دراسة ثرموديناميكية لامتزاز السلفاديازين على سطحي الميسيلين Tween40 و Tween20 .

تاريخ الاستلام : 2013/12/31 تاريخ القبول :2014/4/14

حسين علي شهيد
جامعة الكوفة/ كلية التربية للبنات/
قسم الكيمياء
Email:husseinas.ed12p@uokufa.edu.iq

موسى عمران كاظم
جامعة الكوفة/ كلية التربية للبنات/
قسم الكيمياء
Email:musa.aldaghir@uokufa.edu.iq

A Thermodynamic Study of Adsorption of Sulfadiazine on Tween 20 and Tween 40

الخلاصة :

تضمن موضوع البحث دراسة ثرموديناميكية لامتزاز المضاد الحيوي السلفاديازين على سطوح كل من Tween 20 و Tween 40. ظهر في السنوات الاخيرة خطر الادوية ومستحضرات العناية الشخصية (PPCPs) (Pharmaceuticals and Personal Care Products) والتي استرعت اهتمام وقلق العلماء والرأي العام بسبب كثرة استخدامها وزيادة تلويثها للبيئة. وأكتشف التلوث ب(PPCPs) في جميع انحاء العالم, وبسبب عدم وجود وسائل لمعالجة مياه المجاري في التخلص منها فأنها وكنتيجة حتمية ستذهب الى مياه الانهار[1]. وتكمن خطورة تلوث المياه ب (PPCPs) في انها قد تصل الى المستهلكين لهذه المياه او عن طريق تناولهم للأغذية المروية بها, حيث سيتعرضون لجرعات متكررة من تلك الادوية ليسوا بحاجة اليها مما قد يسبب لهم خللا في وظائف الجسم وكذلك ضررا كبيرا للحياة المائية[2],هنالك ادلة قليلة تثبت تأثير هذه الملوثات على الانسان ولكن الادلة تتزايد حيث انه حتى بكميات قليلة من هذه الملوثات فإنها يمكن ان تسبب تغيرات هرمونية وسلوكية في الاسماك والثديات حيث وجد ان ذكور الاسماك في نهر (Potomac River) قرب العاصمة الامريكية واشنطن اصبحت تمتلك أعضاءا لتكوين البيوض[3].اظهر J. M. Park [4] وجماعته مدى فعالية Tween 20 في ازالة الفينانثرين من التربة , حيث كان تركيز الفينانثرين 200 mg/Kg واظهر Tween 20 فعالية تتراوح ما بين 85%-89% في تنقية التربة مقارنة مع سطح الكاربون المفعل. استعملت مطيافية الاشعة المرئية/فوق البنفسجية في تعيين ايزوثرمات الامتزاز, وأوضحت النتائج ان ايزوثرمات الامتزاز على السطحين كانت من نوع (S2 , S3) بحسب تصنيف (Giles) الذي يتفق مع معادلة فرندلش ولانكمير للامتزاز, حيث اتضح من هذه الايزوثرمات زيادة كمية الامتزاز مع زيادة التركيز الابتدائي للمادة الممتزه . تمت دراسة أثر درجة الحرارة ضمن المدى (303-318) كلفن على عملية الامتزاز, وأوضحت النتائج ان كمية الامتزاز تزداد بزيادة درجة الحرارة على كلا السطحين. كما تم دراسة تأثير الدالة الحامضية في عملية الامتزاز وكانت النتائج كما يأتي : pH= 4.5 < 7 < 9.5 , وتوضح قيم ΔH ان الامتزاز فيزيائي.

كلمات مفتاحية: السلفاديازين : عقار يستخدم كمضاد حيوي.

Tween 20 & Tween 40: مصوبنات مزدوجة الخواص تحتوي مجموعة قطبية محبة للماء وسلسلة هيدروكربونية غير محبة للماء .

PPCPs : الادوية ومستحضرات العناية الشخصية.

Chemical Classification QD 450-801

- البحث مستل من رسالة ماجستير للباحث الاول

المقدمة :

يعرف الامتزاز بأنه عملية تجمع الدقائق الذائبة في المحلول التي تسمى بالمادة الممتزة ( ) Adsorbateعلى سطح مادة صلبة او سائلة والذي يسمى بالسطح الماز (Adsorbent) [5]. تكون حالات المادة التي تمتلك سطوح محددة هي الحالتين الصلبة والسائلة لذلك ستكون مجالات التماس السطحي التي تؤدي الى حصول الامتزاز هي صلب-سائل , صلب-غاز , سائل-سائل , سائل-غاز , صلب-صلب[6]. عملية الامتزاز يصاحبها نقصان في الطاقة الحرة للجزيئات الممتزة على السطح الماز ΔG ويرافقه تناقص في التغير بالانتروبي ΔS وذلك لان الجزيئات التي تعاني الامتزاز تكون مقيدة بسبب تأثرها بذرات السطح الماز وبذلك تفقد جزءا من درجات الحرية, فيترتب على ذلك تناقص بالمحتوى الحراري ΔH بموجب العلاقة الدينامية الحرارية الاتية[7] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ويمكن الحصول على قيمة الطاقة الحرة من العلاقة الاتية :

$$G^o = -RT \Delta Ln K$$

حيث Ce تمثل تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg/L) , Qe كمية المادة الممتزة (mg/g). ويتم حساب المحتوى الحراري من خلال حساب اعظم كمية ممتزة وفق المعادلة الاتية [8]:

$$LogXm = -\Delta H/2.303\ RT + C$$

تمثل Xm أعظم كمية ممتزة , T درجة الحرارة المطلقة , R ثابت الغازات العام و C قيمة ثابتة تمثل قاطع الخط المستقيم , اذ يتم ايجاد قيمة ΔH من رسم العلاقة بين قيم لوغاريتم اعظم قيمة ممتزة (Log Xm) مقابل مقلوب درجة الحرارة (1/T). ان قوى الامتزاز اما ان تكون ضعيفة مثل قوى فاندرفالز (Vander Waals Forces) وقوى التشتت (Dispersion) والتداخلات ثنائية القطب (Dipolar Interaction) او تكون قوى قوية متمثلة بالأواصر الهيدروجينية (Hydrogen Bonds).

يقسم الامتزاز الى نوعين الاول فيزيائي (Physical Adsorption) الذي يشمل قوى فاندرفالز حيث تكون العملية عكسية وسريعة وحرارة الامتزاز تقدر ب 40 كيلو جول/مول وفيه تتكون طبقة واحدة او عدة طبقات من المادة الممتزة [7] , اما النوع الثاني فيسمى بالامتزاز الكيميائي (Chemical Adsorption) حيث يحدث على سطوح المواد الصلبة النشطة التي تتميز بعدم تشبع ذراتها الكترونيا مثل السليكا جل حيث تحدث عادة اواصر تساهمية بين جزيئات او ذرات المواد الممتزة وسطوح المواد المازة وهو امتزاز فعال وحرارة الامتزاز تصل الى 80 كيلو جول/مول[9] , والمسافة بين السطح الماز والجزيئات الممتزة تكون اقصر في الامتزاز الكيميائي عما هو في الامتزاز الفيزيائي , ويمتاز ايضا بكونه

K:- تمثل ثابت الاتزان لذلك تصبح المعادلة الاخيرة بالشكل الاتي : $G = -RT\ Ln\ \Delta(Q_e/C_e)$

امتزازا غير عكسي ويكون محددا بطبقة امتزاز احادية (Mono Layer). هنالك عدة عوامل تؤثر على عملية الامتزاز مثل :

1- طبيعة السطح الماز
2- طبيعة المادة الممتزة
3- تأثير المذيب
4- تأثير درجة الحرارة
5- تأثير الدالة الحامضية .

الجزء العملي :

1- الاجهزة المستخدمة :

1- جهاز قياس الاشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Visible). Libra-Biochrom S60,England

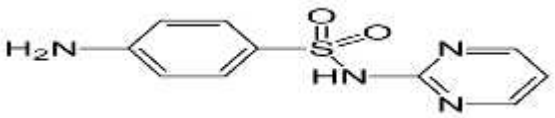
2- جهاز قياس الاس الهيدروجيني. Compact PH E1 , England

3- جهاز الهزاز الكهربائي مزود بحمام مائي مسيطر على درجة حرارته. Lab Companion BS-11 , Korea

4- جهاز تحضير الماء المقطر. GFL 2001/4 , Germany

5- ميزان كهربائي حساس. Sartorius BL 210S , Germany

الصيغة الجزيئية للسلفاديازين هي: $C_{10}H_{10}N_4O_2S$ اما صيغته التركيبية :



4-amino-*N*-pyrimidin- 2-yl-benzenesulfonamide

ومصدر السلفاديازين Safa Company ونقاوته 99.90 %.

2- طريقة العمل:

2-1: تحضير المحاليل القياسية:

تم تحضير محلول السلفاديازين 50 جزء من المليون وذلك بإذابة 0.05 غم في 1000 مللتر من كحول الايثانول ومنه تم تحضير المحاليل المخففة بتراكيز تتراوح من 2-20 جزء من المليون.

2-2: تعيين الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) ومنحني المعايرة :

تم تعين الطول الموجي الذي يحدث عنده اعلى امتصاصية لمحلول السلفاديازين عن طريق تسجيل طيف الامتصاص باستعمال مطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية وضمن المدى 200-800 نانومتر باستعمال خلية من الكوارتز وقيمته (272 نانومتر) وكما مبين في الشكل (1) ، كما وتم تعيين منحني المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الامتصاصية و التركيز عن طريق تحضير عشرة تراكيز متتالية ضمن المدى 2-20 جزء من المليون وتم قياس الامتصاصية لهذه التراكيز عند الطول الموجي الاعظم, ومن ثم رسم المنحني القياسي بين الامتصاصية و التركيز كما في الشكل (2) .

2-3: تحديد الزمن اللازم لحدوث الاتزان:

تم اخذ عشرة دوارق ذات تركيز واحد وهو 10 جزء من المليون وأضيف لكل دورق ما مقداره 0.52غرام من

Tween 20 ووضعت هذه الدوارق في حمام مائي مزود بهزاز كهربائي وبدرجة حرارة 303 كلفن ثم تم سحب الدورق الاول بعد خمسة دقائق وقيست له الامتصاصية وهكذا بالنسبة لبقية الدوارق اي بفاصل خمسة دقائق بين كل دورق واخر ولوحظ ان الزمن اللازم لحصول عملية الاتزان هو 20دقيقة وبالنسبة Tween 40 كان الزمن اللازم لحدوث عملية الاتزان هو 15 دقيقة.

2-4: تعيين التركيز الحرج للميسيل CMC :

تم اخذ عدة تراكيز من محاليل الميسيل وقياس الامتصاصية للتراكيز المختلفة (ستة محاليل) ومن خلال رسم المماسات لمنحني التركيز مقابل الامتصاصية تم تحديد قيمة التركيز الحرج وكانت $1.79x10^{-2}$ مولاري للسطح Tween20 و $1.71x10^{-2}$ مولاري للسطح Tween40.

$$Q_e=(C_o - C_e).V_{sol}/M$$

اذ ان :

Q_e: كمية المادة الممتزة (ملغرام/غرام)

C_o: التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (ملغرام/لتر)

2-6: دراسة تأثير درجة الحرارة:

لدراسة تأثير تغير درجة الحرارة في عملية الامتزاز تم ايجاد ايزوثرمات الامتزاز لمحلول السلفاديازين كما في الفقرة السابقة ضمن المدى الحراري (303-318) كلفن باستعمال تراكيز اعلى من التراكيز الحرجة لكل سطح من سطوح الميسيل كما في الاشكال (3) و (6).

2-7:دراسة تأثير الدالة الحامضية :

تم ايجاد ايزوثرمات الامتزاز لمحلول السلفاديازين ضمن قيم الدالة الحامضية pH=4.5,7,9.5 لعشرة تراكيز تتراوح بين 2-20 جزء من المليون كما موضح في الشكل (4), وبعد اضافة محاليل الميسيل ضمن الدوال الحامضية المذكورة وباستخدام محاليل الامونيا و حامض الخليك و باستخدام جهاز قياس

2-5: تعيين ايزوثيرمات الامتزاز :

تم تحضير عشرة محاليل من المضاد الحيوي السلفاديازين في قنائي حجمية ضمن المدى 2-20 جزء من المليون ثم اخذ 25 مللتر من كل تركيز ووضعت في دورق مخروطي سعة 50 مللتر ثم اضيف لكل دورق ما مقداره اعلى من قيمة CMC لكل سطح ثم وضعت في حمام مائي مزود بهزاز بدرجة حرارة 303 كلفن لمدة 20 دقيقة لسطح Tween 20 و 15 دقيقة لسطح Tween 40 ، ثم قيست امتصاصية المحاليل باستعمال مطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية ، بعدها جرى تعيين تركيز المحلول عند الاتزان Ce ملغم/لتر باستخدام منحنيات المعايرة و حساب كمية المادة الممتزة Qe(mg/g) في جميع الحالات و حسب العلاقة الاتية :

C_e: التركيز عند الاتزان للمادة الممتزة (ملغرام/لتر)

V_{sol}: الحجم الكلي للمادة الممتزة (لتر)

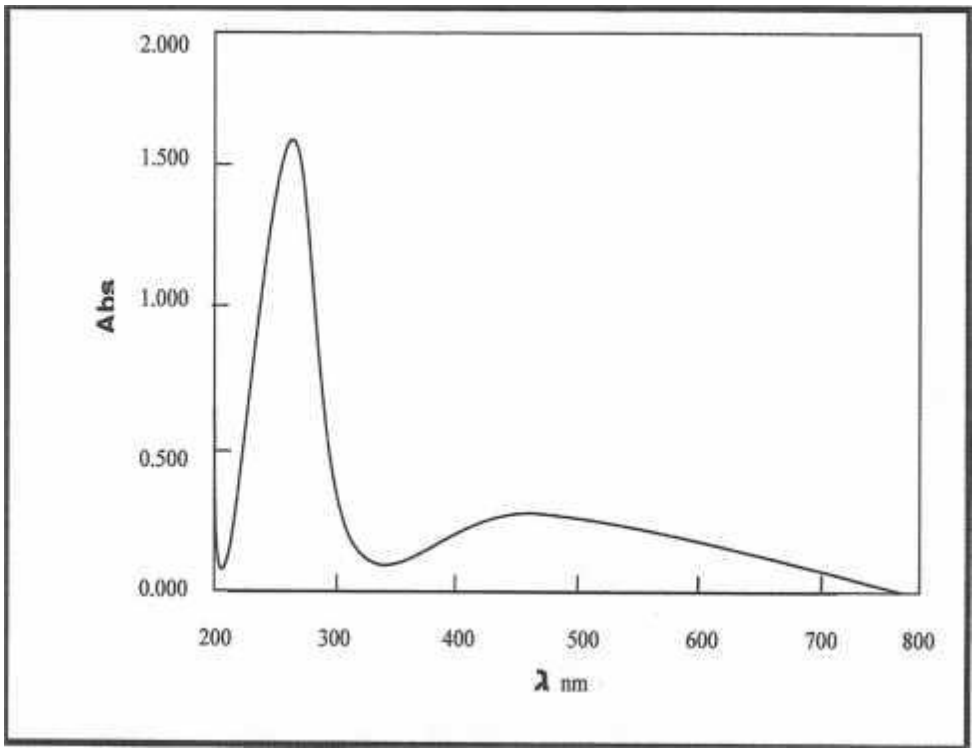
M: وزن المادة المازة (غرام)

الاس الهيدروجيني تم قياس الامتصاصية و منها تحديد قيم C_e & Q_e لهذه التراكيز كما في الاشكال (5)و(7) .

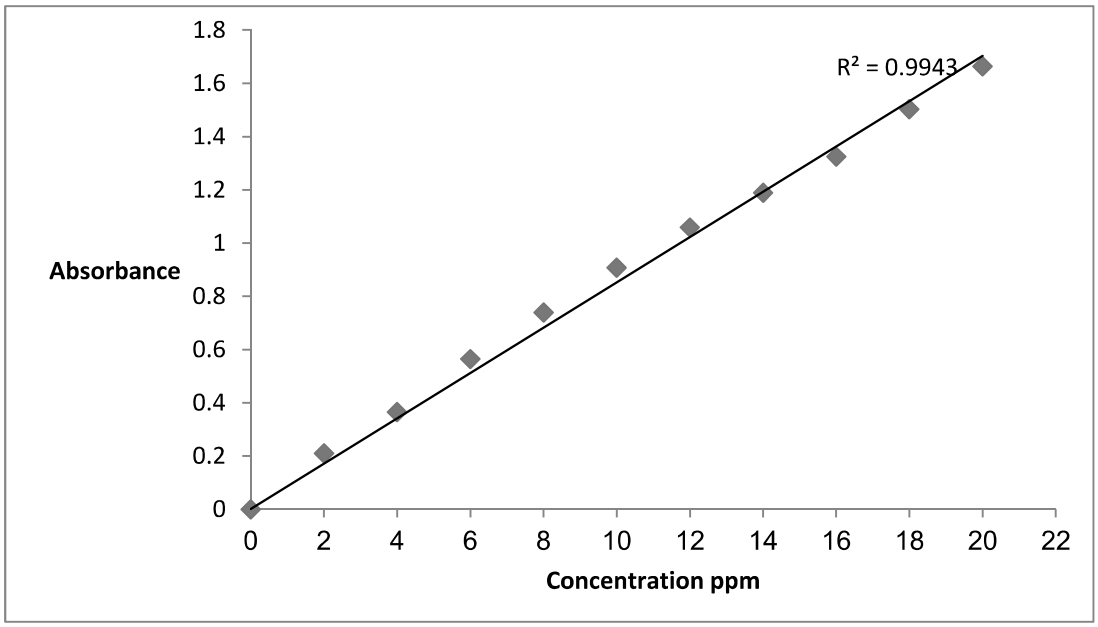
النتائج والمناقشة:

تشير النتائج التجريبية المبينة في الاشكال (3) و (6) الى ان أمتزاز الأدوية المستعملة يزداد بزيادة درجة الحرارة ويلاحظ ذلك من خلال قيم ΔH الموجبة في الجدول (1) التي تشير الى ان العملية ماصة للحرارة Endothermic Process ولتفسير هذه الظاهرة فان زيادة درجة الحرارة ستعمل على زيادة معدل سرعة الأنتشار للسلفاديازين مما يزيد من احتمالية ارتباطه بالسطح[10], وكذلك تؤدي الى زيادة طول سلسلة البولي اوكسي ثايلين (السطح) مما يعمل على زيادة حجم الميسيل الذي بدوره

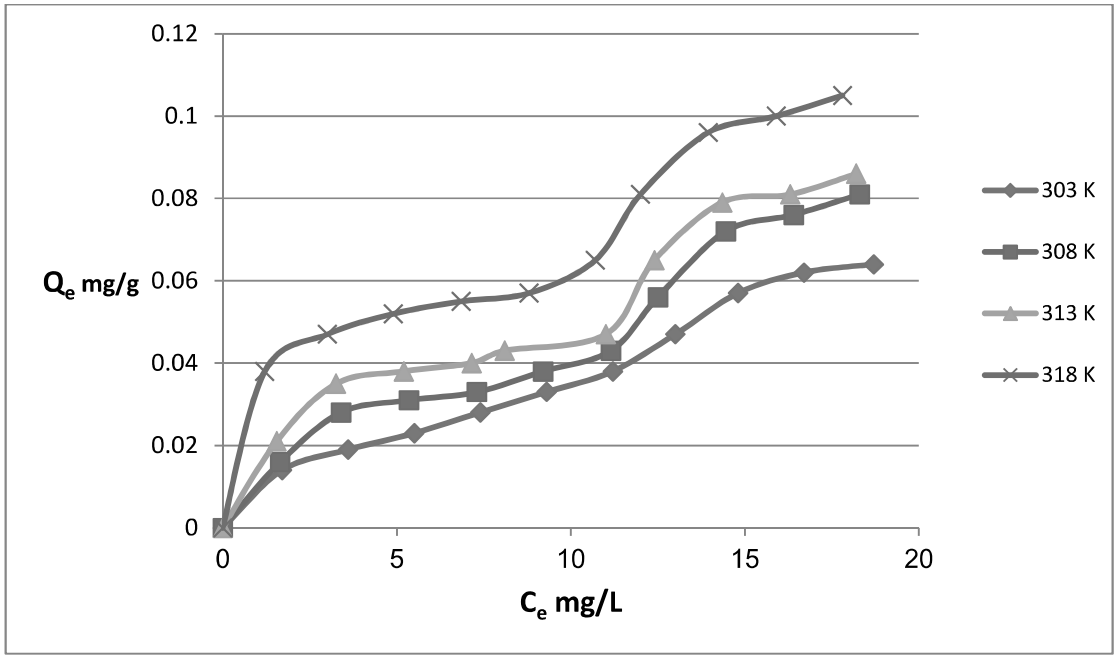
سيؤدي الى زيادة عملية الأمتزاز[11].
اما الاشكال (5) و (7) فتبين ان كمية الأمتزاز تزداد عندما يكون الحلول قاعديا بينما تقل كمية الأمتزاز عندما يكون المحلول متعادلا وتقل اكثر عندما يكون المحلول حامضيا أي حسب الترتيب الآتي: (pH: 9.5 > 7 > 4.5) ويمكن تفسير ذلك انه عند pH=9.5 يكون تركيز ايونات الهيدروكسيل السالبة عاليا وبفعل ذلك سيتحول السلفاديازين الى ايون سالب بعد سحب البروتون الموجود على ذرة النتروجين الوسطية [12] , لذلك سيكون المذيب (أيثانول) وسطا غير مرغوب فيه لايون السلفاديازين مما يؤدي الى انتقاله الى السطح بشكل كبير, اما عند pH=7 فالامتزاز يكون في حالته الطبيعية وعند pH=4.5 فيفضل ايون السلفاديازين الموجب (لاكتساب مجموعة الامين الطرفية بروتونا)[95] البقاء في المذيب ولاكتساب السطح شحنة موجبة. اما الجدول (1) فقيم ΔG تبين ان عملية الامتزاز غير تلقائية.



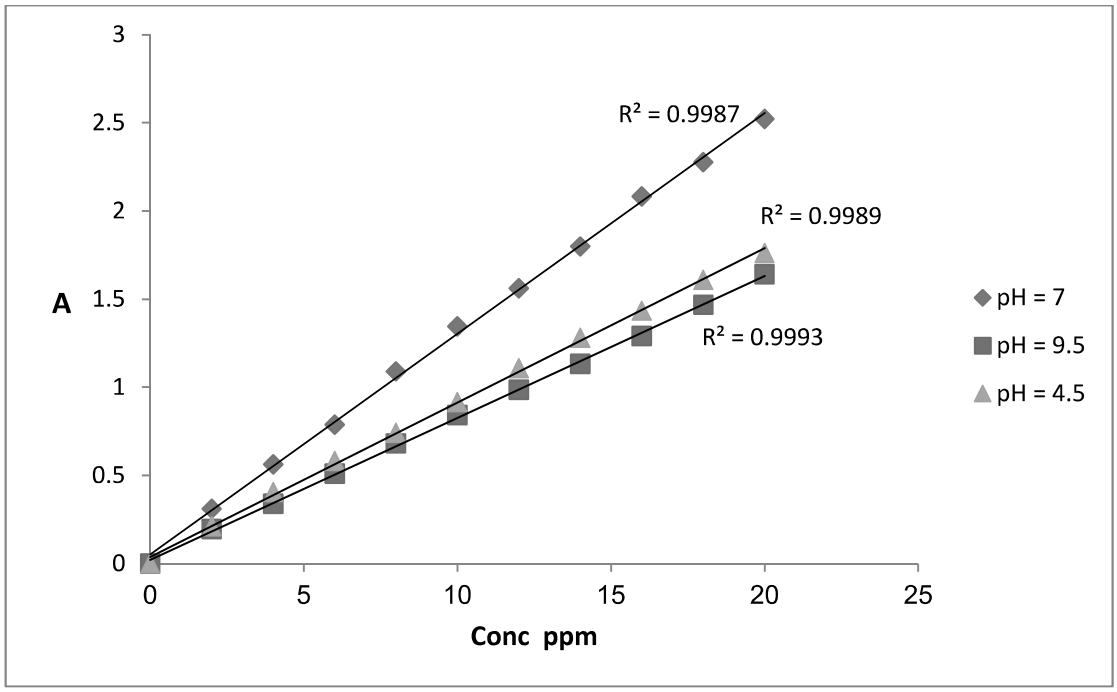
الشكل (1) طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية-المرئية للسلفادايازين



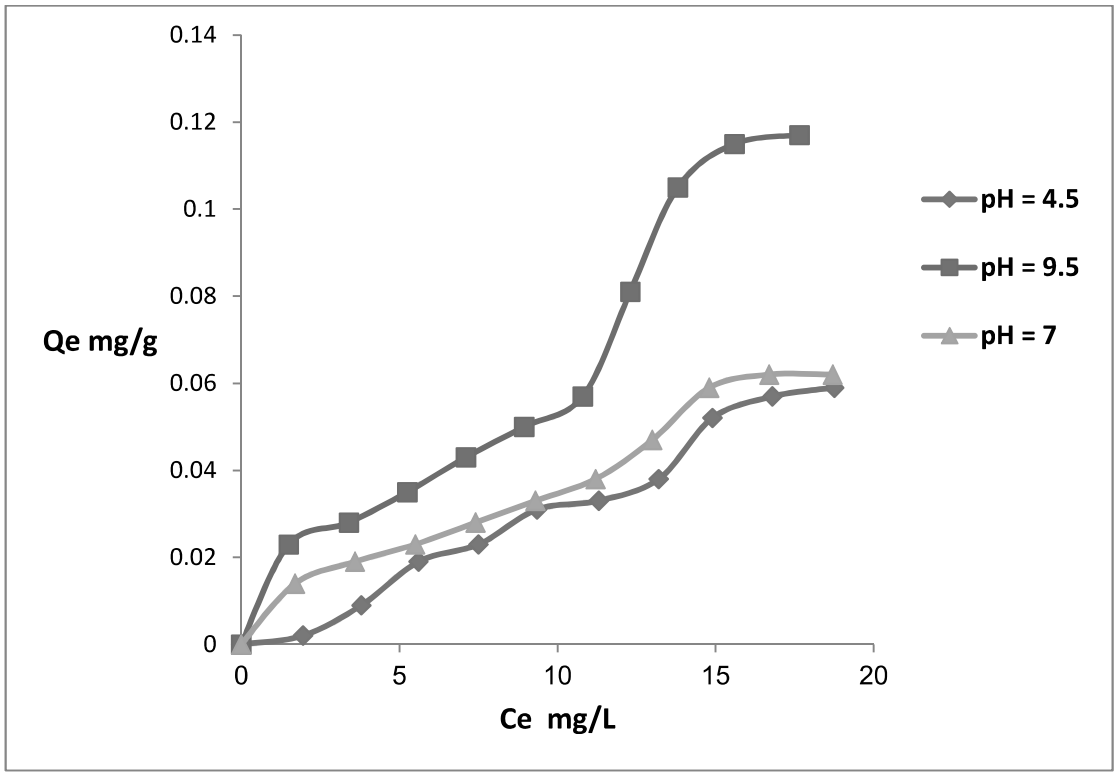
الشكل (2) منحني المعايرة لمركب السلفاديازين مع الايثانول بدرجة 303 كلفن و pH=7



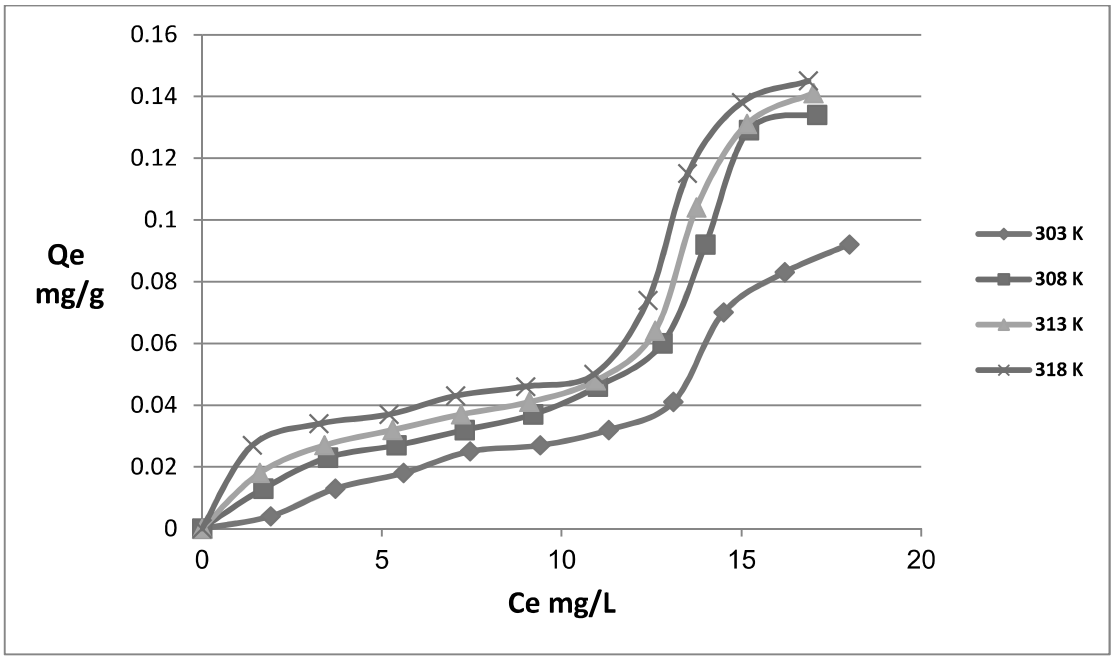
الشكل (3) تاثير درجة الحرارة في امتزاز السلفاديازين على سطح الميسيل Tween 20 ضمن المدى الحراري K(303-318) و pH=7 وتركيز $1.79x10^{-2}$ مولاري



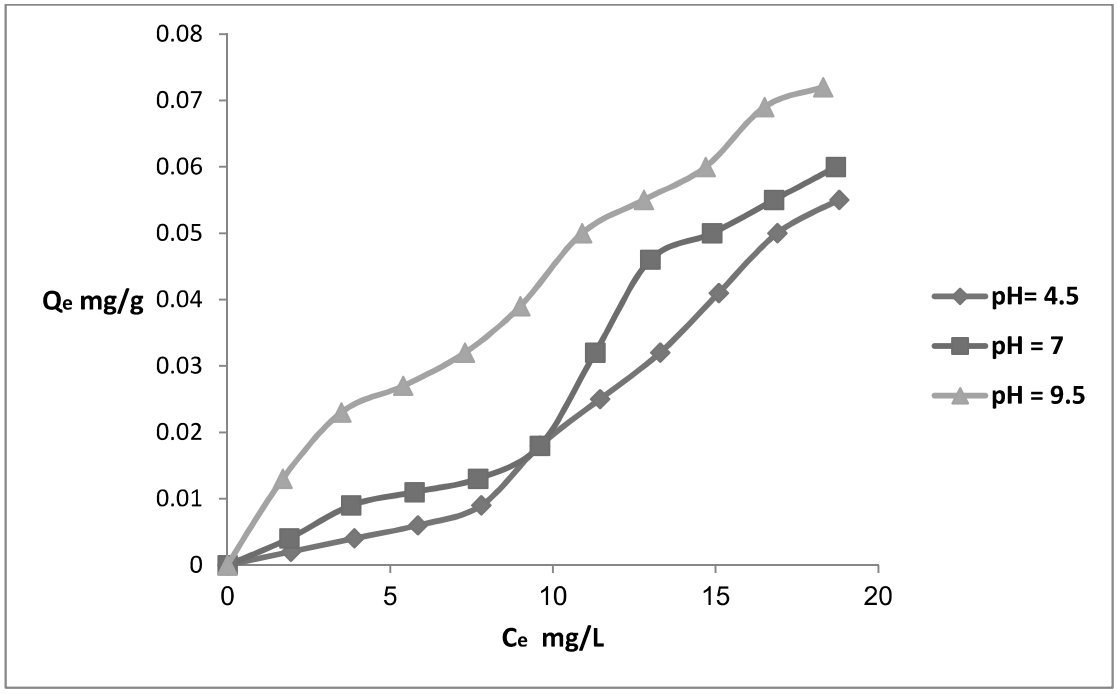
الشكل (4) منحنيات المعايرة للسلفاديازين مع الايثانول عند قيم pH مختلفة ودرجة حرارة 303 كلفن



الشكل(5) تأثير الدالة الحامضية في امتزاز السلفاديازين على سطح الميسيل Tween 20 بدرجة حرارة 303 كلفن وتركيز $1.79x10^{-2}$ مولاري



الشكل (6) تأثير درجة الحرارة في امتزاز السلفاديازين على سطح الميسيل Tween 40 في pH= 7 وتركيز $1.71x10^{-2}$ مولاري



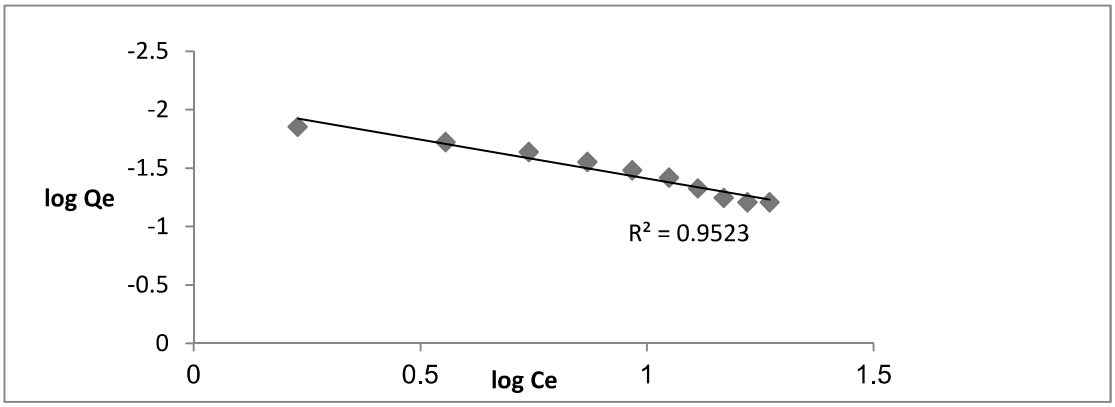
الشكل (7) تأثير الدالة الحامضية في امتزاز السلفاديازين على سطح الميسيل Tween 40 بدرجة حرارة 303K وتركيز $1.71x10^{-2}$ مولاري

الجدول (1) يوضح قيم ($\Delta H, \Delta S, \Delta G$) للسلفاديازين على سطح الميسيل Tween 20 و Tween 40 بدرجة (318K) و pH=7

Surface	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol.K
Tween 20	23.12	13.57	0.0300
Tween 40	26.914	12.095	0.0466

الجدول (2) ثوابت فرندلش ولانكمير للسلفاديازين على سطح الميسيل Tween20 و Tween40 بدرجة 303 كلفن و pH=7

Surface	ثوابت فرندلش		ثوابت لانكمير	
	n	Kf	a	B
Tween 20	1.392	0.00817	0.526	0.0095
Tween 40	0.798	0.00162	2.325	0.008



الشكل (8) مستقيم فرندلش لأمتزاز السلفاديازين على سطح الميسيل Tween 20 بدرجة 303 كلفن و pH=7

الجدول (3) يبين قيم log Xm مقابل درجات الحرارة قيد الدراسة على سطحي الميسيل Tween20 و Tween 40 و pH=7

Surface	T Kelvin	log Xm
Tween 20	303	-1.193
	308	-1.091
	313	-1.065
	318	-0.978
Tween 40	303	-1.036
	308	-0.872
	313	-0.86
	318	-0.838

المصادر/

References

1. Emma Rosi-Marshall, **(2013)**, " The Effect of Pharmacuticals Pollution on Water Quality", Enviromental Protection, Cary Institute of Ecosystem Studies USA.

2. Nezar H. Khadry, Ahmed E. Gassim and Alan G. Howard**, (2012)** " Extraction of Benzodiazine Drug from Water", College of Applied Science, Palastine.

3. American Rivers Organization, **(2013)**, " Impact of Pharmacuticals & Personal Care Products".

4. Park J. M., C. K. Ahn and Y. M. Kim**,(2008)**, "Soil Washing using Various Nonionic Surfactants by Selective Adsorption with Activated Carbon", J. , Hazardous Materials, 154, 1, P. 153-160.

5. Ponec V., Knor Z., Cernys **,**" Adsoption on Solids" , 1st ed , Butter worths , London , **(1974)** .

6. Adamson, A.W., (2001), "Physical Chemistry of Surfaces", Wiley, New York.

7. جلال محمد صالح, (1980), "كيمياء السطح والعوامل المساعدة", الطبعة الاولى, جامعة بغداد.

8. Weper J. , A.M. Asce and Morris Div.,(1963), J. Am. Soc. Civ. Eng. 89,31.

9. صفاء المرعب, (1989) , "مدخل الى طرائق الفصل", جامعة بغداد, 15-106.

10. Spitznagel T. M. and D. S. Clark, (1993), " Surface Density and Orientation Effects on Immoblized Antibodies and Antibody Fragments", J. , Bio Techn., 11, 7, 825-829.

11. Salager J. L., L. Marquez and I. Mira, (2002), "Principles of Emulsion Formulation Engineering in Adsorption and Aggregation of Surfactant in Solution", J., Applied Chemistry, V. 109 of Surfactant Sci. Series,501-524, New York USA.

12. Chen H., Bin Gao and Hui Li, (2011), Effects of PH and Ionic Strength on Sulfa- Methaxazole and Ciprofloxacin Transport in Saturated Porous Media, J., Contaminant Hydrology, 129, 29-36.

A Thermodynamic Study of Adsorption of Sulfadiazine on Tween20 and Tween40

Receved :31/12/2013 Accepted :14/4/2014

Hussain Ali Shaheed /Kufa University /Education College For Girls/Chemistry Dep.

Email:husseinas.ed12p@uokufa.edu.iq

Abstract:

This study is concerned with Thermodynamic adsorption of antibiotic (Sulfadiazine) on Tween 20 & Tween 40 surfaces. Due to the high usage of Pharmacuticals and Personal Care Products (PPCP) by human, that might led to increase the rate of water pollution specially where no effective ways for treating sewerage waters. Uv-Visible Spectrophotometric technique has been used to study the adsorption isotherms. The results obtained show that adsorption isotherms on the two surfaces were of types S2 and S3 according to Giles classification which agrees with Freundlich equation of adsorption. the isotherms refers to increasing of initial adsorbate concentration substances leads to increasing of adsorption. The study is focused on the effect of temperature between the range of (303-318)K on the adsorption of sulfadiazine and the two surfaces. The results showed that the adsorption of sulfadiazine on Tween20 & Tween40 increase with increase temperature.The effect of acidic function was conducted as well,and the results of adsorption were following: pH= 9.5 > 7 > 4.5 ΔH values showing adsorption is physical.

Key Words: Sulfadiazine: Antibiotic Drug.

Tween 20 & Tween 40: Surfactants has hydrophilic and hydrophopic ends.

PPCPs: Pharmacuticals and Personal Care Products.

*The Research is apart of on MSC.Thesis in the case of the first researcher