم السكان في توفير احتياجاتهم المائية للاستخدامات المختلفة الإنسانية كماء الشرب والزراعية وللأغراض الصناعية . وقد دخل التلوث من جراء الاستخدامات المتعددة كأحد الأخطار التي تواجهها مصادر المياه وفي مقدمتها الأنهار ، حيث أوضحت مصادر البنك الدولي إن أكثر من نصف انهار العالم في القرن الحادي والعشرين ستشهد انحسارا وتلوثا مما يؤثر سلبا على حياة الأشخاص والكائنات الحية التي تعتمد على هذه الأنهار باعتبارها مصدر رئيسيا للري والشرب وتتسبب هذه المخاطر بسبب الاستعمال الخاطئ والمسرف للمياه (1-3) . يغطي اغلب احتياجاته من المحاصيل الزراعية حيث يعتمد بذلك على منظومة واسعة من مصادر المياه وشبكات الري التي تستخدم في سقي هذه المحاصيل. ونتيجة لما مر به العراق من حروب وغياب الرقابة البيئية على المصانع والمعامل الأهلية ورمي مخلفاتها في الأنهار بدون معالجة وعدم كفاءة محطات معالجة مياه الصرف الصحي أدى إلى تلوث أجزاء واسعة من مصادره المائية وإلحاق ضرر بالغ بهذه المصادر مما أوجب ضرورة مراقبتها لغرض التحقق من صلاحيتها. أن الانتقار إلى شبكات الصرف الصحي التي تقوم بتجميع المياه المطروحة ومعالجتها للتخلص من مكوناتها (شوائب و ميكروبات) حتى لا يحدث تحلل للمواد العضوية التي تحويها الأمر الذي يشكل خطرا على الإنسان والبيئة [4-6] . لقد كان سابقا يتم التخلص من المياه الثقيلة(مخلفات الإنسان) عن طريق رميها في أماكن طمر صحي خاصة. أن ملوثات المصدر المائي تتمثل بالمخلفات السكنية والصناعية والزراعية والنفايات الصلبة التي يلقيها الناس في الأنهار(مثل المخلفات الحيوانية وأغصان الأشجار و إطارات السيارات والعبوات البلاستيكية والمعدنية والورقية ومخلفات البناء والأخشاب وغيرها من المخلفات الأخرى) والسوموم والمبيدات المستخدمة في صيد الأسماك والصيد بالكهرباء وأماكن الغسل والتشحيم المنتشرة في كل مكان وعلى ضفاف الأنهار وتفرعاتها وفي الإحياء السكنية والتي تحتوي على الدهن والبنزين والرصاص والشحوم والمواد الهيدروكربونية والتي تطرح إلى النهر مباشرة أو تطرح مع مياه المنازل بدون رقابة ومساندة من الجهات الحكومية المختصة ، أن الأسمدة الزراعية التي تتسرب إلى النهر عند غسل الأراضي الزراعية تؤثر على نوعية مياه النهر وتؤدي إلى

تغييرات واضحة في مواصفات مياهه وكذلك المخلفات المطروحة من المجمعات السكنية تحتوي على مواد عضوية قابلة للتحلل وتحتوي على نسبة عالية من مساحيق الغسيل التي تسبب في ارتفاع تركيز بعض العناصر والمركبات الكيماوية ومنها الفوسفات والنترات [10-7] أن حماية البيئة النهرية هو التزام جماعي يسعى لتضافر جهود الحكومة المحلية مع البيئيين والزراعيين والصحيين والسياسيين الشرفاء والمواطنين والمؤسسات غير الحكومية والمنظمات الشعبية ويبقى الوعي البيئي والإدارة الكفوءة كفيضان بخفض حجم المطروحات. أن معالجة مياه الصرف الصحي هي ظاهرة صحية ومطلب عالمي لحماية البيئة ومكسبا اقتصاديا وأن التخفيف من حدة هذه الأزمة يقع على عاتق الحكومة عموما لكونها المعنية بالأمر وكون هذه الظاهرة تشكل كارثة مستقبلية وتحتاج إلى متابعة وعلاج من خلال إنشاء المختبرات ورفدها بالكوادر الفنية المتخصصة لغرض إجراء التحاليل الكيماوية والبايولوجية والفيزيائية لمياه الأنهار [11]. يتم إنتاج مياه الشرب مياه الشرب في العراق بأعتماد مياه الأنهار كمصدر تجهيز لمحطات الاسالة المستخدمة في إنتاج مياه الشرب محليا. وفي جميع الأحوال تعتمد هذه المحطات مبدأ سحب المياه من مصدرها (النهر) ومن ثم ضخها الى خزان الترسيب وبعدها الى التنصيف باستخدام الفلاتر الرملية وبعدها التعقيم باستخدام الكلور ومن ثم الضخ الى شبكة توزيع مياه الشرب الى المستهلكين. يتم سحب نماذج من مياه الشرب المنتجة وارسالها الى المختبر بين الحين والآخر لعرض الفحص والتقييم وهذه تتم بينما المياه المنتجة قد اخذت طريقها الى المستخدمين والزبائن. من المؤكد ان معظم المستهلكين لهذه المياه المنتجة في محطات الاسالة لا يتقنون بشكل كامل بصلاحيه هذه المياه للاستهلاك البشري لذلك يعملون لتعزيز صلاحيتها من خلال اضافة منظومات ترشيح او تعقيم او تحلية لغرض الاستخدام وقسم اخر يشتري انواع اخرى من المياه (المعبأة) او المنتجة في محطات القطاع الخاص والتي لاتخلو بدورها من الحيويد ولكنها تعتبر احيانا افضل من مياه الشبكة [11-14]

## 2- الطرق العلمية والمختبرية للبحث:

مبدأ العمل المقترح والمعتمد في هذه الدراسة البحثية تضمن استخدام الأجهزة المختبرية الثابتة لتحليل نماذج مياه نهر دجلة في قطاع جسر الصرافية من جهة الرصافة حيث تم سحب نماذج مياه بعبوات 1 لتر ونقلها باستخدام صندوق مبرد لمختبر التحليل. وفي نفس الوقت تم اعتماد متحسسات القياس المباشر لقياس مواصفات مياه نهر دجلة في قطاع جسر الصرافية. وقد تضمن القياس المعايير التالية (الأوكسجين المذاب والاس الحامضي و التوصيلية الكهربائية والعكورة والكلورايد والنترات والنترت واليوتاسيوم والعسرة الكلية والكاربون العضوي الكلي).

## 3- النتائج والمناقشة:

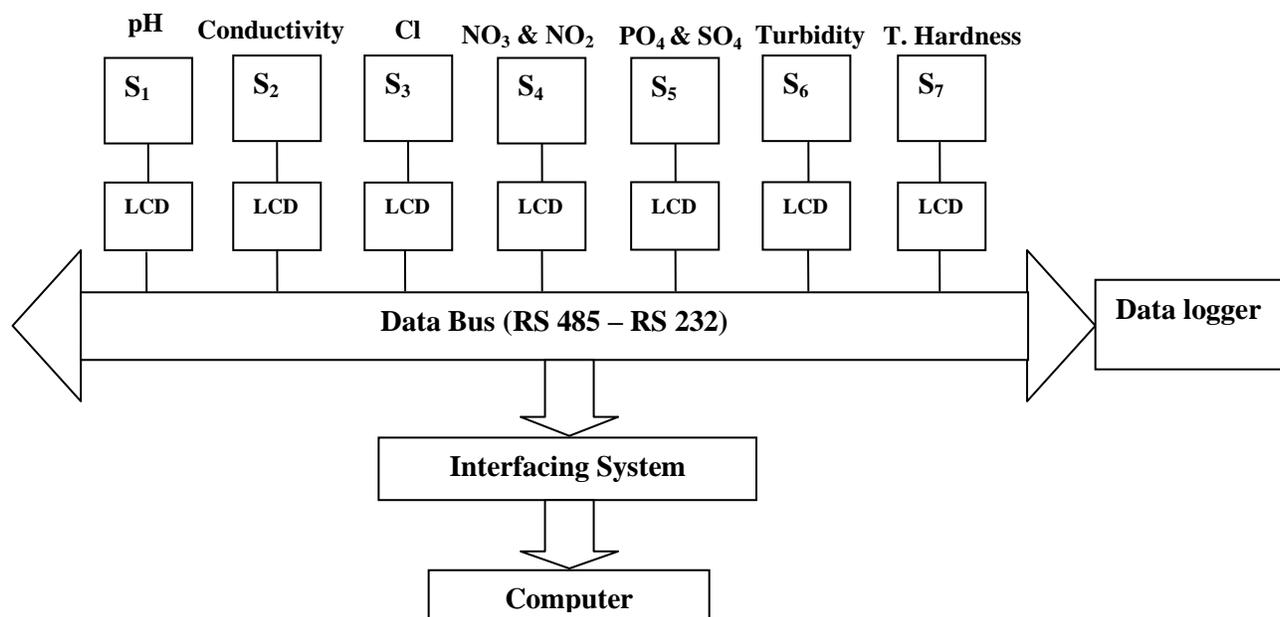
تم في هذا البحث فحص ثلاثة نماذج ماء من نهر دجلة في منطقة جسر الصرافية في مختبرات وزارة العلوم والتكنولوجيا- دائرة المواد وللفترة من 15-17 آذار 2013 والذي اشتمل على قياس نسب الأس الهيدروجيني (الحامضية) والعكورة والتوصيلية الكهربائية والعسرة الكلية والفوسفات والكبريتات و النترات و النترت و الكلورايد. كما تم اخذ قراءات لنفس القيم أعلاه لمواقع سحب النماذج باستخدام متحسسات قياس الفحص المباشر المستمر ولفترة ثلاث ساعات مستمرة حيث بينت النتائج وجود تقارب كبير بين القياسات المختبرية الثابتة (جدول رقم 1) والقياسات المباشرة المستمرة (جدول رقم 2) والتي تم اعتمادها في تحديد الأقطاب التي تم استخدامها في تصميم منظومة الفحص المباشر المستمر لمياه النهر وبشكلها الأول. تم اقتراح متحسسات IQ Sensor Net 2020 XT لتصنيع منظومة المراقبة المستمرة المباشرة لمياه الأنهار والتي اشتملت على القياسات الواردة في الجانب المختبري والمثبتة في الجداول رقم 1 و 2. وتشير نتائج الفحص المختبري الثابت تطابقا مع تلك النتائج المستحصلة من متحسسات القياس المباشر (online props) والتي تم استخدامها لقياس مواصفات مياه نهر دجلة مباشرة وفي موقع سحب عينات مياه النهر للفحص المختبري الثابت في موقع جسر الصرافية. ان استخدام الفحص المباشر وبصورة مستمرة باستخدام هذه المتحسسات والتي تم ربطها عبر منظومة متكاملة لغرض القياس ونقل النتائج الى حاسبة مكتبية قرب موقع العمل ستجعل صورة مواصفات مصادر المياه من انهار ومسطحات مائية وبحيرات وغيرها من المصادر المائية تحت اليد على مدار الساعة وبالتالي سيتمكن العاملون في مجال مياه الشرب من اتخاذ القرارات الصائبة وحسب الظروف والأحتياج.

جدول 1: نتائج الفحص المختبري لمياه نهر دجلة - مقطع جسر الصرافية

Turbidity NTU	Cond. s/cm $\mu$	NO <sub>2</sub> ppm	NO <sub>3</sub> ppm	PO <sub>4</sub> ppm	SO <sub>4</sub> Ppm	Cl ppm	T. Hardness ppm	pH	Date
50.0	1.71	Less than 0.05	Less than 0.05	6.0	125	62.0	204.0	7.3	15/3/13 10 am
50.5	1.72	Less than 0.05	Less than 0.05	6.1	127	61.0	203.0	7.4	16/3/13 10 am
52.0	1.74	Less than 0.05	Less than 0.05	6.0	128	63.0	202.0	7.2	17/3/13 10 am

جدول 2: نتائج الفحص المباشر لمياه نهر دجلة - مقطع جسر الصرافية

Turbidity NTU	Cond. s/cm $\mu$	NO <sub>2</sub> ppm	NO <sub>3</sub> ppm	PO <sub>4</sub> ppm	SO <sub>4</sub> ppm	Cl ppm	T. Hardness ppm	pH	15/3/13
50.2	1.67	Less than 0.05	Less than 0.05	6.2	125	65.0	204.0	7.5	9.00 am
50.9	1.68	Less than 0.05	Less than 0.05	6.3	126	65.1	205.0	7.5	9.30 am
52.5	1.77	Less than 0.05	Less than 0.05	6.9	126	66.0	205.2	7.4	10.00 am
53.2	1.72	Less than 0.05	Less than 0.05	6.9	1258	66.2	204.0	7.4	10.30 am
55.1	1.81	Less than 0.05	Less than 0.05	7.0	125.4	67.0	204.8	7.5	11.00 am
56.2	1.87	Less than 0.05	Less than 0.05	6.9	1255.	66.4	204.4	7.5	11,30 am



شكل 1: المخطط الكتلي لمنظومة فحص مياه الأنهار المقترحة

4- شكر وتقدير: يتوجه الباحثون بالشكر والتقدير لشركة الكرامة العامة للتمويل المالي لأنجاز وإكمال هذا البحث التطبيقي.

5- المصادر

[1] J. Salman. Production of Soften Drinking Water by Micron Filtration Technique. In Proceedings of the Desalination for the Environment: Clean Water and Energy, 11–15 May, 2014, Limassol, Cyprus.

[2] J. Salman, A. Salman. Design and implementation of continuous monitoring system for drinking and river water. In Proceedings of the Conference Commission of Research & Industrial Development, Ministry of Industrial & Minerals, February 2014.

[3] J. Salman, A. Salman. Evaluation and monitoring the impact environmental pollution in water and soil south of Baghdad (IRAQ). In Proceedings of the Conference on Frontiers of Chemical Sciences V: Research and Education in the Middle East, p 59, Malta, 2013.

- [4] J. Salman, A. Salman. Online Monitoring Analysis of Tigris River Water Quality North of Baghdad (Al-Taji Site). In Proceedings of Conference on Frontiers of Chemical Sciences V: Research and Education in the Middle East, p 88, 10<sup>th</sup> - 15<sup>th</sup> November, Valetta, Malta 2013.
- [5] J. Salman, A. Salman, F. Abid. Evaluation of Tigris River Raw Water Quality near Al Towatha Site South of Baghdad. In Proceedings of the Environmental Science Conference University of Babylon. December 2012.
- [6] J. Salman, A. Salman. Tigris river water criteria within 200km around Baghdad city after 2007. In Proceedings of the Frontiers of chemical sciences IV: Research and education in the Middle East, 14-19 November, Amman, Jordan 2019.
- [7] J. Salman, A. Salman, A. Kamas. The quality of raw water south of Baghdad which used to produce drinking water. In Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Conference on Environment (ICENV 2008), 15-17 December, Penning, Malaysia 2008.
- [8] J. Salman, A. Salman. Monitoring the drinking water quality produce in five stations south of Baghdad near polluted sources. In Proceedings of the International conference for Clean Water in Iraq: Water Purification and Environmental Remediation, 25-29 June, Amman, Jordan, 2006.
- [9] J. Salman, A. Salman. Contamination of drinking water sources by pesticides residues and dyes in Al Zuefuraneah site south of Baghdad. In Proceedings of the International conference for Environmental contamination and Public Health, 12-16 February, Amman, Jordan, 2006.
- [10] J. Salman, A. Salman. Detection of alpha and beta radiation in the water and crops south of Baghdad. In Proceedings of the International conference for biological risk Environmental contamination and Public Health, 18-20 December, Amman, Jordan 2006.
- [11] R. Perfler, K. Staubmann, F. Hofstädter. Real time monitoring and control of carstic drinking water sources; Proceedings of the XXII Nordic Hydrological Conference 2002, August 4-7, Røros, Norway, 2002.
- [12] P. Duffy, G. Woods, J. Walsh, M. Kane. Online Real-Time Water Quality Monitoring and Control System. Conference Papers, School of Manufacturing and Design Engineering, Dublin Institute of Technology. April, 2010.
- [13] J. Hall. On-line water quality parameters as indicators of distribution system contamination. Journal American Water Works Association (AWWA), 99(1) (2007) 66-77.
- [14] S. Allgeier, K. Umberg. Systematic Evaluation of Contaminant Detection through Water Quality Monitoring. Proceedings of the 2008 AWWA Water Security Congress, April 2008.

## **Design and installation of on line monitoring system for drinking water and rivers water**

Jasim M. Salman<sup>1</sup>, Salih H. Muter<sup>1</sup>, Abdalkarim M. Salman<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Al Karamah Company, Ministry of industrial & minerals, Baghdad, Iraq*

<sup>2</sup>*Modern industrial paint company. Ministry of industrial & minerals, Baghdad, Iraq*

### **ABSTRACT**

Monitoring and control technologies are indispensable for the production of safe drinking water. In this research study online monitoring and control system for drinking water was designed and implementation for a preliminary picture of the quality of the product and the purpose of determining the validity of a statement by the drinking water pumped into the water distribution network for consumers. In the first prototype of the system has been adopted sensors direct measurement of the value of each of the following pH, free chlorine, electrical conductivity, total dissolved solids, total salts and dissolved oxygen in addition to temperature. Was obtaining the results of the system and compare them with the results of laboratory testing of samples of drinking water from the same source of nutrition for the online monitoring system where the results show the direct correspondence between the readings obtained from the monitoring system research and readings obtained from the laboratory. Signal transduction has been wired to the PC inside the laboratory for the purpose of distributing the results obtained to an internal network within the scope of the work of the monitoring system has been confirmed the idea of signal transduction and distances ranging up to 250 m. The research results refer to the possibility of direct observation of the specification as stated in the above with the possibility of expanding the reach of this specification to include more online props which will be added soon to this system. Online monitoring system in question proved to be successful in the possibility of securing a preliminary picture of the quality of drinking water, with the possibility of transferring these results wirelessly to other sites.

**KEYWORDS:** | Drinking water | Laboratory analysis | Online monitoring props | Pollution |



## الاستخلاص المائي والكحولي لبعض المركبات الفعالة من شمع العسل (*Bees Wax*) ودراسة فعاليتها ضد البكتيريا والأورام السرطانية

عمر حمد شهاب العبيدي , وليد فرج حمادي الهيتي

قسم الكيمياء - كلية التربية للبنات- جامعة الانبار- بغداد- العراق

### الخلاصة:

تضمن البحث الاستخلاص المائي والكحولي من شمع العسل (*Bees Wax*) وكذلك تقدير بعض العناصر المعدنية فيها كالصوديوم والكالسيوم واليوتاسيوم وكان تركيزها في النموذج (50 ppm), (30 ppm) , (200 ppm) على التوالي باستعمال قياس طيف الانبعاث. كذلك أنجزت دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا للمستخلصات من شمع العسل باستخدام أربعة أنواع من البكتيريا المرضية وهي (*Staphylococcus aureus, Escherichia Coli*) , (*Pseudomonas Aeruginosa , Staphylococcus Epidemidis* , باختلاف المواد الفعالة وجنس البكتيريا. كما تم استخدام نوع واحد من الخطوط الخلوية السرطانية لدراسة مدى تأثير المستخلصات شمع العسل على نمو الخلايا في المختبر وبالتالي معرفة مواصفات المستخلصات كمضادة للأورام وخط الخلايا المستخدم هو (L<sub>20</sub>B) وهي خلايا فأر متحولة ( Mice Transformed cell Line ).

كلمات مفتاحية: | شمع العسل | استخلاص | فعالية ضد البكتيريا | خط لاورام السرطانية |

© 2014 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

### 1- المقدمة:

شمع العسل هو إفراز غدي لشغالات نحل العسل ولكي تفرز 1 كغم من الشمع تحتاج 9 كغم من العسل وكمية كبيرة من حبوب اللقاح وتستهلك 20% من بروتين جسمها . والصيغة الكيميائية له [1]  $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$  , إذ يتربك الشمع من 15 مادة كيميائية, المكونات الرئيسية : 14% هايدروكربونات مشبعة ( بنتاكوزان , هبتاكوزان, جبتراكوزان, جبتراكونتان ) , 34% كحولات اليفاتية أحادية وثنائية , 31% أحماض طويلة السلسلة مثل ( palmitate ,  $CH_3(CH_2)_{24}COOH$  ,  $(CH_2)_{14}CH_3$  ( cerotic acid ) و (نيو سياتين , ميليسين, مونتامين ) [2] و 6% مواد غير معروفة . وترجع قيمة الشمع العلاجية إلى ما يحتويه من مواد مضادة للالتهابات ومواد ملطفة وملينة وممانعة لنمو البكتيريا من الكحولات الدهنية والصيغات وفيتامين A, ومواد ملونة وعطرية تكسبه اللون والرائحة الطبية إضافة إلى المواد المعدنية [3] . شمع العسل من أعلى وأقدم أنواع الشموع وكانت له أهمية كبيرة في العصور القديمة تقلصت هذه الأهمية بعد اكتشاف مصادر أخرى للشمع أو الشبيهة به والتي حلت محله بالصناعات المختلفة التي تقدر ب 250 صناعة على سبيل المثال في الصناعات الطبية ومواد التجميل والصابون الخاص بالبشرة واللاصقات والأقنعة للجلد حيث يمتص جيدا والأساسات الشمعية والكريمات والدهون والوارنيش , عزل الأسلاك وطلاء المعادن , الطباعة , صناعة الأثاث , مواد التطعيم , صناعة الجلود وصناعة النسيج [4] . وفي الطب الشعبي استخدم لعلاج العدد من الأمراض مثل القروح والأمراض الجلدية والجيوب الأنفية والجهاز التنفسي , مفيد لالتهاب اللثة وتسوس الأسنان ويعالج نزلات البرد والحساسية الموسمية . شمع النحل له رائحة زهرية هشاً سهل الكسر إذا كان بارداً (15.5) °م يكتسب مرونة بارتفاع درجة الحرارة حتى (35-37) °م ويصبح عجينة بدرجة (49) °م ولكن لا يلتصق باليد وينصهر بدرجة (64-65) °م وإذا ارتفعت إلى (120) °م يبدأ بالتفكك والتحلل [5] .

### 2- طرق العمل:

أولاً: مصدر شمع العسل : استخدم في البحث شمع العسل حيث تم الحصول عليه من السوق المحلي في محافظة الانبار .

ثانياً: المواد وطرق العمل للاستخلاص المائي والكحولي:

جمع شمع العسل (*Bees Wax*) من احد المحلات التجارية في مدينة الفلوجة ، حفظت بدرجة حرارة المختبر لحين الاستعمال .

(أ) تحضير المستخلص المائي الحار تم اخذ (40)غم من المادة الجافة لشمع العسل (*Bees Wax*) ووضعت في دورق مخروطي يحتوي على (200) مل ماء مقطر حيث خلطت باستخدام الخلاط المغناطيسي لمدة (4) ساعات وبدرجة حرارة (70) درجة مئوية ووضع المحلول في جهاز الطرد المركزي لمدة 15 دقيقة ويسرعة (4000 دورة بالدقيقة) بعدها وضع المحلول الرائق في الفرن الكهربائي وبدرجة حرارة 35 مئوية ولحين الحصول على المستخلص المركز ثم حفظ في الثلاجة لحين الاستخدام [6,7].

(ب) أما المستخلص الكحولي فتم الحصول عليه من وضع (50)غم من شمع العسل (*Bees Wax*) في وحدة الاستخلاص Soxhelt وأضيف لها (350) مل من الكحول الايثيلي بتركيز (99.5)% واستمرت عملية الاستخلاص لمدة (5) ساعات وبدرجة حرارة 40 مئوية باستخدام جهاز المبخر الدور Vacuum Rotary Evaporator وعلى درجة حرارة (35) مئوية [8] ولحين الحصول على المستخلص المركز ثم حفظ في الثلاجة لحين الاستخدام [9].

(ج) الدراسة الكيميائية ( الكشوفات النوعية)

لغرض التعرف على مكونات شمع العسل (*Bees Wax*) أجريت عدة كشوفات كيميائية نوعية وكما يلي:

1- الكشف عن أشباه الفلويديات Alkaloids [10], الكشف عن الكلايوكسيدات [11], السابونينات Saponin [12], الفلافونيدات Flavonoids [13], الدهون Lipids [14], البروتينات .

2- التانينات [15] :

(كاشف خلات الرصاص: ظهور راسب بني فاتح دلالة على وجود هذه التانينات)، (كاشف كلوريد الحديدك: ظهور اللون الأخضر أو الأزرق الغامق دلالة على وجود مجموعة الكاتيكول Catechol)، (كاشف كاربونات البوتاسيوم : ظهور راسب احمر دلالة على وجود هذه التانينات)، (كاشف الفورمالديهايد : ظهور راسب بني دلالة على وجود الكاتيكول . ظهور راسب ابيض كثيف دلالة على وجود مجموعة البايروكالول Pyrogallol).

3- كشف الحامضية [16]

فإذا كانت قيمة الـ pH تتراوح ما بين (3.6-5.9) دل ذلك على وجود التانينات المكثفة .

4- كشف اللوكوانثوسيانيدين [16]

5- تكون راسب احمر دلالة على وجود اللوكوانثوسيانيدين .

6- كشف الجيلاتين [17]

يستخدم هذا الكاشف للكشف عن التانينات بصورة عامة ، ظهور راسب بني - حليبي دليل على وجود التانينات.

7- الكشف عن التريينات [18]

8- الكشف عن الفينولات [19]

9- الكشف عن الراتنجات [20]

10- الكشف عن الأحماض الامينية [19]

11- قياس الرقم الهيدروجيني [20]

رابعاً: تعيين العناصر في شمع العسل (*Bees Wax*) :

تم تعيين العناصر واستخدمت تقنية المطياف اللهبى (Flame photometer) لتقدير العناصر باستخدام جهاز نوع GENWAY PFP7 و (UV-visible spectroscopy) نوع BIOTECH Engineering Spectro Scan 60D ذو المنشأ الانكليزي حيث تم في البداية إعداد النموذج للتحليل اخذ (1) غم من شمع العسل وأذيب في (20) مللتر من الماء الملكي (  $HNO_3 + 3HCl$  ) وترك لمدة نصف ساعة بعدها رشح المزيج ثم أكمل الراشح إلى (100) مللتر بالماء المقطر . حيث حضرت سلسلة من المحاليل القياسية ثم تم قياس شدة انبعاث المحاليل القياسية المحضرة ومحاليل النماذج [12] .

خامساً: تقدير المكونات الرئيسية في شمع العسل (*Bees Wax*) :

## أ- تقدير نسبة الرماد

تم تقدير نسبة الرماد وذلك بأخذ (2) غم من شمع العسل (*Bees Wax*) وحرقه في فرن بدرجة حرارة (550) °م إلى أن يتحول إلى اللون الرمادي المائل للأبيض ومن ثم وزن النموذج مرة ثانية لحساب النسبة المئوية للرماد. [12]

## ب- تقدير نسبة الرطوبة

تم تقدير النسبة المئوية للرطوبة وذلك بوزن (2) غم من شمع العسل (*Bees Wax*) ووضع في الفرن الكهربائي بدرجة حرارة (60) °م ولمدة (24) ساعة . ومن ثم برد النموذج ووزن مرة ثانية لتقدير نسبة الرطوبة. [12]

سادسا: دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا المرضية :

اتبعت طريقة الانتشار بالحفر (Agar-well diffusion method) حسب طريقة استعمال طريقة Kirby-Bauer<sup>(14)</sup> في قياس مدى حساسية البكتيريا المستخدمة في البحث للمستخلصات من المرة حيث تم الحصول على بكتيريا وهي (*Pseudomonas Staphylococcus aureus, Escherichia Coli*) (*Aeruginosa, Staphylococcus Epidemidis*) إجراء اختبار حساسية البكتيريا للمستخلصات من شمع العسل (*Bees Wax*) وحضر حسب تعليمات الشركة المجهزة , بعدها وضع الأطباق في الحاضنة بدرجة حرارة (37) °م ولمدة (24) ساعة وبعد ذلك تم قياس قطر التثبيط (Inhibition Zone) [16,17] في كل حفرة بواسطة المسطرة وتسجيل النتائج.

سابعا: اختبار تأثير المستخلصات ضد الخلايا السرطانية :

تم استخدام نوع واحد من الخطوط الخلوية السرطانية لدراسة مدى تأثير المستخلصات قيد الدراسة مستخلصات شمع العسل على نمو الخلايا في المختبر وبالتالي معرفة مواصفات المستخلصات كمضادة للأورام وكان العمل في قسم أبحاث السرطان في مركز بحوث التقنيات الإحيائية بجامعة النهدين . وخط الخلايا المستخدم هو (L20B) وهي خلايا فأر متحولة (Mice Transformed cell Line). في هذه الطريقة يتم حساب نسبة عدد الخلايا ضمن الظروف المثلى للنمو بدون إضافة المستخلصات المعنية وعندها يكون الناتج يمثل المجموعة الضابطة (control). بعد ذلك يتم إضافة المستخلصات لغرض معرفة تأثيراتها على نمو الخلايا في الخطوط المنتخبة.

## 3- النتائج والمناقشة :

الكشوفات الكيميائية:

جدول (1) يبين الكشوفات الكيميائية للمواد الفعالة الموجودة في شمع العسل (*Bees Wax*) , وقد أظهرت الكشوفات تواجد أصناف مهمة من المركبات والمعروفة بفعاليتها الدوائية.

جدول 1 : نتائج الكشوفات الكيميائية للمواد الفعالة في شمع العسل (*Bees Wax*)

ت	الصف	نوع الكاشف	التغير	المستخلص المائي	المستخلص الكحولي
1	القلويدات	دارجنديروف	لون برتقالي	-	-
2	التانينات	كلوريد الحديدك	لون اخضر زرق	-	-
3	التانينات المكثفة	خلات الرصاص	راسب بني فاتح	-	-
4	الفلافونيدات	محلول الامونيا	لون اصفر	-	-
5	الأحماض الامينية	التنهايدرين	لون ارجواني	+	+
6	الفينولات	فيروسيانيد البوتاسيوم	لون اخضر زرق	+	+
7	الرتنجات	حامض الهيدروكلوريك	ظهور عكرة	+	+
8	التربينات	سالكوفسكي	لون احمر داكن	+	+
9	السابونينات	كلوريد الزنبيقك	راسب ابيض	-	-
10	الكاربوهيدرات	الفانفول	لون بنفسجي	+	+
11	اللوكانثوسيانيدين	حامض الهيدروكلوريك	راسب احمر	-	-
12	الكلايكوسيدات	كاشف بندكت	راسب احمر	-	-

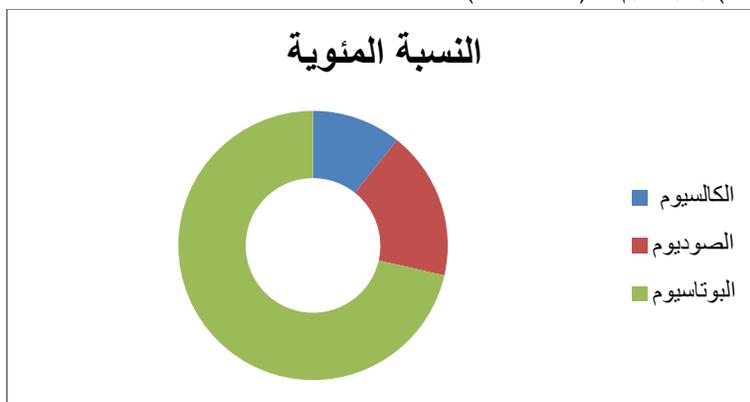
(+) وجود المادة الفعالة و (-) عدم وجود المادة الفعالة

إن وجود هذه المركبات الفعالة يفسر أهمية شمع العسل (*Bees Wax*) ويفسر سبب استخدامه في الطب القديم والحديث وكذلك يثبت القيمة الدوائية لشمع العسل وجاء مطابقا للدراسات في هذا المجال [21], مما يدعو إلى الاهتمام بهذا المنتج والكشف عن مركباته وعزلها وتنقيتها لتوظيفها في الاستعمالات العلاجية.

## تقدير المكونات الفعالة

## 1- تقدير العناصر المعدنية :

يبين المخطط (1) كمية العناصر المعدنية في شمع العسل (*Bees Wax*) بتقنية الانبعاث الالهي حيث أظهرت نتائج البحث أنه يحتوي على الصوديوم ( 250 ppm ) , الكالسيوم (150 ppm) والبوتاسيوم ( 450 ppm ) .



مخطط 1 : يوضح النسب المئوية للعناصر الموجودة في مستخلص شمع العسل (*Bees Wax*)

2- تقدير نسبة الرطوبة والرماد والحامضية لشمع العسل (*Bees Wax*)

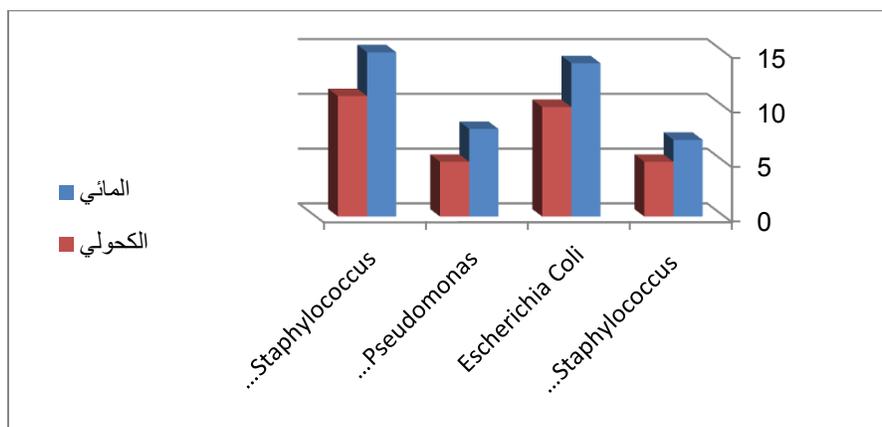
يبين الجدول (2) النسب المئوية للمكونات الأساسية للمرة يوضح احتواء شمع العسل (*Bees Wax*) على نسبة (1.7%) من الرطوبة ونسبة (0.26%) من الرماد أما الأس الهيدروجيني فنسبته (5.7) . وتعتمد نسبة الطوية والرماد إلى عدة عوامل منها مناخية تتعلق باختلاف درجات الحرارة واختلاف فصول السنة حيث أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى فقدان الماء أكثر, وان انخفاضها يقلل من فقدان الماء [22].

جدول 2 : النسب المئوية للمكونات الأساسية والحامضية لشمع العسل (*Bees Wax*)

ت	المكونات	النسبة المئوية
1	الرطوبة	1.7
2	الرماد	0.26
3	الأس الهيدروجيني	5.70

## الدراسة الحيوية ضد البكتريا

تم دراسة الفعالية البايولوجية ضد البكتريا المرضية لمستخلصات شمع العسل (*Bees Wax*) حيث تم دراسة فعالية تلك المستخلصات كل على حدة وباستخدام أربعة أنواع من البكتريا المرضية وهي ( *Pseudomonas Aeruginosa* , *Staphylococcus aureus*, *Escherichia Coli* ) وقد أظهرت المستخلص الكحولي لشمع العسل (*Bees Wax*) أعلى فعالية حيث بلغ قطر التثبيط (20) ملم بالنسبة للبكتريا (*Epidemidis*) (10) ملم بالنسبة للبكتريا (*Staphylococcus*) (2). إن الفعل التثبيطي للمستخلص الكحولي يعود إلى احتواءها على معظم المركبات الفعالة التي يحتويها شمع العسل في حين أن المستخلص المائي كان الأقل فعالية من المستخلص الكحولي وقد يعود السبب بذلك إلى إمكانية تواجد أكثر المكونات الفعالة من شمع العسل بسبب الكحول مما يزيد من فعاليته التثبيطية ضد البكتريا المرضية, ولغرض تفسير التأثير على البكتريا فقد يكون بسبب وجود مجاميع الهيدروكسيل (-OH) الموجودة في شمع العسل والتي لها القدرة على تكوين أو اصر هيدروجينية بين مجموعة الهيدروكسيل في تلك المركبات وجزئيات الماء في الخلية البكتيرية والتي يكون الماء (90%) من وزنها مما يؤدي إلى تعطيل الأعمال الحيوية في الخلية البكتيرية [23].



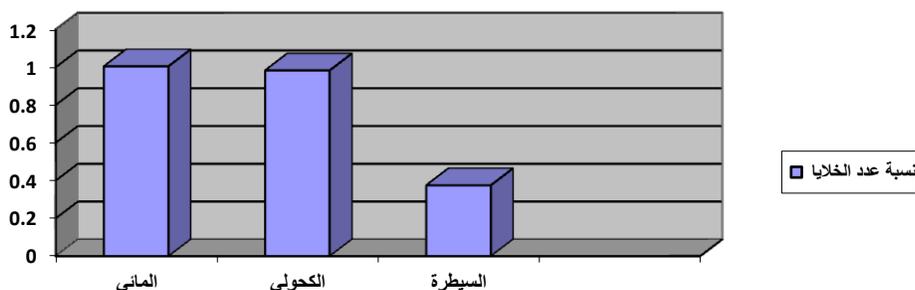
مخطط (2) يوضح نسبة التثبيط لمستخلصات شمع العسل (Bees Wax) ضد البكتريا المرضية

اختبار تأثير المستخلصات ضد الخلايا السرطانية :

تم استخدام نوع من الخطوط الخلوية السرطانية لدراسة مدى تأثير مستخلصات شمع العسل (Bees Wax) على نمو الخلايا في المختبر وبالتالي معرفة مواصفات المستخلصات كمضادة للأورام.

خط الخلايا السرطانية المستخدم هو (L<sub>20</sub>B) وهي خلايا فأر متحولة (Mice Transformed cell Line).

في هذه الطريقة يتم حساب نسبة عدد الخلايا ضمن الظروف المثلى للنمو بدون إضافة المستخلصات المعنية وعندها يكون الناتج يمثل المجموعة الضابطة (control). بعد ذلك يتم إضافة المستخلصات لغرض معرفة تأثيراتها على نمو الخلايا في الخطوط المنتخبة. تم تقسيم المستخلصات إلى ثلاثة مجموعات، تضمنت الأولى المستخلص المائي والمجموعة الثانية تضمنت المستخلص الكحولي، بينما كانت المجموعة الثالثة المجموعة الضابطة. تم تحليل النتائج المستحصلة إحصائياً بطريقة (one way ANOVA) فبينت النتائج التالية، حسب المخطط (3) والذي يوضح تأثير المستخلصات على نسبة عدد الخلايا عند استخدام الخط الخلوي (L<sub>20</sub>B)، يتضح أن المستخلص الكحولي كان لها التأثير الأكبر على نسبة عدد الخلايا النامية وكان التأثير معنوياً ( $P < 0.05$ ) وهذه النتيجة مطابقة لما منشور في الأدبيات [24-26]. كما كان تأثير المستخلص المائي ذا تأثير معنوي ( $P < 0.05$ ) لكن نسبة التثبيط - كما في الشكل - اقل تأثيراً من المستخلص المائي.



مخطط 3: تأثير المستخلصات على نمو الخلايا في الخط الخلوي (L<sub>20</sub>B)

4- شكر : يتقدم الباحثان بالشكر والتقدير إلى قسم الكيمياء - كلية التربية للبنات- جامعة الانبار لما قدمه من تسهيلات بتوفير المواد والأجهزة المختبرية والمختبرات لانجاز هذا البحث .

5- المصادر:

- [1] (A) R. H. Brown, "Beeswax"; (2nd edition) Bee Books New and Old, Burrowbridge, Somerset UK. (1981).  
(B) Umney, Nick; "Shayne Rivers Conservation of furniture"; Butterworth-Heinemann. pp. 164 (2003).
- [2] (A) Uwe Wolfmeier, Hans Schmidt, Franz-Leo Heinrichs, Georg Michalczyk, Wolfgang Payer, Wolfram Dietsche, Klaus Boehlke, Gerd Hohner, Josef Wildgruber "Waxes" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, (2002). (B) LOK Congdon, "Water-Casting Concave-Convex Wax Models for Cire Perdue", Bronze Mirrors. American Journal of Archaeology, 89 (1985) 511-515.
- [3] (A) Joel Loveridge, "The chemistry of bees". School of Chemistry, University of Bristol, (2005).  
(B) R. Badami, K. Patil, "Structure and occurrence of unusual fatty acids in minor seed oils". Prog.Lipid Res., 19 (1981) 119-153.
- [4] (A) F. Beisson, Y. Li-Beisson, M. Pollard, Solving the puzzles of cutin and suberin polymer biosynthesis. Curr. Opinion Plant Biol., 15 (2012) 329-337, (2012). Gunstone, F.D., Harwood, J.L. and Dijkstra, A.J. (Editors), The Lipid Handbook (3rd Edition). (CRC Press, Boca Raton) (2007).
- [5] (A) Napier, J.A. The production of unusual fatty acids in transgenic plants. Annu. ev. Plant Biol., 58(2007)295-319. (B) C. Smith, Occurrence of unusual fatty acids in plants. Prog. Chem. Fats other Lipids, 11 (1971) 137-177.
- [6] الشحات, نصر أبو زيد, "النباتات والأعشاب الطبية", الدار العربية للنشر والتوزيع, (2000).
- [7] Van, P.J., "Nutritional ecology of the ruminants", 2<sup>nd</sup> ed, Cornell university press. Ithaca, N.Y., USA (1994).
- [8] الدجوي, علي, "موسوعة إنتاج النباتات الطبية والعطرية", الكتاب الثاني, مطبعة الأطلس, القاهرة (1966).
- [9] السلامي, وجيه مظهر, "تأثير مستخلصات نباتي المديد والهندال في الأداء الحيوي لحشرة من الحنطة", أطروحة دكتوراه فلسفة, كلية العلوم, جامعة بابل (1998).
- [10] R. Mohammed, J. Peng, M. Kelly, T. Mark, "Cyclic heptapeptides from the Jamaican sponge stylissa Caribica", J. Nat. Prod., 69(12) (2006) 1739-1744.
- [11] M. Kato Mizuna, F. Fujimura T., Iwama M., M. Iric H. Krozier., H. Ashihara, "Purification and characterization of caffeine synthesis from tea leaves", Plant Physiology, 12 (1999) 597-585.
- [12] Al-khazragi S.M., M.Sc. Thesis, College of pharmacology, university Of Baghdad, (1991).
- [13] Vandpitte J., Engback K., Piot P. and Heuck C.C. "Basic laboratory procedures in clinical bacteriology" WHO., Geneva, (1991) 78-110.
- [14] Brown R. and Poxton I.R. "Centrifuges, colorimeters and bacterial counts in: Mackie and Mc Careney practical medical microbiology" by Collee, J.G.; Fraser, A.G.; Marmion, B.P. and Simmons A., fourteenth edition, Vol. I, Churchill Livingstone, New York, (1996) 845-852.
- [15] Sageska y. M., uemura T. "Anti-microbial and anti-inflammatory actions of tea leaves saponin", Yaugaku zasshi, Mar., 116(3) (1997) 238.
- [16] Vishwanath M. Saradesai, "Introduction to clinical Nutrition", New York, Marcel Dekker, INC., (1997).
- [17] Fattin S., "The Complete book of Minerals for Health", pennsalnania, (1981).
- [18] J. Stem, P. Masson "phlorotannine protein interaction", J. Chem. Ecolo., 22 (1966) 1887-1889.
- [19] سلمان, رياض رشيد, فضل الله, يوسف جورج, "الكيمياء الحياتية العملي", وزارة التعليم العالي والبحث العلمي, جامعة بغداد, بيت الحكمة, (1989).
- [20] A. Pohanka, A. Menkis, R. Broberg, "Low Abundance Kutznerides from Kutzeneria", J. Nat. Prod., 69 (12), (2005) 1776-1781.

- [21] Khuzai R.F., Rahan J., Al-Dori N., In Vitro effects of some local Medicinal plants growing in Jordan, J. Appl. Sci, 1(1) (1999) 46-52.
- [22] الدلالي , باسل كامل و الركابي , كامل محمود , " كيمياء الأغذية " , دار الكتب للطباعة والنشر , جامعة الموصل , (1988).
- [23] Allan G. , Robert A. , Denis St. J. Michael J. S. and James S. "An illustrated colour text clinical biochemistry ,ed. 2ed ,UK,( 1999) 106 -114.
- [24] Grimshaw, J., "Deposides, Hydrolysable Tannins, Lignans, Lignin and Humic Acid". Coffeys.(ed), Vol. 111, Part D. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Co., (1976).
- [25] Jing Y, Waxman S. Structural requirements for differentiation induction and growth-inhibition of mouse erythroleukemia cells by isoflavones. Anticancer Res;15(4) (1995)1147–52.
- [26] Yin F, Giuliano AE, Van Herle AJ. Signal pathways involved in apigenin inhibition of growth and induction of apoptosis of human anaplastic thyroid cancer cells. Anticancer Res; 19(5B) (1999) 4297–303.

### **Aqueous and alcoholic extracts of the (*Bees Wax*) and study its activity against bacteria and tumors**

Omar H. Al-Obaidi, waled F. Al-Hiti

*Chemistry Department, Education College for Women, Al-Anbar University, Baghdad, Iraq*

#### **Abstract:**

This study included the determination of minerals in (*Bees Wax*) such as " Na, Ca and K" using Flame photometer. The concentrations of these minerals were (50 ppm), (30 ppm) and (200 ppm) respectively. The anti-bacterial activity study was performed for the active materials isolated from (*Bees Wax*) against two genus of pathogenic *bacteria*, *Escherichia Coli*, *Pseudomonas Aeruginosa*, *Staphylococcus Epidemidis* and *Staphylococcus aurous* by using agar-well diffusion method. It appeared from this study that all of the extraction have inhibitory effect on bacteria was used. The inhibition zone diameter varies with the type of active compound, its concentration and the genus of bacteria. Has been the use of one type of cell lines of cancer to study the impact of (*Bees Wax*) on the growth of cells in the laboratory and thus know the specifications of CAS anti tumor line cells, the user is (L<sub>20</sub>B) the cells of a mouse mutant (Mice Transformed cell Line).

**KEYWORDS:** | Bees Wax | Antibacteria | Antibacteria|



ISSN 2226-0722

## Journal of Iraqi Industrial Research



### تحضير الكيتوسان كمنشط للخلية النباتية

محمود حسن علي ، كفاح احمد جبارة، هوازن عبد الله عباس ، هند وليد مصطفى ، هادي مهدي عبود

دائرة البحث والتطوير الصناعي ، وزارة العلوم والتكنولوجيا ، بغداد ، العراق

#### الخلاصة :

الكيتوسان هو مادة سليلوزية (متعددة السكريات) له استخدامات كثيرة في نواحي عديدة في حياتنا اليومية وأهمها استخدامه للأغراض الزراعية ، وقد تم تحضيره من مادة الكايتين وهي المادة الأكثر تواجد في الطبيعة حيث تتألف منها الهياكل الخارجية للحشرات والمفصليات والرخويات والمحار . وعند طحن مادة الكايتين وأجراء عملية (Deacylation) لها أي انتزاع مجموعة (الاستيل) منها تتحول إلى كيتوسان . ولكون تركيبة الكايتوسان تشبه تركيبة الألياف النباتية (السليلوز) لذلك يكون تحضيره واستخدامه للأغراض الزراعية عملية تعطي نجاح مؤكد حيث يحول الخلية النباتية من خلية حساسة إلى خلية مقاومة لها القدرة على تحمل الظروف البيئية ومقاومة الأمراض المختلفة ، لذا فإن هذه المادة تغنينا عن استخدام المبيدات الزراعية التي تؤدي إلى تلوث البيئة ، وللكايتوسان استخدامات بشرية صحية بالإضافة إلى استخدامه في تصفية المياه .

الكلمات الدالة : الكايتوسان | الكايتين | أستلة الكايتين

© 2014 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

#### 1. المقدمة

المواد البوليمرية مرتبطة مباشرة بحياتنا اليومية وقد كسبت أهمية بسبب التلوث البيئي للمادة الصناعية غير القابلة للتفكك ، يعتبر الكايتوسان مادة شبه بوليمرية طبيعية قابلة للتحلل ولا تلوث البيئة ، يشترك الكايتوسان من الكايتين (وهو ثاني مادة متوفرة طبيعياً بعد السليلوز) بواسطة سحب مجموعة

الاستيل بوجود محلول قاعدي حار والكايتوسان copolymer مكون من:

20% من 2-acetamide-d-glucose-(1-4)- $\beta$

و 80% من 2-amino-d-glucose-(1-4)- $\beta$

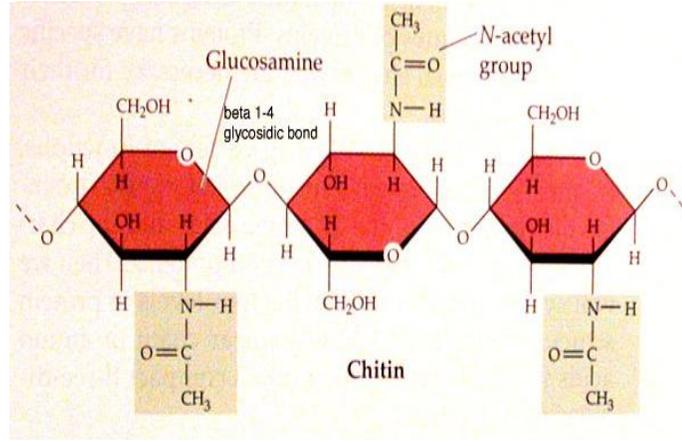
وله استخدامات متعددة منها :

- يقوم بإعطاء النبات القدرة على مقاومة الأمراض .
- يمنع امتصاص الدهون في جسم الإنسان مما يحافظ على المستوى الطبيعي للكوليستيرول .
- يقوم بتصفية الماء من مركبات الفسفور والدهون والعناصر الثقيلة . [ 1 , 2 ]

#### 2. الجزء العملي

##### 1. الكايتين : (chitin)

هي الألياف الطبيعية مشتقة من التركيب الخارجي لكثير من المفصليات والرخويات والاسفنجيات مثل الحشرات وبعض الخلايا الفطرية والطحلبية الخضراء ، وهو عبارة عن الألياف (متعدد السكريات) يشبه السليلوز في تركيبه الكيميائي وهو بوليمر خطي غير متفرع ( [ 3(d - glucosamine) ]



هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) مادة صلبة متميعة على شكل حبيبات او قشور بيضاء لها القابلية على امتصاص الماء وثاني اوكسيد الكربون من الهواء لذا يجب حفظها بأغلاق محكم ويجب التعامل معها بحذر شديد لانها مادة قلووية حارقة , تذوب في الماء والكحول والكلبيسيرين .[3,6]

### طريقة العمل

تم تحضير الكايتوسان بعدة خطوات :

1. يمزج الكايتين مع محلول هيدروكسيد الصوديوم وتجرى عملية التصعيد للمزيج عند درجة حرارة 110م° ولمدة 5 ساعات .
2. يبرد المحلول الى درجة حرارة الغرفة .
3. يرشح المحلول ويؤخذ الناتج من الترشيح ويغسل بالماء المقطر عدة مرات الى ان نحصل على PH=7 اي يصبح الراشح متعادل .
4. يؤخذ الناتج ويخفف في فرن حراري عند درجة حرارة 60م° لمدة ساعتين وتحسب نسبة الرطوبة بحيث تكون 5% .

### أجراء الفحوصات المختبرية

1. تم اجراء فحص FTIR للمادة المحضرة مختبريا ومقارنتها مع المادة الاصلية (Chitosan) وكان فحص طيف الاشعة تحت الحمراء مطابق مع المادة الاصلية .
2. تم حساب درجة الاستلة للكايتوسان المحضر من خلال فحص FTIR وكانت درجة الاستلة للكايتوسان الاصلي بقيمة (13%) ودرجة الاستلة للكايتوسان المحضر (15%) .
3. تم قياس نسبة الرطوبة للناتج المحضر (4.8) .
4. تم حساب الوزن الجزيئي للكايتوسان المحضر من معادلة (Mark – Houwink Equation): [ 5 , 4 ]

$$\eta = \eta - 1 = 6.945 - 1 = 5.945$$

$$[\eta] = KMa$$

باعتبار ان الكايتوسان مادة بوليمرية حيث أن (K, a) ثوابت تعتمد على نوع المذيب ونوع البوليمر. [9]

5. حساب اللزوجة لهذه المادة البوليمرية من معادلة :

$$\eta/C = [\eta] + K[\eta]^2 C \dots \dots \dots \text{Huggins. (1)}$$

$$\ln \eta/C = [\eta] + K[\eta]^2 C \dots \dots \dots \text{Kraemer. (2)}$$

من المعادلتين اعلاه (1,2) فإن اللزوجة الجوهرية هي :

$$\eta = \sqrt{2/C} (\eta - \eta) \dots \dots \dots (3)$$

حيث ان (η) هي اللزوجة النوعية وهي تساوي اللزوجة النسبية ناقص واحد. [ 8 , 7 ]

$$\eta \text{ (relative viscosity)} = \tau / (\tau_0)$$

$$\eta = \eta - 1$$

حيث (τ) تمثل زمن جريان المادة المحضرة المذابة في المحلول .

(τ) تمثل زمن جريان المحلول في فحص اللزوجة

C و K ثوابت, حيث K في هذه الحالة تساوي (0.5), تركيز الكايتوسان في المحلول .

6. حيث تم تحضير محلول منظم (Buffer Solution) من حامض الخليك بتركيز (0.1M) وخلات الصوديوم (0.2M) وأذابة (0.5غم) من الكايتوسان وقياس اللزوجة للمحلول عند درجة حرارة 30 م° تم اخذ قيمة K, a من المصادر في نفس الظروف المستعملة في التجربة اعلاه وهي

$$a=0.76$$

$$K=3.5 \times [10]^{-4}$$

طريقة الحساب: [ 10 , 11 ]

$$\tau=619.627$$

$$\tau_0=89.22$$

$$\eta = \tau/\tau_0 = (619.627)/(89.22) = 6.945$$

وبتطبيق معادلة رقم (3) فان اللزوجة الجوهرية:

$$\eta = \sqrt{2/C} (5.945 - \ln 6.945) \\ = 5.6609$$

$$5.6609 = 3.5 \times 10^{-4} [M] \\ M = 345113.5 = 3.45 \text{KDa}$$

$$\text{Dalt} = 345.11 \text{ KDa}$$

$$\text{Dalt} = 345.11 \text{ KDa}$$

### 3. النتائج والمناقشة

1. تم تحضير الكايتوسان من مادة الكايتين المستخلصة من القشريات بواسطة التصعيد مع محلول قاعدي حيث يتم في هذه العملية ازالة مجموعة الاسيتيل من الكايتين (-CH<sub>3</sub> CO-) وهذه العملية تسمى الاستلة .
2. عملية الاستلة تحرر مجموعة (-NH) في الكايتوسان مما يعطيه صفة الايون الموجب وهذه الصفة اعطته اهمية خاصة لاستعماله في كثير من الصناعات (الدوائية , الغذائية , مواد التجميل , تنقية المياه , ... ) .
3. يعمل الكايتوسان على تحفيز النبات لمقاومة الامراض الفايروسية بالاضافة الى سد مسامات الاوراق بصورة جزئية مما يعمل على قلة فقدان الماء لذا يعتبر (anti-transparent) مانع التعرق لذا يعمل على حماية المحاصيل الزراعية .
4. مادة الكايتوسان (قطب موجب) يعمل على جذب الاحماض الدهنية وعاقتها عن الحركة اي ان المواد الدهنية في القناة الهضمية تنجذب لهذه المادة مكونة معقدا غير قابل للهضم والامتصاص يطرح مع الفضلات بدلا من تخزينها كدهون في الجسم وهذا يؤدي الى نقصان الوزن والحفاظ على مستوى الكوليسترول بالحد الطبيعي .
5. يستعمل الكايتوسان في تنقية المياه في عمليات الترشيح حيث يعمل على امتزاز بعض العناصر الثقيلة وازالة الزيوت من الماء . حيث يعمل الكايتوسان كمصفاة للمواد العالقة بربط الجزيئات الدقيقة المترسبة مع بعضها البعض مما يؤدي الى ازلتها بسهولة .
6. تكمن اهمية هذا البحث لكونه يتناول جانبين مهمين في حياتنا (الاستخدام البشري , الاستخدام النباتي ) . تم حساب معدل الوزن الجزيئي , الرطوبة , درجة الاستلة وتم اخذ طيف الاشعة تحت الحمراء ومقارنته مع النموذج التجاري وكانت النتائج مطابقة .

### 4. الاستنتاجات

- 1- يعتبر الكايتوسان مادة صديقة للبيئة لأنه يجعلنا نستغني عن استخدام المبيدات الكيماوية لوقاية المزروعات من الأمراض .
- 2- الكايتوسان مادة متعددة الاستخدامات حيث يستخدم لتحديد أو تقليل نسبة الكوليسترول في جسم الإنسان ويمكن استخدامه في تصفية المياه من الزيوت وامتصاص البقع الزيتية والعناصر الثقيلة .
- 3- أن مادة الكايتين تعتبر من المواد الأكثر توفر في الطبيعة وهي المادة الأولية لتحضير الكايتوسان الذي ينشط الخلية النباتية ويحولها إلى خلية مقاومة للأمراض .
- 4- بما ان الكايتين موجود في قشور الحشرات والمفصليات فمن الممكن انشاء مستعمرات من هذه الكائنات لغرض الحصول على كميات كبيرة من الكايتين لاستخدامه كمادة أولية لتحضير الكايتوسان ..

### 5. الشكر

نتقدم بالشكر الجزيل الى وزارة العلوم والتكنولوجيا , دائرة البحث والتطوير الصناعي , بغداد , العراق

- [1] T. Al-Exandre, T. pualino, A. Jullianal. K. Simionato, C. Juliana, C. Garcia J.Nozaki , "Characterization of Chitosan and Chitin Produced from Silkworm Chrysalides", Chemistry Department , Mariga State University, Av. Colombo, 5790 CEP ,87020 mARINGApr, Brazil (1988).
- [2]F. Abd-El-Kareem, S. Neha, S. El-Mougy, G. Nadia, G. El-Gamal, Y. Fotouh, Use of Chitin and Citosan Against Tomato Root Rot Disease Under Greenhouse Conditions By Department ofPlant Pathokogy, National Research Canter, Giza, Egypt ,( 2007).
- [3] A.T., ET AL,"Panatino"(2005).
- [4] K. Basavaraju, ,"Preparation of Chitosan and its Miscibilit Studies with Gelation Using Viscosity, Ultrasonic&Refractive Index University of Mysore", India (2006).
- [5] K. Chang,"Hetrogeneous N - deacetylation of Chitin in Alkaline Solution", National Taiwan Ocean University , Department of Marine Food Science, (1997).
- [6] M. Frit, Induced Resistance in Plants agarns Insects and Dieases- Granada, Spain, (2009).
- [7]Hawley, G.G, The Condensed Chemical Dictionay, Van-Nostrand Reinhold Company, N.Y., (1981)
- [8] D. Kishore, R. Rane, G.Hoover An Evaluation of Alkali And Acidic Treatment for chitosan Extraction from Fungi Department of Food Science, University of USA Delaware, Newark(1971)
- [9]M. Laka, S. Chermiyavskaya,," Preparation of Chitosan Powder & Investigation of its Properties Proc." Estonian Acd. Sci. Chem., 2 (2006) 78 –84.
- [10] B. Liang, k. Chang, G. Tsai, J. Lee , Rong Fu"Deacetylation N-eacetylation of Alkaline Solution by National Taiwan University, Department of Marine Food Science, 2 Pei-Ning Road, Keelung 20224, Taiwan, ROC (2000).
- [11]United States Patent 6310188. "Method for Producing Chitin or Chitosan.

## Preparation of Chitosan as Activator to the Plant Cell

Mahmoud H. Ali, Ahmed K. Jabbarh, Hawazen A. Abbas, Hind W. Mustafa, Hadi M. Abboud

*Industrial research & development directory, Ministry of Science and Technology, Baghdad, Iraq*

### ABSTRACT

The chitosan is a cellulose (multiple saccharine) using in different field in our daily lives and the most important uses in agricultural purposes, chitosan synthesized from chitin, which is a high presence in nature, as comprising. The exoskeletons of insects, arthropods, mollusks and shellfish. Chitosan produce by grinding and deacetylation of chitin (elimination of acetyl give up from chitin and converts to chitosan). Due to the composition of chitosan is similar to the composition of the plant fiber (cellulose). So , be prepared and used these material for agricultural purposes give a perfect success and converts the plant cell from sensitive cell to resistance cell its ability to with stand environmental conditions and have ability to resistance various diseases . Therefore, this material will avoid or enrich us agricultural pesticides that lead to environmental pollution, also then one other human healthy uses addition to use it in water purification.

**KEYWORDS:** | Chitin | acetylation | Chitosan |



## تنشيط البنتونايث العراقي: الجزء (III) التنشيط بحامض الكبريتيك

علوان نصيف جاسم، زهير خضير عباس، قريش عباس كاظم، انوار شاكر ابراهيم

مركز البحوث الكيماوية والنبتروكيماوية، هيئة البحث والتطوير الصناعي، وزارة الصناعة والمعادن، بغداد، العراق

### الخلاصة:

لأغراض هذا البحث استخدمنا البنتونايث الكالسيومي العراقي من ترسبات وادي بشيرة في الصحراء الغربية من العراق وتم التنشيط بتركيز مختلفة من حامض الكبريتيك من 25% حجماً إلى 70% حجماً ولمدة أربع ساعات بدرجة حرارة  $98^{\circ}\text{C}$  تحت مكثف عاكس. تم إجراء الفحوصات الآتية قبل وبعد عملية التنشيط: حيود الأشعة السينية (XRD)، سعة تبادل الأيونات الموجبة (CEC)، حجم الدقائق بطريقتي ليزيرية، المساحة السطحية النوعية (S) وحجم المسام النوعي (V) بطريقة (BET). كذلك تم الفحص بأطياف FTIR الاهتزازية واستعمل جهاز الامتصاص الذري (AA) لقياس تراكيز العناصر المختلفة إضافة إلى فحص حجم وشكل دقائق البنتونايث وطبيعة سطحه بواسطة المجهر الضوئي الماسح ومجهر القوة الذرية (AFM). تتغير قيم V و S بشكل متذبذب مع تغير تركيز حامض الكبريتيك وازدادت قيمة S من  $63.22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  للبنتونايث الطبيعي إلى  $234.94 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  عند تركيز 50% VOL. كما وبينت فحوصات الأشعة الاهتزازية وحيود الأشعة السينية ان البنتونايث المنشط يبقى محتفظاً بخواصه البلورية حتى عند تراكيز عالية من حامض الكبريتيك وتحت ظروف هذا البحث.

الكلمات المفتاحية: البنتونايث | التنشيط بحامض الكبريتيك | المساحة السطحية النوعية | حجم المسام النوعي | حيود الأشعة السينية | FTIR

© 2014 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

### 1- المقدمة:

تعرف الأطنان على أنها مواد طبيعية مستخلصة من الأرض ولها حجوم حبيبية صغيرة وذات خواص بلاستيكية حسب محتوى الماء فيها . وتقسّم إلى ثلاثة أنواع :

1- الكاؤولين kaolin.

2- الايلايت elite.

3- السمكتايت smectite [1,2].

يقع البنتونايث ضمن مجموعة السمكتايت الذي يتكون من صخور بركانية لذلك فهو يتواجد قرب البراكين كترسبات متجمعة. تتواجد ترسبات البنتونايث في العراق في الصحراء الغربية في منطقة الطريفاي و هذه الترسيبات تشكل طبقة بسبك (0,5-1,1م) وعمرها نحو (60-65) مليون سنة تحت طبقة غطائية بسبك (1,5-3,5م). يتكون البنتونايث من مونتوريلونايث وبنسبة تقارب (70%)، كذلك يحتوي على كثير من العناصر والمكونات المعدنية مثل الحديد والألمنيوم وغيرها. والبنتونايث لا يمكن الاستفادة منه كثيراً بشكله الطبيعي لذلك يجب تنشيطه بالطريقة الحامضية (أو بطريقة غيرها) لتحسين خواصه الطبيعية بغية الاستفادة منه لاحقاً. وهذا ما يختص به مشروع بحثنا الحالي وهو التنشيط الحامضي للبنتونايث العراقي الطبيعي بحامض الكبريتيك. البنتونايث بقدرة امتصاص محددة لذا يتم تفعيله بالحامض مما يجعل البنتونايث يستخدم في عملية قصر الدهون و الشحوم النباتية و الحيوانية و دهون مصافي النفط إذ يزيل الشوائب و المواد الملونة الموجودة في الدهون ويستعمل كعامل حفاز في عمليات التكسير الحراري أيضاً [3-6]. استخدم الباحثون حامض الفسفوريك في عملية التنشيط و تبين انه يزيل الكثير من ايونات الألمنيوم من البنتونايث بتحويلها إلى مركبات فوسفات الألمنيوم و بذلك تتحسن نوعيته. واستعمل أيضاً في عملية التنشيط حامض الهيدروكلوريك بتركيز و ظروف مختلفة مع وجود جهاز العاكس الحراري [7-9]. واستخدم حامض الكبريتيك أيضاً بتركيز و ظروف مختلفة [10-13]. وكذلك استخدم حامض الخليك في عملية التنشيط هذه [14]. كما و جرت محاولات لمعاملة البنتونايث المنشط حامضياً ببيروكسيد الهيدروجين للحصول على نتائج أفضل [15].

### 2- الجزء العملي:

تم شراء البنتونايث المستخدم في هذا البحث من الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين وتم جلبه من موقع وادي بشيرة/الصحراء الغربية في العراق. وهو من النوع الكالسيومي والمطحون لغاية -75 مايكرون وتم استخدام حامض الكبريتيك (J.T.Baker) لتنشيط البنتونايث الطبيعي الكالسيومي و بتركيز 25% Vol (25-70) كما في التفصيل أدناه [16]:

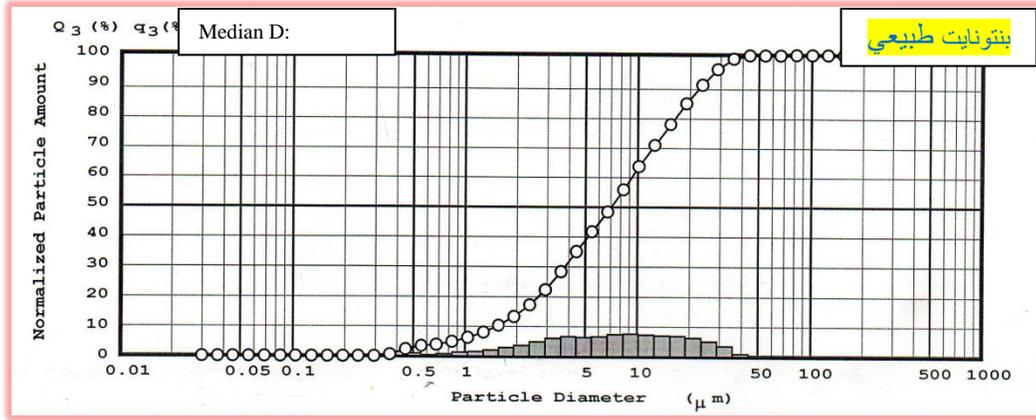
- 1- أضفنا 500 مل من حامض  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بتركيز 25% حجماً إلى 25 غم من البنتونايث المجفف مع التحريك المستمر.
- 2- التسخين بواسطة حمام مائي مع استمرار التحريك لمدة أربع ساعات و بدرجة ( $98^{\circ}\text{C}$ ) بوجود المكثف الحراري العاكس.
- 3- يترك المحلول ليبرد و يبرد ثم يرشح تحت ضغط مخلخل. يغسل الراسب بالماء المقطر عدة مرات للتخلص التام من ايونات الكبريتات.
- 4- يجفف الراسب لمدة 24 ساعة في الفرن الكهربائي و بدرجة ( $110^{\circ}\text{C}$ ).

5- أعيدت نفس الخطوات أعلاه باستخدام حامض الكبريتيك بالتركيز الأخرى (35%، 45%، 50%، 55%، 60%، 70%) حجماً.

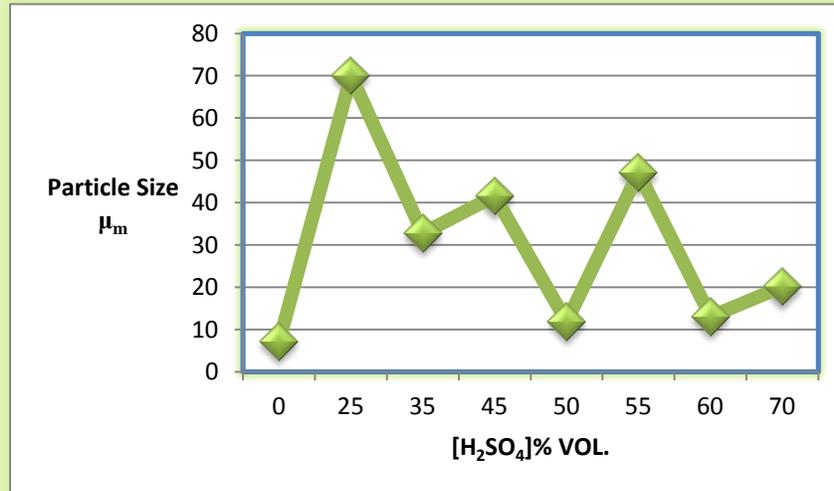
### 3- النتائج والمناقشة:

بعد ان تمت عملية تنشيط البنتونايت بتركيز مختلفة من حامض الكبريتيك، نحاول في هذه الفقرة التوسع بطرق فحص وتحليل البنتونايت المنشط ومقارنته مع النوع غير المنشط لمعرفة التغير الذي طرأ على صفاته المهمة تأكيداً على حصول عملية التنشيط ولتحديد مدى الاستفادة من ذلك لاحقاً ومناقشة تلك النتائج ومقارنتها بالأعمال المتشابهة قدر الامكان.

**طبيعة البنتونايت وحجم دقائقه :** عند فحص معدل قطر دقائق البنتونايت بطريقة ليزرية بجهاز (Surface area analyzer) نوع ( Shimadzu sold-2101) لاحظنا و على العموم ازدياد حجم دقائق مسحوق البنتونايت وبشكل متذبذب عند معالته بحامض الكبريتيك. تركزت أقطار الدقائق عند (7 $\mu$ m) للبنتونايت الطبيعي، وصل حجمها إلى أعلى نسبة عند تركيز (25%) إذ بلغت (70 $\mu$ m). والشكل (1) يبين نتائج قياس الحجم الحبيبي للبنتونايت الطبيعي والشكل (2) يوضح تغير الحجم مع تركيز الحامض.



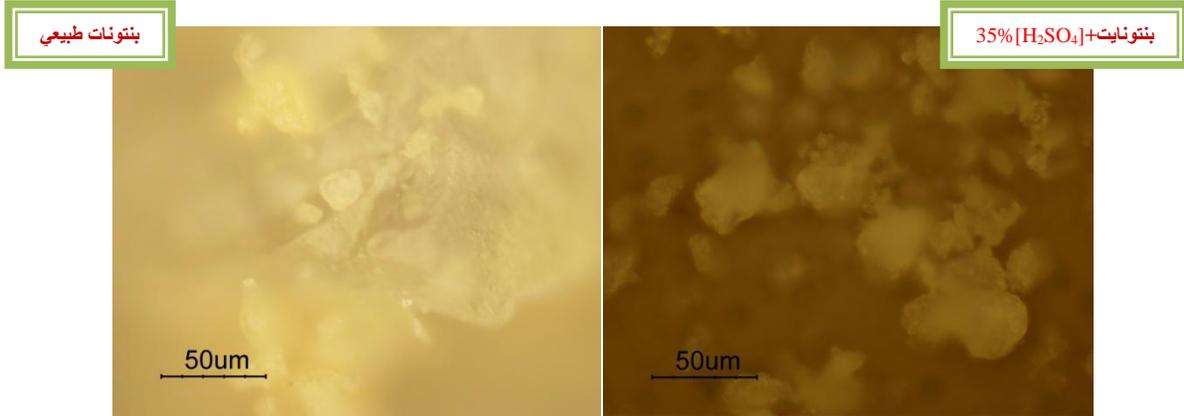
الشكل 1: قياس الحجم الحبيبي للبنتونايت الطبيعي بطريقة ليزرية



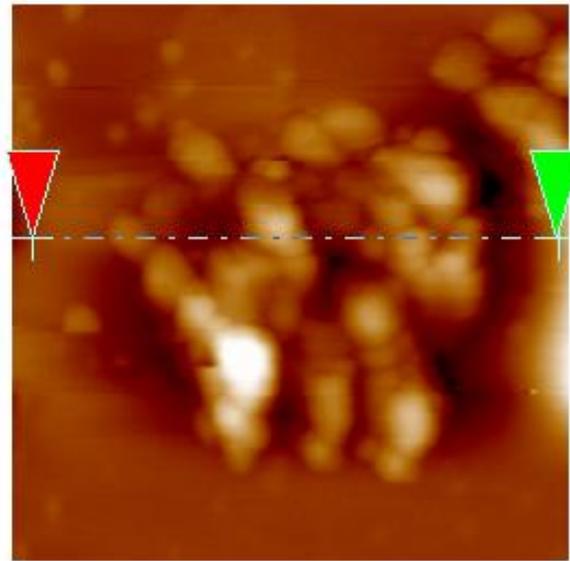
الشكل 2 : تغير متوسط الحجم الحبيبي للبنتونايت مع تغير تركيز حامض الكبريتيك

تعزى هذه الزيادة في الحجم إلى امتصاص الماء ضمن مكونات البنتونايت إضافة إلى تغلغلها بين طبقات المونتموريلونايت مما يؤدي إلى زيادة المسافة بين طبقات بلورة المونتموريلونايت وكما سيبيّن ذلك لاحقاً عند مناقشة فحوصات حيود الأشعة السينية. وان نتيجتنا هذه تتفق مع الأدبيات المنشورة حول هذه النقطة [16]. استخدمنا المجهر الماسح الضوئي (NIKON ECLIPSE-ME600, Camera 1200F) ومجهر القوة الذرية (ATOMIC FORCE MICROSCOPE) نوع : AA300 SCANNING PROBE MICROSCOPE من شركة Angstrom Advanced Inc. لدراسة طبيعة البنتونايت المستخدم في بحثنا هذا قبل وبعد التنشيط الحامضي. والشكل (3) يبين اثر الحامض الواضح على زيادة

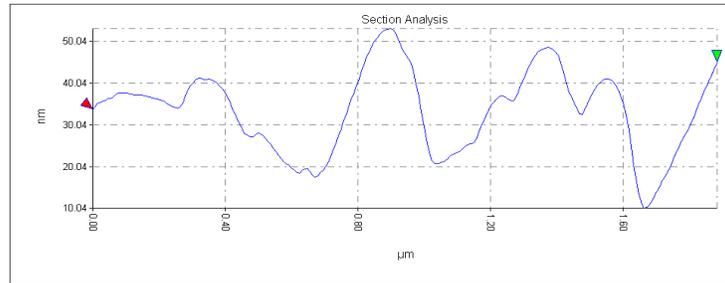
حجم حبيبات البنتونايت. والصورة في الشكل (4) تمثل إشكال عدد محدد من دقائق عالق البنتونايت المرسبة على المايكا. والمخطط الجانبي لإبعاد الدقائق المؤشرة بالخط المنقط من الصورة أعلاه مبين في الشكل (5).



الشكل 3 : صورة بالمجهر الضوئي الماسح تبين اثر الحامض الواضح على زيادة حجم حبيبات البنتونايت



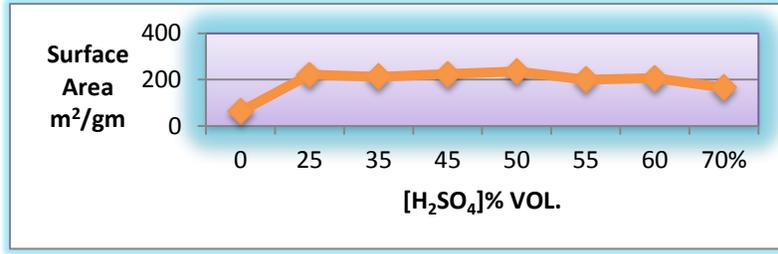
الشكل 4: صورة بواسطة AFM تمثل إشكال عدد محدد من دقائق عالق البنتونايت المرسبة على المايكا



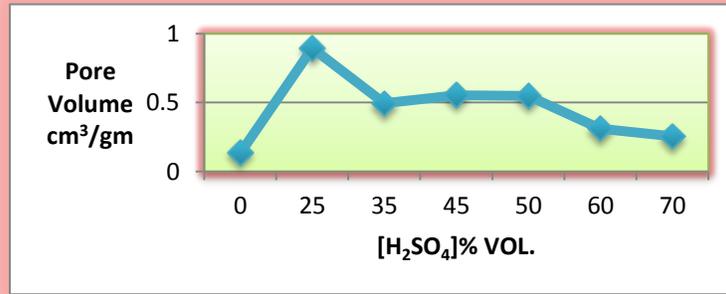
الشكل 5: مخطط جانبي الأبعاد للدقائق المؤشرة بالخط المنقط من الشكل 4

ومن ملاحظة صور و إشكال مجهر AFM يمكن الاستنتاج بان دقائق عالق البنتونايت مسطحة الشكل وتتراوح إبعادها ما بين (40-70 nm) للصغيرة إلى (165-50 nm) للكبيرة والتي تكونت نتيجة لالتصاق صفائح المونتوريلونايت [17].

**المساحة السطحية النوعية وحجم المسام النوعي:** كان لحمض الكبريتيك وبتراكيزه المختلفة أثرا كبيرا على المساحة السطحية النوعية للبنتونايت إذ ارتفعت قيمة المساحة السطحية النوعية للبنتونايت الطبيعي من ( $63.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) إلى أكثر من ( $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) وكانت متغيرة في قيمها حسب تركيز الحمض وبلغت أعلى قيمة لها ( $234.94 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ) عندما كان تركيز الحمض (55%) وحجماً والشكل (6) يمثل تغير المساحة السطحية مع تغير تركيز الحمض. نرى إن الزيادة الكبيرة في المساحة السطحية النوعية بعد التعامل مع الحمض تعزى إلى الفراغ الذي يتركه ذوبان الكربونات الموجودة في البنتونايت إضافة إلى ذوبان العديد من المعادن الموجودة فيه بفعل حامض الكبريتيك. وأيدت تحاليل الامتصاص الذري هذه المناقشة إذ لاحظنا في تجارب سابقة لنا أجريت في هذا المركز (أوليات لم تنتشر بعد) إن تراكيز بعض الفلزات مثل الحديد والكالسيوم والألمنيوم والمغنيسيوم تنخفض في البنتونايت بعد التنشيط بالحمض وتظهر في الراشح لاحقاً، وأن هذه الاستنتاجات تتفق مع ما وجدناه في الأدبيات المختلفة [18]. كذلك ولنفس الأسباب السابقة يزداد حجم المسام النوعي من ( $0.136 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) للبنتونايت غير المنشط إلى قيم عالية تصل ذروتها إلى ( $0.89 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) عند تركيز (25%) حجماً من الحمض وكما يتضح ذلك جلياً في الشكل (7).

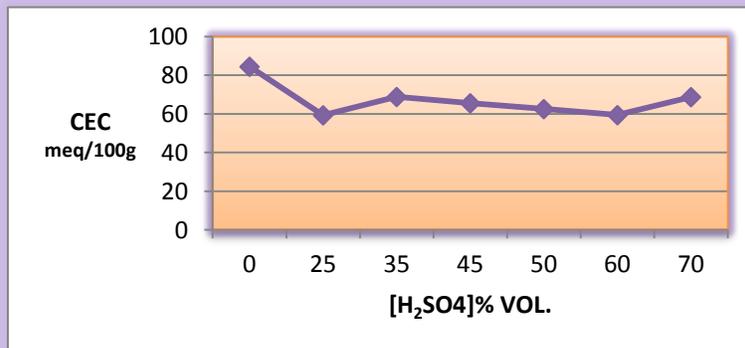


الشكل 6 : تغير المساحة السطحية النوعية للبنتونايت مع تراكيز حامض الكبريتيك المختلفة



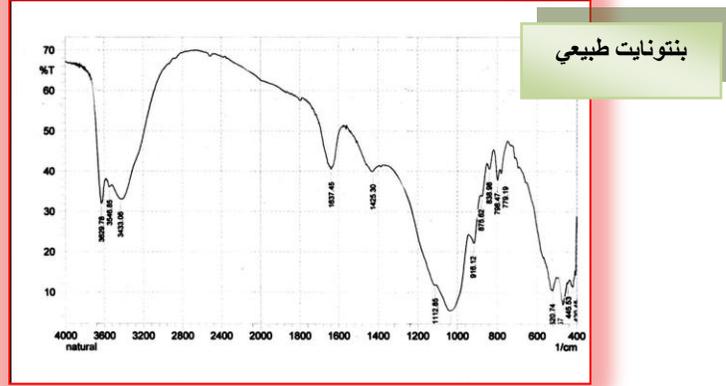
الشكل 7 : يمثل تغير حجم المسام النوعي للبنتونايت مع تغير تراكيز حامض الكبريتيك

**قياس سعة تبادل الايونات الموجبة (CEC):** في هذا الفحص استعملنا صبغة المثيلين الزرقاء (MB) للتفاعل مع البنتونايت [19]. وهذه الصبغة هي كلوريد لملاح أمونيومي موجب يزيح الايونات الموجبة الموجودة في البنتونايت ويحل محلها وان كمية (MB) الممتصة تقل باستعمال حامض الكبريتيك لأنه يذيب الايونات الموجبة القابلة للاستبدال في البنتونايت. كانت قيمة CEC للبنتونايت الطبيعي ( $84.4 \text{ meq}/100\text{g}$ ) وانخفضت إلى ما يقارب ( $60 \text{ meq}/100\text{g}$ ) مع الحمض وكما مبين في الشكل (8). وهي أيضا متذبذبة في قيمها مع تغير تركيز الحمض.

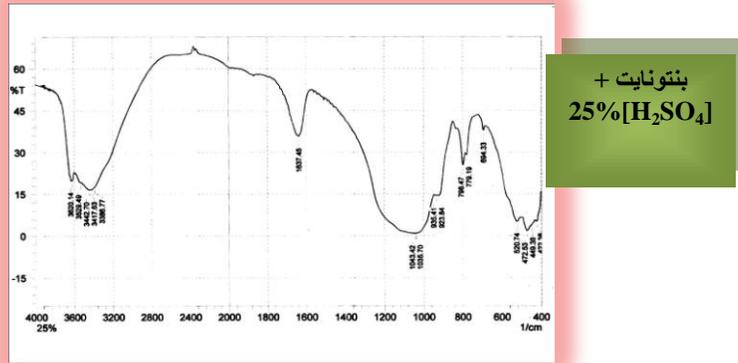


الشكل 8 : يمثل تغير CEC مع تغير تراكيز حامض الكبريتيك

**فحص FT-IR :** الشكل (9) يمثل طيف امتصاص FT-IR للبنتونايت الطبيعي المجفف. إن أطراف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للترددات ما بين  $(400-4000 \text{ cm}^{-1})$  تسلط الضوء على النماذج الاهتزازية الأساسية للوحدات أو المجاميع المكونة للبنتونايت المستخدم. اهتزازات مط الأواصر Si-O و Al-O تقع في منطقة طيف IR ما بين  $(1200-700 \text{ cm}^{-1})$  بينما الأطياف الاهتزازية لانحناء تلك الأواصر تسيطر على منطقة الأطياف ما بين  $(400-600 \text{ cm}^{-1})$ . إن منطقة الامتصاص الاهتزازية عند  $(3624 \text{ cm}^{-1})$  تعزى إلى اهتزازات المط لمجاميع OH التركيبية للمونتموريلونايت (أي ترتبط بتركيبه). وان حزمة الامتصاص المعقدة في منطقة  $(1032 \text{ cm}^{-1})$  ترتبط باهتزازات المط لمجاميع Si-O بينما حزم الامتصاص الاهتزازية في منطقة  $(529 \text{ cm}^{-1})$  هي نتيجة اهتزاز الانحناء للأصرة Al-O-Si. وللماء في المونتموريلونايت طيف امتصاص عريض عند  $(3446 \text{ cm}^{-1})$  يقابل اهتزازات المط في جزيئات الماء وهذه النتائج تتفق مع الأدبيات المنشورة [20,21]. عموماً فإن أطراف FT-IR هذه تبين بان طور المونتموريلونايت هو الطور الغالب في طين البنتونايت العراقي المستخدم في هذا البحث. ينعكس تأثير التنشيط الحامضي بتراكيز مختلفة من حامض الكبريتيك على موقع وشكل امتصاص اهتزاز المط للأصرة Si-O بالقرب من  $(1032 \text{ cm}^{-1})$ . الانحراف البسيط لهذه الحزمة الاهتزازية نحو الترددات الأعلى تدل على التغيرات أو التحول في تركيب البنتونايت. كذلك تظهر نتيجة التعامل مع الحامض الأطياف الاهتزازية المميزة والمعروفة للسيلكا غير المتبلورة عند  $(472 \text{ cm}^{-1})$  و  $(1120, 798)$  تأكيداً على تحطم نسبة عالية من تركيب المونتموريلونايت وكما يتضح ذلك من الشكل (11). عند مراجعة الأطياف الاهتزازية لمركب كربونات الكالسيوم النقي [22] تظهر فيه الترددات عند  $(1425 \text{ cm}^{-1})$  وكذلك في المجموعة ما بين  $(2500 \text{ cm}^{-1}, 2300 \text{ cm}^{-1})$  وتظهر عندنا هذه الترددات واضحة في الأطياف الاهتزازية للبنتونايت الطبيعي شكل (9) عند تكبيره (استبعدنا من البحث الأجزاء الكبيرة من الطيف). ونتيجة لذوبان كربونات الكالسيوم بالحامض تخفتي هذه القمم بعد التفاعل مع الحامض وبكافة التراكيز المستعملة عند ذوبان كربونات الكالسيوم بحامض الكبريتيك وتتحول إلى كبريتات الكالسيوم والمفروض إن تظهر عند القمم  $(750, 840, 1430, 1080, 1800 \text{ cm}^{-1})$  لا تظهر قمم كبريتات الكالسيوم في الشكل (10) بسبب تداخلها القوي مع قمم البنتونايت. كذلك يذوب حامض الكبريتيك معدن الحديد ويتضح ذلك من نقصان شدة تردداته المعروفة عند  $(850-900 \text{ cm}^{-1})$  وأيدت ذلك تحاليل الحديد بطريقة الامتصاص الذري التي أجريناها على الراشح وكل هذه التغيرات تظهر واضحة في الشكل (10). وتتفق هذه النتائج جيداً مع الأدبيات المنشورة [23-26].



الشكل 9 : يمثل طيف امتصاص FT-IR للبنتونايت الطبيعي المجفف



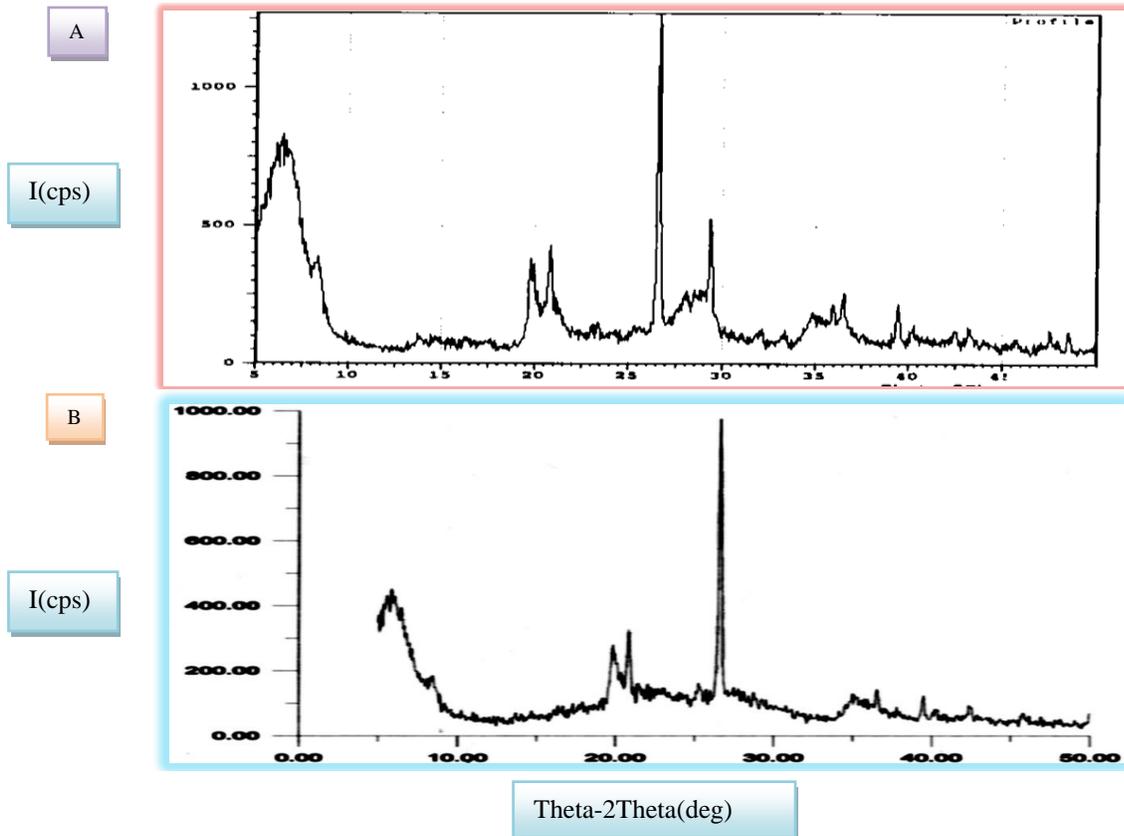
الشكل 10 : يمثل طيف امتصاص FT-IR للبنتونايت المعامل بـ  $25\% [\text{H}_2\text{SO}_4]$

**فحص حيود الأشعة السينية (XRD) :** عند دراسة طيف حيود الأشعة السينية للبنتونايت الطبيعي (غير المعامل بحامض الكبريتيك) لاحظنا وجود المركبات والأطوار الأساسية الآتية :- المونتموريلونايت (M) ، الكرستوبلايت (G) ، الكوارتز (Q) وكربونات الكالسيوم. توجد قمم (M) الرئيسية عند قيم  $2\theta$  الآتية :- (34.5, 19.5, 8, 6.34) وقيمة الكوارتز الواضحة عند  $2\theta$  (25.5) وقيم الكرستوبلايت (G) عند  $2\theta$  (36,21) إضافة إلى وجود كربونات الكالسيوم عند  $2\theta$  (29.5, 40-43) و عموماً تتفق هذه النتائج مع الأدبيات المنشورة [26,27]. في البنتونايت غير المنشط كانت المسافة بين

طبقات بلورة المونتورلونائيت  $d(001)$  تساوي  $A^\circ$  (13.39) عند  $(2\theta=6.34)$ . تزداد هذه المسافة مع ازدياد تركيز الحامض وتصل إلى أعلى قيمة لها ( $15.55A^\circ$ ) عندما يكون تركيز الحامض (55%) حجماً ثم تنخفض بشكل ملحوظ بعد ذلك التركيز وكما يتضح ذلك من الشكل (11). والشكل (12) يبين حيود الأشعة السينية للبتونائيت الطبيعي وللبتونائيت المعامل بحامض الكبريتيك بتركيز 55%. نلاحظ من تلك الإشكال وبوضوح اختفاء القمم الخاصة بالكاربونات ومع كل تراكيز الحامض المستعملة. كذلك يمكن الاستنتاج باحتفاظ البتونائيت بتركيبه البلوري في أوساط عالية التركيز من حامض الكبريتيك وضمن حدود هذا البحث. وتتفق هذه النتائج تماماً مع نتائج أطيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء التي نوقشت في الصفحات السابقة من هذه الدراسة.



الشكل 11 : يوضح تغير قيم  $d(001)$  مع تراكيز حامض الكبريتيك



الشكل 12 : يبين حيود الأشعة السينية (A) للبتونائيت الطبيعي و(B) للبتونائيت المعامل بحامض الكبريتيك بتركيز 55% على التوالي

**4- الاستنتاجات:**

يزيل حامض الكبريتيك وبكافة تراكيزه كاربونات الكالسيوم وكما أثبتت ذلك مناقشتنا المفصلة للأطياف الاهتزازية وإشكال حيود الأشعة السينية للنماذج قبل وبعد التنشيط بحامض الكبريتيك. كذلك يذيب الحامض العديد من المعادن الموجودة في البنتونيت أو الموجودة ضمن تركيبه البلوري مثل Mg, Fe, Al وغيرها. أثبتت فحوصات حيود الأشعة السينية ازدياد المسافة بين طبقات بلورة البنتونيت d(001) نتيجة لامتناسها الماء بين طبقاتها مما يسبب زيادة في حجمها وأكد ذلك قياس الحجم الحبيبي بالطريقة الليزرية وصور المجهر الضوئي الماسح أيضاً. من الإشكال الاهتزازية وإشكال حيود الأشعة السينية يمكن استنتاج بان البنتونيت يبقى محتفظاً بتركيبه البلوري حتى في تراكيز عالية من حامض الكبريتيك وضمن حدود هذه الدراسة. لاحظنا زيادة واضحة في المساحة السطحية النوعية وحجم المسام النوعي بعد التنشيط بالحامض مما يرشح البنتونيت المنشط في إزالة الألوان من الزيوت الغذائية والروائح والمواد الضارة الأخرى منها، وفي إزالة التلوث من مياه الشرب بشكل عام. إن أعلى قيمة للمساحة السطحية النوعية ( $234.94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) حصلنا عليها للبنتونيت المنشط بحامض الكبريتيك تقترب كثيراً من النتيجة التي حصل عليها (Al-Zahrani, 2000) وجماعته [28] وتساوي تقريباً ضعف النتيجة التي حصل عليها (Muserref Onal, 2002) وجماعته [29]. بعد عملية تنشيط البنتونيت غير المكلفة بحامض الكبريتيك ونتيجة لكل هذه الفحوصات والتحليل نرشح البنتونيت العراقي من ترسبات الصحراء الغربية لعمليات قصر الألوان غير المرغوب فيها من الزيوت الغذائية والزيوت الصناعية وفي إزالة الملوثات من مياه الشرب ويعتبر بديلاً جيداً عن الأنواع المستوردة. ونأمل مستقبلاً أن نستكمل بحوث الأمتزاز بهذا البنتونيت المنشط للحصول على نتائج أكثر تفصيلاً.

**5- شكر وتقدير**

نشكر وزارة الصناعة والمعادن العراقية لتمويلها هذا البحث بموجب كتابها المرقم 24294 المؤرخ في مايس 2010. كذلك نتقدم بالشكر والامتنان لهيئة البحث والتطوير الصناعي لتقديمها كل أنواع الدعم لهذا المشروع.

**6- المصادر:**

- [1] S. Brezovska, L. Stojanovska, Adsorption properties and porous structure of sulfuric acid treated bentonites determined by the adsorption isotherms of benzene vapor, J. Serb. Chem. Soc., 70 (1) (2005) 33-40.
- [2] Y. Voarkansas, Geological commission /http://WWW.state.ar.us/agc/clay.htm.Act.1783 (2005).
- [3] G. E. Christidis, and A. C. Dunham, Acid activation and bleaching capa city of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece, Applied Clay Science, 12 (1997) 329-347.
- [4] I. Bazdogan, The Effect of acid Activation on some physico chemical properties of a bentonite, Turk. J. chem., 26 (2002) 409-416.
- [5] T. Alemdaroglu, G. Akkus, M. Onal, Y. Sarikaya; Investigation of the Surface acidity of a bentonite modified by acid activation and thermal 'treatmeant, Turk. J. chem., 27 (2003) 675-681.
- [6] E. G. Kirali, and O. Lacin, Statistical modeling of acid activation on cotton oil bleaching by Turkish bentonite, Journal of Food Engineering, 75(2002) 137-141.
- [7] M. Sakizci, B. E. Alver, E. Yorukogullari, SO<sub>2</sub> adsorption on acid treated bentonite from Turkey, Clay minerals, 46(1) (2001) 73-83.
- [8] M. Naeem, N. Ahmed, "Characterization and activation studies on Azad Kashmir clay, Geol. Bull. Punjab Univ., 43 (2008) 59-68..
- [9] B. Karima, M. A-Hassen, Removal of Methylene blue from aqueous solution using on acid activated Algerian bentonite Equilibrium and kinetic studies, International renewable energy congress, Sousse, Tunisia (2010).
- [10] A. Zovukovic, M. Nikolic, J. krstic, A. Abu-Radi, T. Novakoic and D. Javanovic, The Influence of acid treatment on the nanostructure and textural properties of bentonite clay, materials science forum, 494 (2205) 339-344.
- [11]. Aktas. N. Yildiz, and A. calimlil; Sulphuric acid activatin of a calcium bentonite, IngentaConnect Acid Activation of a Calcium Bentonite, Turk. J. Chem., 13 (2004) 21-33.
- [12] A. Calimli and N. Yildiz; Alteration of the Turkish bentonite by treatment with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Turk. J. chem., 26 (2002) 393-401.
- [13] B. Vijaykumar, C. Ravindr, Jai Prakash, Synthesis of *p*-tolyl stearate catalyzed by acid activated Indian bentonite, Indian Journal of Chemical Technology, 12 (2005) 316-321.

- [14] S. Mahmoud and S. Saleh, Effect of acid activation on some Jordonian clays, clays and minerals, 47(4) (1999) 481-486.
- [15] S. Abbasi, Activation of bentonite to remove Cr from waste water produced by panning industry and studying the Cr recovery efficiency", Damascus University Journal, 26(1) (2010) 1523.
- [16] N. Yildiz, Z. Aktas, A. Calimli, Sulphuric Acid Activation of a Calcium Bentonite, Particulate Science and Technology, 22(1) (2004) 21-33.
- [17] M. Plaschke, T. Schafer, T. Bundschuh, T. Ngo, R. Knopp, H. Geckeis, J. I. Kim; Size characterization of bentonite colloids by different methods, Anal. Chem., 73, (2011) 4338-4347.
- [18] E. L. Folett, G. C. Colazzo, C. Volzone and L. M. Porto; Sunflower oil bleaching by adsorption onto acid activated bentonite, Brazilian Journal of chemical engineering, 28(1) (2011) 169-174.
- [19] B.H. Hameed, A.T. Din, A. L. Ahmad; Adsorption of MB onto activated carbon, Jhazmat, 26 (2006) 7056-7049.
- [20] N. Venkatahari, Characterization and catalytic properties of a naturally occurring clay, Bulletin of the catalysis of India, 5 (2005) 61-72.
- [21] A. Hasnukh, R. Somani, R. Jasra; Synthesis and Characterization of organic bentonite using Gujarat and Rajasthan clay, Current Science, 92 (7) (2007) 164-175.
- [22] C. Yue, S. Li, K. Ding and N. Zhong; Thermodynamics and Kinetics of reaction sulphate in deep calcium carbonate reservoirs, Geochemical Journal, 40, 87-94 (2006).
- [23] L. Rose, T. Novakovic, S. Petrovic, Modeling and acid activation of bentonite by response surface Methodology Applied Clay Science 48 (2010) 154-158.
- [24] S. Singh and A. Prasad, Effects of Chemicals on Compacted Clay Liner, EJGE, 12 (2007) 11-15.
- [25] L. Meesuk, N. Vorasith, The Use of Bentonite to Remove Dark Colour in Repentigny used Palm Oil, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 41(6) (2006) 1189-1200.
- [26] L. Filipovic, P. Lilianakostic, The effects of Fine grinding on the physicochemical properties and thermal behavior of bentonite clay; J. Serb. Chem. Soc. 67(11) (2002) 753-760.
- [27] M. Onal, Changes in crystal structure, thermal behavior and surface area of bentonite by acid activation; Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Series B, 53(1) (2007) 1-14.
- [28] A. A. Al-Zahrani, S. S. Al-Shahrani, A. A. Al-Tamil; study on the Activation of Saudi Natural Bentonite, part 2: characterization of the as an adsorbing Agent, J. King Saud Univ., 13(2) (2000) 193-203.
- [29] M. Onal, Y. Sarikaya, T. Alemdaroglu; The Effect of Acid Activation on some Physicochemical Properties of a Bentonite, Turk J. Chem., 26 (2002) 409-416.

## Activation of Iraqi Bentonite, Part(III) :Activation by Sulphuric Acid

Alwan Nasif Jassim, Zuhair K. Abbas, Quraish A. Kadhumand, Anwar Shaker Ibrahim

*Chemical and Petrochemical Research Centre, Corporation of Research and Industrial Development, Ministry of Industry and Minerals , Baghdad ,Iraq*

### ABSTRACT

Samples of Iraqi bentonite taken from Wadibashiradeposite –western desert of Iraq , were activated by heating them for (4) hours at (98 °C) in different concentrations of (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) solution from 25% to 70% VOL.X-ray diffraction (XRD),cation-exchange capacity (CEC), specific surface area (S) and the specific micropore-mesopore volume (V) by BET were determined before and after acid activation. Also,FT-IR spectra were determined for each sample , beside, it was observed by Atomic Force Microscope (AFM) . S and V vlues show a {Zig-Zag} variation with increasing acid concentration. S reaches a maximum value of 234.94 after activation by 50% VOL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . The XRD and FTIR spectra clearly show that bentonite still has 2:1 layer structure even at high concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and within the conditions of this experiment.

**KEYWORDS:** | bentonite | Activation by Sulphuric acid | CEC | XRD | AFM | FTIR|



## تحضير اوكسيد التيتانيوم النانوي وتصنيع غشاء رقيق نانوي بطريقة السول جيل

قاسم محمد صحن، قريش عباس كاظم، آلاء عبد الزهرة ناجي

مركز البحوث الكيميائية والبتروكيميائية، هيئة البحث والتطوير الصناعي، وزارة الصناعة والمعادن، بغداد، العراق

### الخلاصة:

حضر ثاني اوكسيد التيتانيوم النانومترية بطريقة السول – جيل (Sol-Gel) و تصنيع غشاء نانومتري منه بطريقة الرش بالموجات فوق الصوتية في المحاليل المائية بدرجة حرارة (0 – 80) درجة مئوية، من خلال عملية التميؤ لمادة كلوريد التيتانيوم الثلاثي ( $TiCl_3$ ) في خليط من حامض الهيدروكلوريك، الكحول، الماء المقطر وحامض الخليك في ظروف خلط مستمرة تتبعها إضافة هيدروكسيد الامونيوم و بيروكسيد الهيدروجين. المحلول يحتوي على الطورين البلوريين ( Anatase and Rutile ). والغشاء المحضر بسك 56 نانومتر على شريحة نظيفة من الزجاج شفافيته بحدود 95 % والتصاقية الغشاء عالية على القاعدة الزجاجية. تم فحص خصائص الغشاء باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) وجهاز (XRD) ومطياف (UV-Vis)، يظهر الغشاء المرسب نقاوة عالية من المادة  $TiO_2$ . الغشاء المرسب تم تلدينه الى درجة حرارة 550 درجة مئوية في الهواء، عملية التلدين سببت حالة بلورية لمادة الغشاء Nano- $TiO_2$ . الغشاء المرسب يظهر نقاوة عالية وتجانس حبيبي عالي من خلال فحص جهاز القوة الذرية والأشعة السينية.

الكلمات المفتاحية: | اوكسيد التيتانيوم | البلوري النانومتري | كلوريد التيتانيوم الثلاثي | طريقة السول-جيل | AFM | XRD | UV-VIS

©2014 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

### 1- المقدمة

لثاني اوكسيد التيتانيوم النانومترية ثلاثة تراكيب بلورية اناتاسي Anatase والروتيل Rutale و بروكيد Brukeide وتركيبي اناتاسي يعتبر الأكثر نشاطاً، وهذا التركيب مناسب لاستخدامه كمادة مضادة للبكتريا وله استعمالات عديدة في شتى مجالات الحياة اليومية استخدم  $Nano TiO_2$  نوع Anatase في إزالة الصبغ والألوان بطريقة الأوكسدة الكهروكيميائية او حامض الصبغة التفاعلية باستخدام الطاقة الشمسية ( وطريقة حمام الصبغة التفاعلية باستخدام الطاقة الشمسية من الطرق المتقدمة لتنقية موارد المياه الطبيعية من النفايات السائلة نتيجة التصريف الخاطئ لمياه المصانع الإنتاجية وغيرها من المؤسسات التي تدفع بتصريف مياهها الثقيلة الى الانهار) ، اما نوع Rutile يستخدم في نفس المجال ولكن يكون تأثيره اقل. وفي تشويب الاسمنت كمحفز ضوئي لغرض إعطاء سطح ذا تصقل عالي لتحسين خواص المواد الداخلة في الخلطة الاسمنتية وبالتالي يمكن الاستفادة منه في إنتاج مواد الرخام فيفتح لنا تطبيقات مهمة في حقل مواد لبناء والسيراميك الصديقة للبيئة ويعمل كمحفز ضوئي بالخرسانات كمنظف جوي للبيئة لمواجهة زيادة التلوث من حركة المرور، باعطائه مواد صديقة للبيئة يمكن من خلالها تقليل تلوث الهواء [1-4]. ويستخدم مضاد للجراثيم والبكتريا في الألبسة القطنية حيث يعمل ثاني اوكسيد التيتانيوم النانوي على معالجة البكتريا الإشريكية القولونية والعصوية الرقيقة والتي لا يمكن ازالتهما من النسيج الابغسله لخمسين مرة وفي نفس الوقت يمنع التصاق الاتربة والشوائب [5]. ويعمل  $Nano TiO_2$  عند تشويبه مع النيوتروجين والحديد (III) والكروم والكربون وغيرها لتوسيع نطاق الاستجابة الطيفية له للضوء المرئي لضبط تركيبه الإلكتروني وتعزيز نشاط التحفيز الضوئي له بطريقة متجانسة التساقط – الهيدروحرارية أو طريقة المحاليل المائية بنوعها الكيميائي والفيزيائي للاستفادة منها في مجال الطاقة الشمسية، عدم تجمع المخلفات العضوية، مواد الطلاء، مستحضرات التجميل، حامي للجلد من الأشعة فوق البنفسجية والاعشبة الرقيقة وفي غيره من المجالات الذي يستفاد من ثاني اوكسيد التيتانيوم كمحفز ضوئي وتعتبر طريقة (السول-جيل) من الطرق المهمة في تحضير ثاني اوكسيد التيتانيوم النانوي [6-18]. استخدم Hosseinia وجماعته عام 2009 طريقة جديدة لتصنيع anatase titania nanocrystals على هيئة جافة باستخدام الطرق المختلفة مثل طريقة (السول-جيل) و الترسيب، وان هذه الطريقة للحصول على التيتانيا الجافة يتم بتكثف المادة بعملية التقطير azeotropic وفي هذه الطريقة يمكن الحصول على حجم حبيبي بحدود 20 نانومتر [19]. اما كاو Gao وجماعته فقد توصلوا بأنه يمكن تصنيع غشاء رقيق من مادة بلورات اناتاسي  $TiO_2$  باستخدام محلول بيروكسوتيتاناتي المائية التي يحصل عليها من محلول حامض ميتاتيتانيك ( $H_2TiO_3$ ) في خليط من  $H_2O_2$  والنشادر في المياه [20].

### 2- الجزء العملي

#### المواد المستخدمة

كلوريد التيتانيوم الثلاثي ( $TiCl_3$  99.0% BDH)، حامض الهيدروكلوريك (Aldrich, 33% HCl)، حامض الخليك (CH<sub>3</sub>COOH, Aldrich, 99.8%) وبيروكسيد الهيدروجين (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Aldrich, 35 wt% aqueous solution).

#### طريقة التحضير

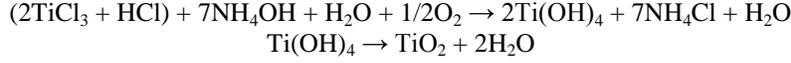
#### حضر المحلول باستخدام

1- اخذ (25) مل من كلوريد التيتانيوم الثلاثي  $TiCl_3$  و(5) مل من حامض HCl مع (50) مل من الماء المقطر  $H_2O$  و(50) مل من حامض الخليك المركز بعملية التحلل المائي في درجة حرارة (0-80) درجة مئوية لمدة 6 ساعة بوجود عملية خلط مستمرة حتى تحول لون المحلول من اللون البنفسجي إلى اللون الأبيض الشفاف.

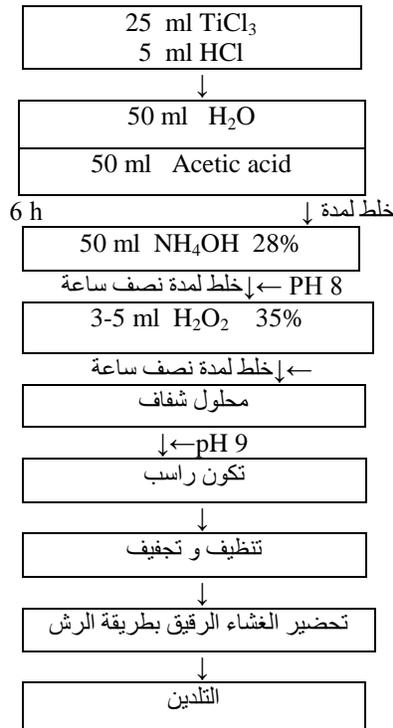
2- لغرض الترسيب تم إضافة كمية حوالى (50) مل من هيدروكسيد الامونيوم  $NH_4OH$  بتركيز 28% تحت عملية خلط مستمرة وصولاً إلى دالة حامضية 8 pH.

3- لغرض تحول المادة الى جيل، تم إضافة بحذر (3-5) مل من مادة بيروكسيد الهيدروجين بتركيز 35% لزيادة معدل التأكسد وصولاً إلى دالة حامضية 9 pH.

لوحظ أثناء إضافة هيدروكسيد الأمونيوم تكون راسب من مادة اوكسيد التيتانيوم . والشكل رقم (1) يوضح المخطط الانسيابي التجريبي للعملية المستخدمة والصورة رقم (1) توضح طبيعة المحلول المحضر وتغير لونه عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية بطاقة 80 ملي واط / سم<sup>2</sup>.  
4- تجفيف المادة المترسبة بعد فصلها عن السائل وغسلها بالماء المقطر و الايثانول خمسة مرات لإزالة الشوائب (أيونات الكلور والنشادر) ومن بعد تجفيفها بدرجة حرارة 60 درجة مئوية تم وضعها في بوتقة خزفية لمعالجتها بالحرارة في درجة 550 درجة مئوية لغرض تحضير مسحوق من المادة و إجراء الفحوصات التركيبية له مثل XRD كما في الشكل رقم (5) وحسب التفاعل التالي :



تم غسل اوكسيد التيتانيوم المترسب بالماء المقطر من خلال فصله بجهاز الطرد المركزي بسرعة 6000 دورة في الدقيقة وبعد ذلك تم غسله بالماء المقطر ولخمس مرات للتخلص من جميع الملوثات ومن بعد ذلك تم إعادة إذابة المادة المرسبة بالماء المقطر بوجود (0.5) مل من مادة الإيثيلين كلابكول كمادة تمنع تكثف جزيئات اوكسيد التيتانيوم تحت عملية خلط وتشتيت لجزيئات المادة المترسبة بجهاز يعمل بالموجات فوق الصوتية وذلك لإرجاع المادة المترسبة الى حالتها الغروية مرة أخرى . وتم اخذ شرائح زجاجية بإبعاد (5.2 × 5.7) سم 2 بعد تنظيفها جيدا بالأسيتون ثم الإيثانول ثم الماء المقطر. ومن ثم تم تجفيفها عند درجة حرارة 70 درجة مئوية، وبعد التجفيف تم تنشيطها بالأشعة فوق البنفسجية بطاقة (80 ملي واط / سم<sup>2</sup>) لمدة 5 دقائق. وبعد ذلك تم رشها بالمحلول الغروي لأوكسيد التيتانيوم النانومتريه بجهاز رش يعمل بالموجات فوق الصوتية بعد إجراء عملية تسخين أولي للشريحة يتبعها تسخين إلى درجة حرارة حوالي 450 درجة مئوية بعد ذلك تم إجراء عملية الرش ولمدة ربع ساعة وبعد ذلك تم إيقاف عملية التسخين وترك الشريحة فوق المسخن لتبرد بشكل بطيء . وبعد التبريد تم تلدينها بدرجة حرارة 550 درجة مئوية للتخلص من المواد العضوية المتبقية وتركت تبرد بشكل بطيء أيضا على المسخن الحراري والصورة رقم (2) توضح صورة الغشاء وتأثير الأشعة فوق البنفسجية في إظهار الغشاء ودرجة الشفافية له والبالغة 95 % [21]. و تم قياس طبيعة السطح للغشاء بواسطة جهاز تكبير القوة الذرية AFM وحسب الصورة رقم (3).



الشكل (1): يوضح المخطط الانسيابي لعملية التحضير لمادة اوكسيد التيتانيوم وتصنيع الغشاء .

#### الأجهزة المستخدمة للفحص :

التركيب الكيميائي لمادة اوكسيد التيتانيوم النانوية تم قياسه بجهاز حيود الأشعة السينية نوع : (XRD; Shimadzu XRD-6000; Cu Kα , 40 kV, 30 mA).

و طبيعة سطح الغشاء المحضر بطريقة الرش للمادة وقيست بجهاز القوة الذرية نوع:

(AFM; AA 3000 Scanning probe microscope, Angstrom Advanced Inc.) وقياس الامتصاصية للمحلول الغروي لمادة اوكسيد التيتانيوم بجهاز نوع ( SPECTRO UV/Vis Double Beam (UVD-3500) Labomed, Inc ).

**3- النتائج والمناقشة**

تم تحضير اوكسيد التيتانيوم النانومتري بعملية التحلل المائي باستخدام مادة كلوريد التيتانيوم الثلاثي  $TiCl_3$  بطريقة الهلام (السول - جيل) بوجود وسط حامضي من خلال استخدام حامض الهيدروكلوريك وحامض الخليك كعامل مساعد لتحضير المحلول Sol. و إضافة مادة هيدروكسيد الامونيوم لغرض تكون راسب من المادة يتبعه إضافة مادة بيروكسيد الهيدروجين لتسريع عملية الأكسدة للحصول على الجل Gel. والصورة رقم (1) توضح طبيعة المحلول المحضر وتغير لونه عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية (نوع A) بطاقة (80 ملي واط / سم<sup>2</sup>). والشكل رقم (2) يوضح طيف الامتصاصية للمحلول الغروي لمادة اوكسيد التيتانيوم حوالي ( $\lambda_{max} = 345$  نانومتر) هذه القيمة تظهر ان المادة المحضرة تعمل في منطقة الأشعة غير المرئية وهذا يتطابق مع الأدبيات المنشورة. والصورة رقم (2) توضح طبيعة الغشاء المحضر بطريقة الرش في المحلول الغروي لمادة اوكسيد التيتانيوم المحضرة في درجة حرارة الغرفة كدالة لطاقة الضوء وتأثير الأشعة فوق البنفسجية في أظهار الغشاء ودرجة الشفافية له والبالغة 95 % في منطقة الضوء المرئي و هو متماسك بقوة مع القاعدة الزجاجية (غير قابل للخدش). والشكل رقم (3) يوضح منحنى الشفافية للغشاء الرقيق ودرجة شفافيته حوالي 95 %. شكل رقم (4) يبين طيف الامتصاصية للغشاء الرقيق بحدود  $\lambda_{max} = 285$  نانومتر) وهذا أيضا يثبت ان المادة تعمل في المنطقة غير المرئية. والشكل رقم (5) يبين فحص حيود الأشعة السينية لمسحوق اوكسيد التيتانيوم النانومتري الذي تم الحصول عليه بعملية (السول- جيل) وان هذا الفحص يظهر وجود نوعين من التراكيب البلوري له وهي اناتاسي Anatase وأطواره

$$2\theta = 25.180 (101), 2\theta = 47.80 (200), 2\theta = 55.060 (211)$$

و الروتيل Rutile وأطواره

$$(111) (2\theta = 41.240), (101) (2\theta = 35.820), (110) (2\theta = 27.080) [18].$$

ولمعرفة متوسط الحجم البلوري لدقائق اوكسيد التيتانيوم والتي تم احتسابها بواسطة معادلة ديبيي- شيرر [22].

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \Theta}$$

حيث

d = قطر حجم الجسيمات

K = معامل الجسيمات = 0.9

$\lambda$  = الطول الموجي

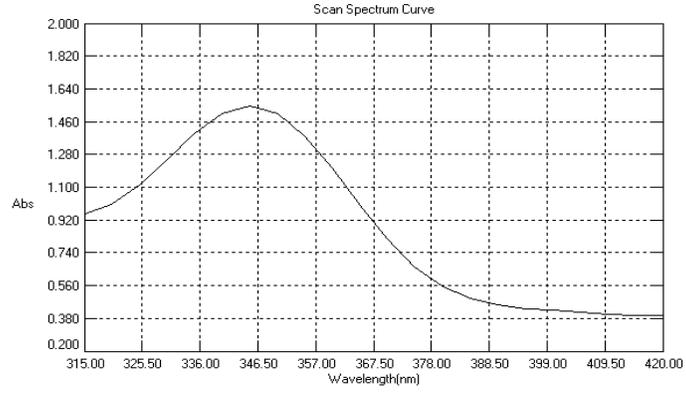
B = نصف العرض الكامل لأقصى ذروة (راديان)

$\theta$  = زاوية الحيود

وكانت بحدود 7.50 نانومتر وهي تتسجم مع قراءة معدل الخشونة Root Mean Square التي تم حسابها بواسطة مجهر تكبير القوة الذرية بحدود 76.6 نانومتر، ومن خلال نتائج فحص حيود الأشعة السينية تبين ان هذه الطريقة يمكن من خلالها تحضير الطورين البلوريين للمادة وباستخدام الحرارة العالية يمكن التحويل بينهما وحسب التطبيق الصناعي المطلوب وان درجة الحرارة 550 درجة مئوية تقريبا تعتبر حد فاصل بينهما لعملية التحويل. الصورة رقم (3،4) تبين تكبير القوة الذرية للغشاء المحضر بطريقة الرش لمادة اوكسيد التيتانيوم النانوية وطبيعة السطح وحجم دقائق المادة حيث تظهر الصورة سمك طبقت الطلاء بحدود 56 نانومتر وهذا يتطابق مع معدل الخشونة RMS بحدود 6.76 نانومتر وتجانس وشفافية طبقة الطلاء. وتبين الصورة رقم (5) من خلال المعاينة للصور ان شكل دقائق اوكسيد التيتانيوم كروية.



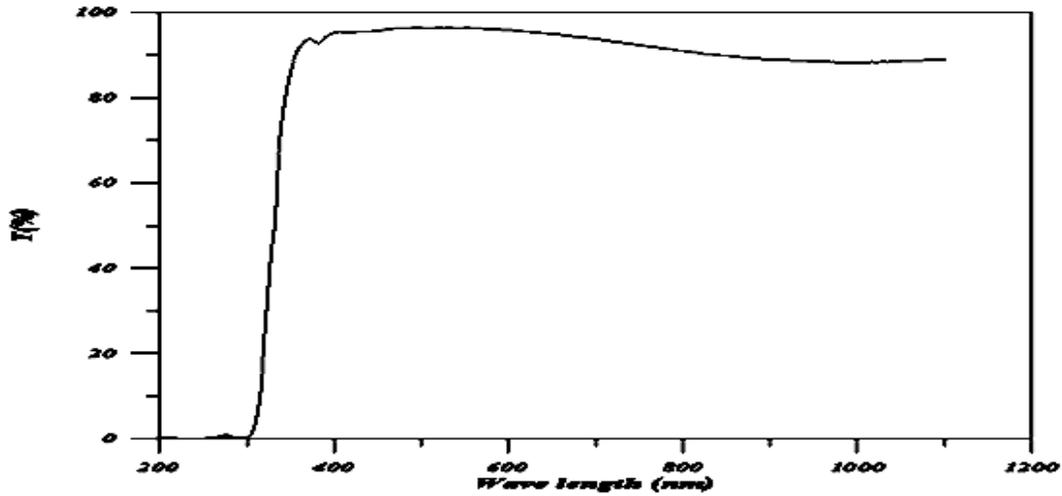
صور (1) : المحلول الغروي لأوكسيد التيتانيوم المحضر و تأثير الأشعة فوق البنفسجية عليه .



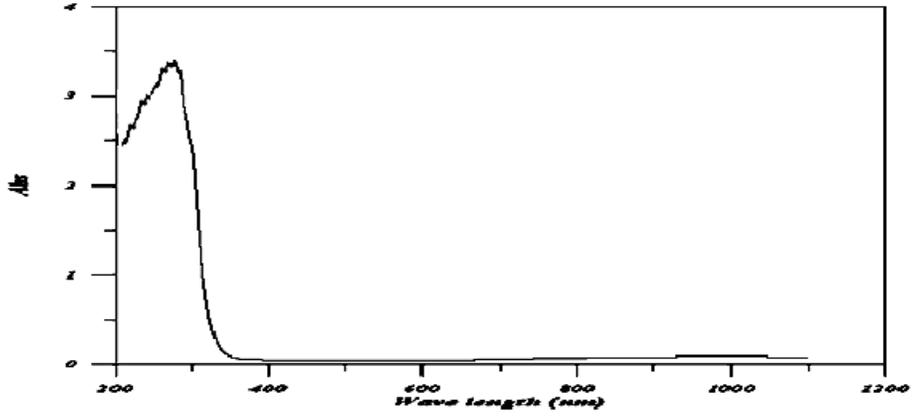
الشكل (2) : طيف الامتصاص UV-Vis للمحلول الغروي لمادة  $\text{TiO}_2$  ( $\lambda_{\text{max}}=345\text{nm}$ ).



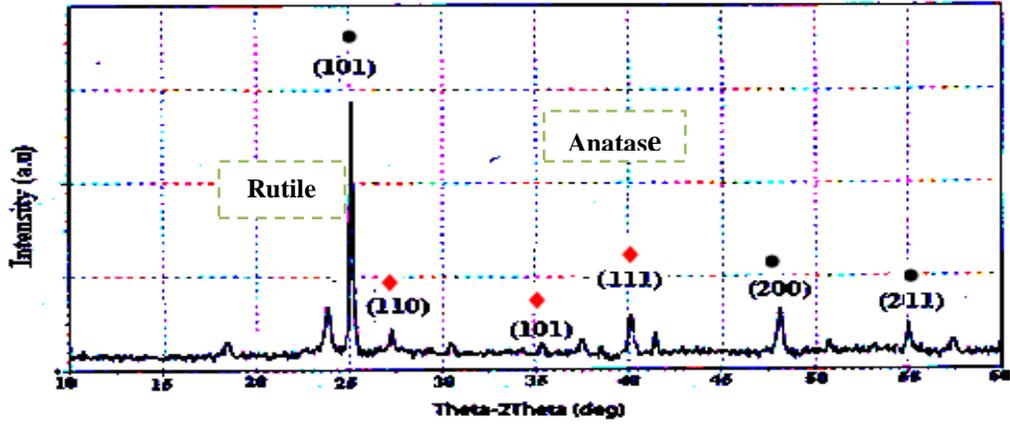
الصورة ( 2 ) : شكل الغشاء المحضر بطريقة الرش في المحلول الغروي لمادة اوكسيد التيتانيوم وتأثير الأشعة فوق البنفسجية في إظهار الغشاء الذي تبلغ شفافيته 95 % .



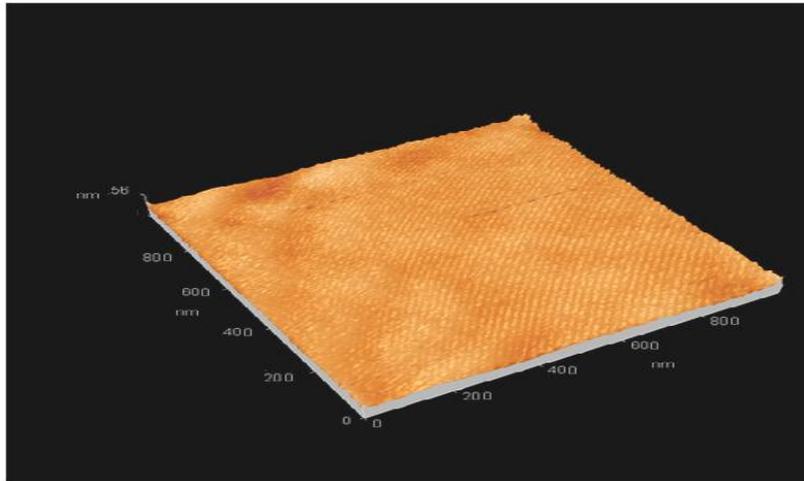
الشكل (3): طيف الشفافية UV-Vis للغشاء الرقيق المحضر من مادة  $\text{TiO}_2$  بحدود 95 % .



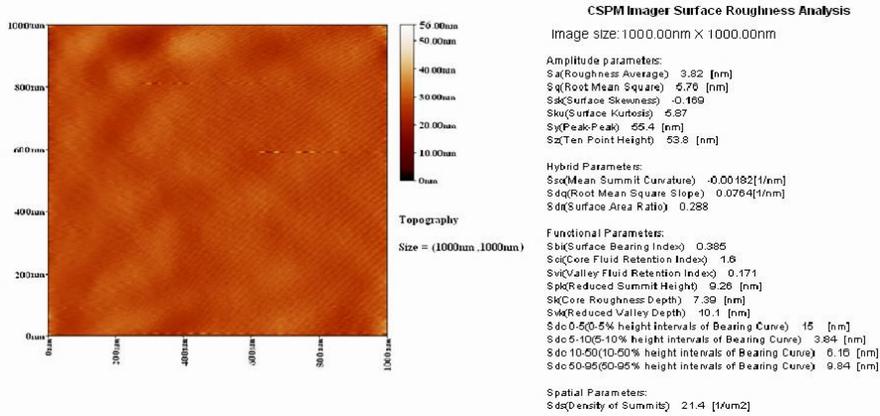
الشكل (4): طيف الامتصاص UV-Vis للغشاء الرقيق المحضر لمادة  $TiO_2$  ( $\lambda_{max}=285nm$ ).



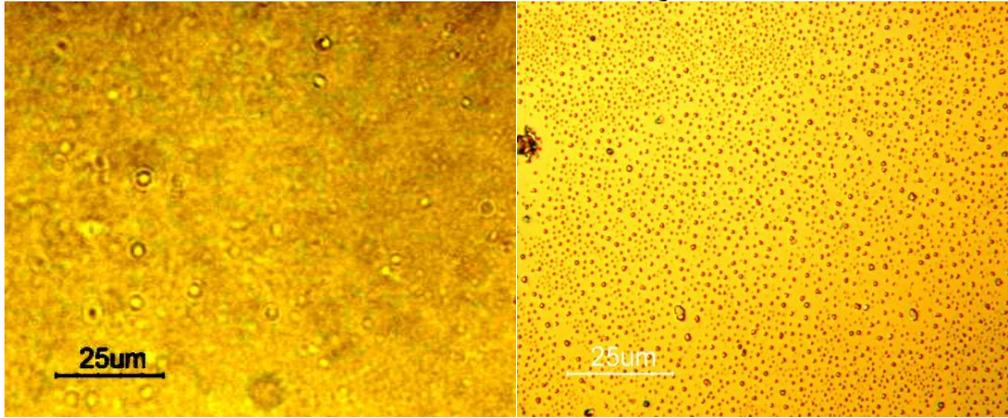
الشكل (5): فحص حيود الأشعة السينية لمسحوق ثاني اوكسيد التيتانيوم والذي يظهر وجود الطورين البلوريين اناتاسي Anatase والروتيل Rutile.



الصورة (3): فحص AFM للغشاء الرقيق المحضر من مادة  $TiO_2$  بطريقة الرش للمادة على قاعدة زجاجية



الصورة (4): فحص AFM للغشاء الرقيق المحضر من مادة TiO<sub>2</sub> بطريقة الرش للمادة على قاعدة زجاجية، بسمك 56 نانومتر بمساحة (1000 x 1000) نانومتر مربع وان معدلاخشونة RMS بحدود 6.76 نانومتر.



الصورة (5) : صور المجهر الضوئي تظهر طبيعة الغشاء المحضر ونوع الحجم الحبيبي (كروي) .

#### 4- الاستنتاجات:

حضر مسحوق اوكسيد التيتانيوم بنجاح باستخدام ثلاثي كلوريد التيتانيوم كمصدر لعنصر التيتانيوم. ومن خلال المعالجة الحرارية بدرجة 550 درجة مئوية تم الحصول على الطورين البلوريين أناتاسي و الروتيل لمادة اوكسيد التيتانيوم بطريقة (السول – جيل) والتي تعتبر من أكثر الطرق اقتصادية في هذا المجال. التفاعل الكيماوي بوجود بيروكسيد الهيدروجين يؤدي إلى تشكيل طور نوع أناتاسي في دالة حامضية بحدود 8. الغشاء المرسب يتألف من جسيمات نانومترية Nanoparticles متجانسة أقطارها بحدود 7.50 نانومتر، تتطابق مع قياس مجهر القوة الذرية الذي يظهر سطح مستوي جداً مع خشونة RMS بحدود 6.76 نانومتر على مساحة سطحية بحدود (1000 × 1000) نانومتر مربع بسمك (أعلى قيمة له) 56 نانومتر وهذا مؤشر الى ان جميع القراءات متطابقة. ان عملية التلدين للغشاء المحضر والذي بلغت شفافيته 95 % جعل الغشاء أكثر تماسك ولا يتغير بمرور الزمن. ان استخدام المواد المشتتة ومواد تقليل التوتر السطحي والتي تمنع التجمع بين الجسيمات وتكتلها كانت ناجحة في الحصول على مادة نانومترية من اوكسيد التيتانيوم .

#### 5- الشكر

يتقدم الباحثون بالشكر الى مركز البحوث الكيماوية والبتروكيماوية ، هيئة البحث والتطوير الصناعي، وزارة الصناعة والمعادن.

#### 6- المصادر

- [1] T. H. Meen, W. Water, W.R. Chen, S.M. Chao, L.W. Ji, C.J. Huang ; Application of TiO<sub>2</sub>nano-particles on the electrode of dye-sensitized solar cells. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70 (2009) 472-476.
- [2] C. Pepe, R. Amadelli, N. Pimpinelli and L. Cassar; Dopped-TiO<sub>2</sub>cement matrices photoactive materials. Proc. of the RILEM Int. Symp. on Environment-Conscious Materials and Systems for Sustainable Development Koriyama, 5 (2004) 6-7.
- [3] Y. Lei, Z. Shen, X. Chen, J.Jia and W. Wang; Preparation and application of nano-TiO<sub>2</sub> catalyst in dye electrochemical treatment. Water SA, 32(2) (2006) 33-42.
- [4] S. Sreedhar Reddy and B. Kotiah; Decolorization of simulated spent reactive dye bath using solar / TiO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In. J. Environ. Sei. Tech., 2(3) (2005) 245-251.
- [5] D. Hua, K. Cheuk, Z. Wei-Ning, W. Chen and X. Chang-fa; Low temperature preparation of nano TiO<sub>2</sub> and its application as antibacterial agents. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17 (2007) 700-703.
- [6] Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, D. He; Preparation, Photocatalytic Activity, and Mechanism of Nano-TiO<sub>2</sub> Co-Doped with Nitrogen and Iron (III). J. Phys. Chem. C, 111(28) (2007)10618-10623.

- [7] S. Kwon , M. Fan , A. T. Cooper and H. Yang; Photo-catalytic Applications of Micro- and Nano-TiO<sub>2</sub> in Environmental Engineering. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 38(2008)197–226.
- [8] C. H. Aoa, S. C. Lee and Jimmy C. Yu; Photocatalyst TiO<sub>2</sub> supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156 (2003) 171-177.
- [9] Y. Cui, H. Du, L. Wen; Doped-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts and Synthesis Methods to Prepare TiO<sub>2</sub> Films. *J. Mater. Sci. Technol.*,24(5) (2008) 675-689.
- [10] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Gratzel; Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature Macmillan Publishers Ltd* , 395, 583-585, (1998).
- [11] Y. Masudaa, N. Saito, R. Hoffmann, M. R. De Guire and K. Koumoto; Nano/micro-patterning of anatase TiO<sub>2</sub> thin film from an aqueous solution by site-selective elimination method. *Science and Technology of Advanced Materials* 4 (2003) 461-467.
- [12] R. S. Sonawane, S. G. Hegde, M. K. Dongare; Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol–gel dip coating. *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 744-750.
- [13] A. Eshaghi, M. Pakshir, R. Mozaffarinia, Photoinduced properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> sol-gel derived thin films. *Bull. Mater. Sci.*, 33(4) (2010) 365-369.
- [14] Y. Tang, C. Lee, J. Xu, Ze.Liu, Z.Chen, Z. He, Y.Cao, G. Yuan, H. Song, L. Chen, L. Luo, H. Cheng, W. Zhang, I. Bello, S. Lee; Incorporation of Graphenes in Nanostructured TiO<sub>2</sub> Films via Molecular Grafting for Dye-Sensitized Solar Cell Application. *American Chemical Society*, 4(6) (2010) 3482-3488.
- [15] S. Kathirvelu, Louis D'Souza, B.Dhurai; Nanotechnology applications in textiles. *Indian Journal of Science and Technology*, 1(5)(2008) 1-10.
- [16] Z. R. Ismagilov, L. T. Tsykoza, N. V. Shikina, V. F. Zarytova, V. V. Zinoviev and S. N. Zagrebelnyi; Synthesis and stabilization of nano-sized titanium dioxide. *Russian Academy of Sciences and Turpion Ltd*, 78 (9) (2009) 1-13.
- [17] G. P. Smested; Education solar conversion Demonstrating electron transfer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 55 (1998), 157-178.
- [18] G. L. Li, G.H. Wang; Synthesis of Nanometer-size TiO<sub>2</sub>particles by a microemulsion method. *Nanostructured Materials*, 11 (1999). 663–668.
- [19] A. Hosseinnia, M. K. Rad, M. Kazemzad, and M. Pazouki; A novel approach for preparation of highly crystalline anatase TiO<sub>2</sub>nanopowder from the agglomerates. *Powder Technology* 190 (1999) 390-392.
- [20] Y. Gao, Y. Masuda, Z. Peng, T. Yonezawa, K. Koumoto and J. Mater; Room temperature deposition of a TiO<sub>2</sub> thin film from aqueous peroxotitanate solution. *Chem.* 13(3) (2003) 608-613.
- [21] M. M.Viana, T. D. S. Mohallem, G. L. T. Nascimento, and N. D. S. Mohallem; Nanocrystalline Titanium Oxide thin Films Prepared by Sol-Gel Process. *Brazilian Journal of Physics*, 36 (2006) 433-441.
- [22] I. N. Kholmanov, E. Barborini, S.Vinati; The influence of the precursor clusters on the structural and morphological evolution of nanostructured TiO<sub>2</sub> under thermal annealing. *Nanotechnology*, 14 (5) (2003) 1168-1173.

## Preparation of Nano-Titanium Dioxide and Manufacturing Nano Thin Film by (Sol-Gel) method

Kassim M. Sahan, Quraish A. Kahdhum, Alaa A. Najhy

*Chemical & Petrochemical Research Centre, Corporation of Research and Industrial Development, Ministry of Industry and Minerals, Baghdad, Iraq*

### ABSTRACT

In the present work, TiO<sub>2</sub> Nano particles have been prepared by Sol-gel technique and manufacturing nano thin film by ultrasonic pyrolysis spraying method, in aqueous solution at a temperature (0-80) °C, through a process of hydrolysis of Titanium trichloride TiCl<sub>3</sub> in a mixture hydrochloric acid, alcohol, distilled water and acetic acid in the conditions of mixing continuously followed by addition of ammonium hydroxide and hydrogen peroxide. A solution containing crystalline phases (Anatase and Rutile). The film record a thickness of 56 nm on a clean slide glass and transparency up to 95% and adhesion thin film high on the base glass. Were examined the characteristics of the thin film by using an atomic force microscope AFM, XRD and spectroscopy UV-Vis, shows the thin film precipitate high purity of TiO<sub>2</sub>. The film precipitate was annealed to a temperature of 550 °C in the air; the process of annealing caused the state to a crystalline for nano-TiO<sub>2</sub> film. The thin film precipitate shows high purity and a high homogeneity darling, through the examination of atomic force and X-rays.

**KEYWORDS:** | Sol-Gel method | TiO<sub>2</sub> Nano particles | nano-TiO<sub>2</sub> film | AFM | UV-Vis | XRD |