Using agricultural waste residue (Rice Bran) as a efficient surface in removing colorful water polluters with Fast Green and comparing its adsorption to pure cellulose surface

أستخدام بقايا الفضلات الزراعية (نخالة الرز) كسطح كفؤ في ازالة ملو ثات المياه الملونه بـ (Fast Green) ومقارنة امتزازها مع سطح السليلوز النقي.

م. رفاه محمد الشمري
قسم الكيمياء/ كلية العلوم
جامعة الكوفة

م. نصير جواد الزركاني*
قسم علوم الحياة* / كلية العلوم
جامعة الكوفة

م.م. زينة شكر الزبيدي

الخلاصة :-

درس البحث تنوع عالي الكفاءة لإزالة سمية الاصباغ من محاليلها المائية لمختلف الصناعات وذلك بأمتزازها على سطوح اقل كلفة ومتوفرة محليا , بل وتعتبر من الفضلات الزراعية وهي (نخالة الرز) ومقارنتها مع الامتزاز على سطح السليلوز النقي. في بحثنا السابق تم إزالة الوان الاصباغ القاعدية الاحمرالمتعادل(.N.R) والمثل الازرق (.M.B) من محاليلها المائية على سطح نخالة الرز فقط وبحثا اخر تم فيه مقارنة لامتزاز صبغة السفرانيل .S.O)O) على سطح السليلوز النقي ونخالة الرز . في هذا العمل تم مقارنة ازالة لون صبغة الاخضر السريع (Fast Green) على سطح نخالة الرز والسليلوز النقي . اجرى الامتزاز في أربعة درجات حرارية مختلفة (25,35,45,55) لحساب الدوال الثرموديناميكية (ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0). لكلا السطحين, وأعيد الامتزاز عند ثلاث درجات حامضية مختلفة (3,7,10) وعند درجة حراة ثابتة ($25C^0$) , أظهرت النتائج ان نخالة الرز في سعة امتزاز عالية لصبغة الأخضر السريع مقارنة بالسليلوز النقي. كما ودرست ايزوثرمات الامتزاز ووجدت مطابقته لمعادلة فرندلش للامتزاز (Frendlich). ومن دراسة تأثير درجة الحرارة في امتزاز الصبغة على السطحين وحساب القيم الثرموديناميكية ظهر ان كمية الامتزاز تقل بزيادة درجة الحرارة أي ان الامتزاز باعث للحرارة (Exothermic). ويمكن ان نستنتج من نتائج البحث ان عملية امتزاز صبغة الاخضر السريع على نخالة الرز والسليلوز النقي قد استعملت عمليا لازالة الصبغة من محلولها المائي.

Abstract:

This woke include used simple behaviors to remove organic colors which has low –cost locally available by coreless agriculture remains (Rice bran) and comparative with adsorption on (pure cellulose). In my previous research, two colors of basic dyes (Methylene Blue) (M.B),(Neutral Red) (N.R) were removed from aqueous solution on rice bran surface. In another work we comparing adsorption of(Safranine O) (S.O) in (Rice bran) and (pure cellulose). In this work, comparative study was accrued about colors removal of (Fast Green) dye on rice bran and pure cellulose surface. adsorption process were occurred at different temperatures (25 ,35 ,45 ,55) Cº in order to measure the thermodynamic parameters (ΔH,º ΔGº,ΔSº). The Adsorption were repeated at different acidity of solution PH= (3, 7, 10) at constant temperature (25) Cº. Study results showed good adsorption capacity for rice bran against fast green compare pure cellulose . Adsorption isotherms of fast green dye obeyed (Frindlish) adsorption isotherms indicating the homogeneity of pure cellulose and rice bran. From the thermodynamic parameter values showed adsorption of pure cellulose and rice bran is exothermic process the adsorption enhanced decrees by increasing Temperature. It can be concluded from the results of the present study that the process of adsorption of fast green dye on pure cellulose and rice bran may be used effectively to remove the dye from aqueous medium.

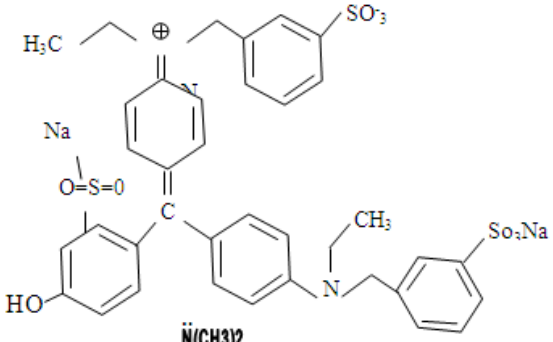
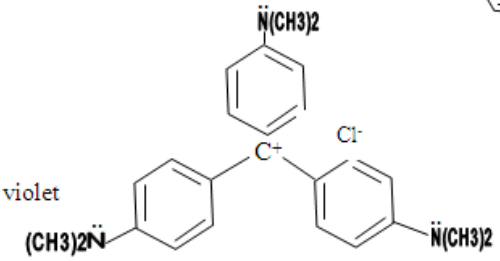
المقدمة واستعراض المراجع Introduction and Literature Review

تعتبر تنقية الفضلات وفضلات المياه من الاصباغ من اهم المشاكل البئية المتنوعة الموجودة في الوقت الحالي. وان تلون مياه الشرب يعزى الى وجود المركبات العضوية الملونة بصورة كبيرة او وجود الفضلات الصناعية الملونة, ويعتبر التلون من خصائص فضلات المياه الذي يمكن تحديده بسهولة. بعض الاصباغ تكون مستقرة لاتعاني تحطم في تركيبها لذلك تكون سامة وبالتالي من المهم ازالة هذه الملوثات من فضلات المياه قبل استخدامها النهائي. هناك العديد من الطرق لازالة الملوثات الملونة

ومنها الاكسدة الضوئية[1] التبادل الايوني ,والتناضح العكسي. الا ان اهم هذه الطرق وابسطها واكثرها كفاءة امتزاز الملوثات على سطوح مختلفة واقل كلفة [2] اذ ان هنالك العديد من المواد تستعمل كممتزات لمختلف الاصباغ لذا سوف نحصل على تنوع وكفاءة عالية في ازالة سمية الاصباغ من محاليلها المائية لمختلف الصناعات[3] تختلف السطوح المازة في قدرتها على ازالة واستخلاص مختلف الاصباغ المتنوعة من محاليلها المائية فهي متنوعة وتشمل [4] Activated carbon , [5]Silicagel, [6]Clays, [7]Aluminum oxide,وبعض المواد البيولوجية ذات الاصول الحيوانية [8] Chitin,chitosean وبعض الفضلات الزراعية[10,9] . تعتبر نخالة الرز من اوطأ السطوح كلفة في العالم فهي مهمة جدا في معالجة فضلات المياه[12,11] ونخالة الرز من اصناف الالياف النباتية الطبيعية التي تتكون من السليلوز كمكون اساسي في تركيبها. والسليلوز مادة بيضاء على شكل بوليمر مستقيم غير متجانس للبولي سكرايد (polysaccharide)[14,13] ومما يزيد اهمية السيليلوز الصناعية هو قابليته على الانتفاخ بالماء فهو يعد من الالياف القطبية المحبة للماء(Hydrophililc)[15] وهذا يقلل الاحتكاك الجزيئي فيها .

صبغة الاخضر السريع (Fast Green) من الصبغات الحامضية التي تتحد مع الجذور القاعدية كجذر الهيدروكسيد وغيره وتحتوي على المجاميع الامينية والاكيلية كما مبين في صيغتها التركيبية التالية ووزنها الجزيئي (g/mol765.89) وتعتبر من الصبغات الغذائية المهمه[2] ويعمل على تصبيغ البروتينات [16] وهي مهمة جدا بالنسبة للانسجة النباتية حيث يمكن ان تصبغ جميع انسجة النبات:كاللكنين والسوبرين والاوعية الخشبية وخاصة السايتوبلازم, وتظهر الاجزاء المصبوغة بها لمعان ولاتتفقد الصبغة مطلقا لسنين عديدة.

تحضر الصبغة قبل عدة ايام من استعمالها ويجب ان تكون مخففة ,ويجب عدم ترك النماذج في الصبغة وخاصة المقاطع الرقيقه اكثرمن 30 دقيقه.[2]

Name	Chemical formula	molar mass g.mol^{-1}	λmax/nm
Fast green		765.89	638
Crystal violet		407.99	585

في هذا العمل ندرس تنوع المواقع في مادة سيليلوزية غير نقية نخالة الرز ومقارنة امتزاز ها مع مواقع السيليلوز النقي كمواد مازه في إزالة صبغة (Fast Green) من محاليها المائية باعتبارها ممتزات منخفضة الكلفة في معالجة فضلات المياه وإزالة لونها الأتي من صباغة النسيج أو الصناعات الأخرى.

المواد وطرائق العمل Materials and Methods

A- عمليات الامتزاز : Adsorption process

بالنسبة لمادة السطح نخالة الرز Rice bran (*Oryza sativa* L.) التجارية تم الحصول عليها من الأسواق المحلية حيث تم تنظيفها بغسلها عدة مرات بالماء المقطر وجففت بدرجة 50 ولمدة ساعتين في فرن كهربائي وطحنت جيدا بشكل مسحوق وجهزت للعمل, إما السيليلوز فقدتم تجهيزه بشكله النقي .ثم اخذ 10مل من ثمانية تراكيز مختلفة من صبغة الاخضر السريع وهي (5,10,15,20,25,30,35,40) mg/l وتم مزجها ورجها مع 0.1 g من نخالة الرز الجافة والسيليلوز النقي وبدرجة حرارة ثابتة ومحددة في جهاز الحمام المائي الهزاز المسيطر على درجة حرارته ولمدة 60 دقيقة كزمن اتزان تم تحديده بأخذ التركيز المتوسط من التراكيز مع 0.1 g من السطح ولفترات زمنية مختلفة لمعرفة زمن الاتزان وبعد انتهاء الزمن عرضت المحاليل لجهاز الطرد المركزي سرعته xg 3000 ولمدة 10 دقائق لفصل السطح عن الصبغة . ثم قيست حامضية المحاليل باستعمال محاليل دارئة قياسية حضرت بإذابة 0.077 من ملح خلات الامونيوم في لتر ماء مقطر(0.001 M) بإضافة قطرات من حامض الخليك للـ PH =3 الامونيا المركزة PH =10 ومن ثم قياس PH المحلول باستعمال جهاز PH. meter وقد قيست الامتصاصية للمحاليل والطول الموجي λ max لصبغة الاخضر السريع , إذ كانت في PH =7 لها λ max =640 أما في PH =3, λ max = 630 و

في PH =10 ,max = 630 باستعمال جهاز Uv.visible spectrum (Apple). أما لاستخراج منحني المعايرة تم قياس الامتصاصية للتراكيز قبل الامتزاز ومنها رسم منحني المعايرة عند PH = 7 كما في الشكل (1)

وأعيدت عملية الامتزاز في درجات حرارية مختلفة هي (55,45,35,25) لأجل قياس الدوال الثرموداينميكية **(ΔH^o, ΔG^o, ΔS^o)**

B- حساب ايزوثيرم الامتزاز : Adsorption Isotherms Calculations

إن المصطلح ايزوثيرم الامتزاز يشير إلى العلاقة مابين كمية الامتزاز Qe أو X/m مع تركيز الاتزان للمادة الممتزة وهو Ce عندا درجة حرارة ثابتة. قيمة (X) تعني كمية الصبغة الممتزة بالملغرام بواسطة (m) غرام من السطح الماز [17]. وهنالك معادلتين تعتمد على توضيح ايزوثيرم الامتزاز الأولى ايزوثيرم لانكماير للامتزاز وهو يكون على شكل خط مستقيم من معادلة لانكماير

$$\frac{Ce}{Qe} = \frac{1}{ab} + \frac{Ce}{a} \qquad \text{---------- (1)}$$

حيث (a) تعبر عن مقدار سعة الامتزاز المحددة عمليا عندما يتغطى السطح بالمادة الممتزة اذ يكون الامتزاز أحادي الطبقة, أما الثابت (b) فهو مقدار ثابت التوازن للامتزاز ويعبر عن مواقع الارتباط [18]

أما المعادلة الثانية فهي معادلة فرندلش للامتزاز تشير هذه المعادلة إلى إن عملية الامتزاز في المحلول في حالة السطوح الغير متجانسة تكون أكثر استجابة لهذه المعادلة مقارنة بمعادلة لانكماير [19] ويكون الامتزاز أكثر من طبقة أي متعدد الطبقات (multilayer) [20] وصيغة معادلة فرندلش الخطية هي:

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

و(k) و(n) هي ثوابت فرندلش والتي تعبر عن خواص النظام إذ تمثل (k) سعة الامتزاز , و(n) مقدار كثافة وشدة الامتزاز [21 و22] . جدول (2)

C- ثرموداينميك الامتزاز : Adsorption Thermodynamics

لكي نحصل على الدوال الثرموداينميكية لعمليات الامتزاز تعاد تجارب الامتزاز في درجات حرارية مختلفة (25,35,45,55) وتقاس الدوال الثرموداينميكية منها (ΔH^o, ΔG^o, ΔS^o).

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

$$K = \frac{Qe \times 0.1g}{Ce \times 0.01L} \qquad \text{---------- (3)}$$

حيث إن:

(0.1 g) تشير إلى وزن السطح (نخالة الرز أو السيليلوز النقي) المستعمل في الدراسة. أما (0.01 L) تمثل حجم محلول الصبغة المستعمل في عمليات الامتزاز .

أما مقدار التغيير في الطاقة الحرة ΔG^o فيمكن حسابه من المعادلة التالية :

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

إذ ان(R)هي الثابت العام للغازات وقيمته ($8.314\ J.mole^{-1}.K^{-1}$) و (T) هي درجة الحرارة المطلقة .

أما حرارة الامتزاز فتحسب من معادلة فانت هوف vant Hoff's equation:

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + cons\tan t \qquad \text{---------- (5)}$$

حيث (K) هي ثابت التوازن, وبرسم (Ln Xm) مقابل (1/T) نستخرج قيم انثالبي عمليات الامتزاز ΔH^o من ميل الرسم إذ إن

$$\frac{-\Delta H^\circ}{R} = \text{Slope}$$

أما التغيير في الانتروبي العشوائية **ΔS^o** فيحسب من علاقة كبس **Gibbs equation**

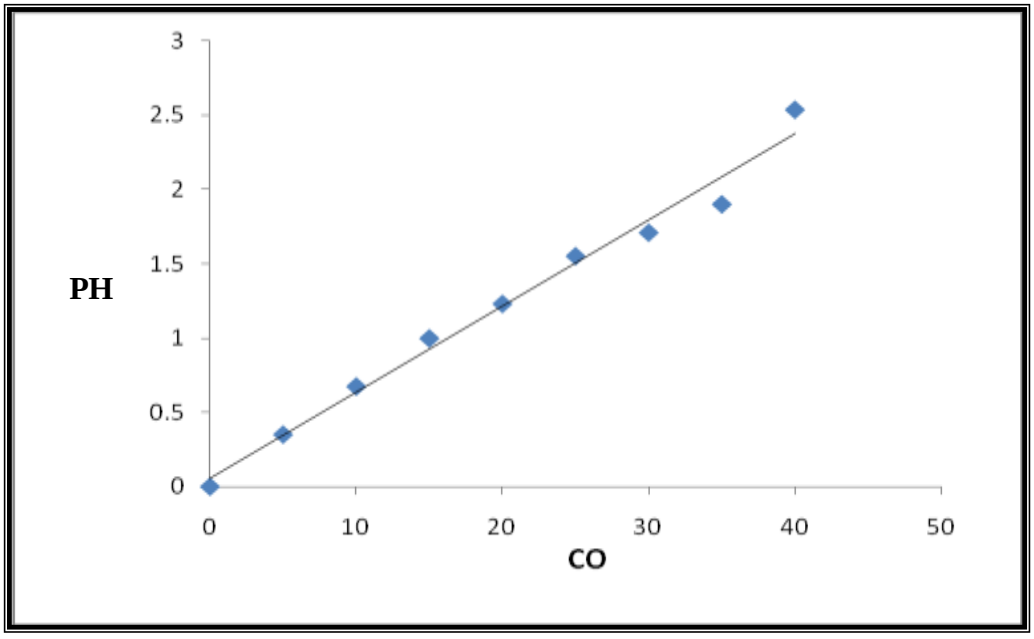
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad \text{---------- (6)}$$

النتائج والمناقشة Results and Discussion

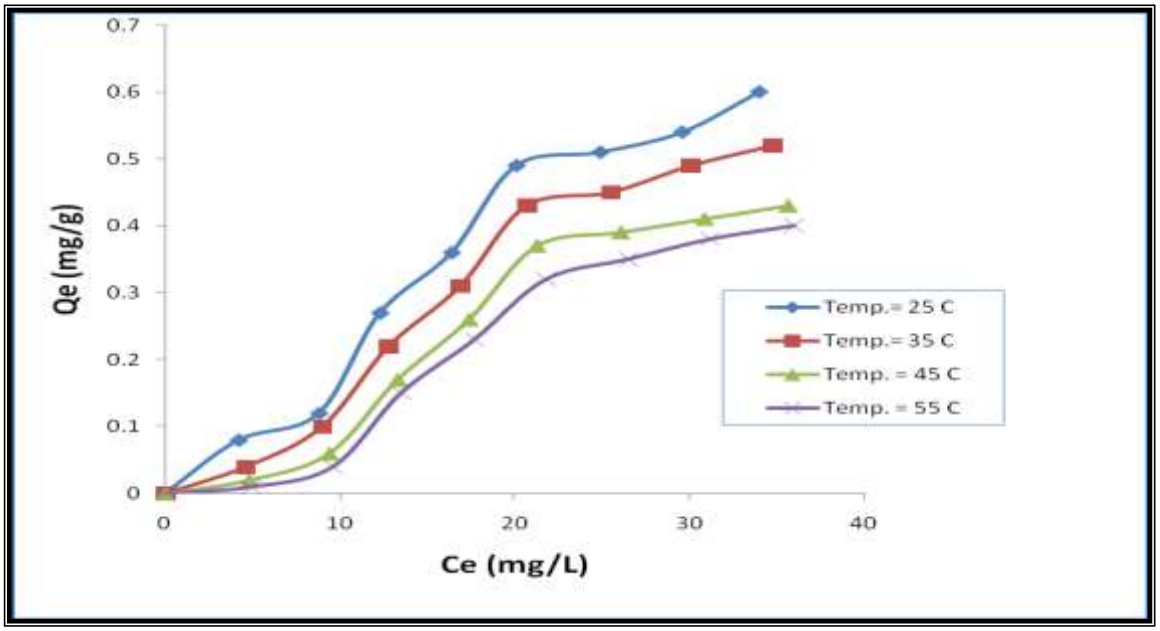
بعد رسم منحنيات المعايرة للصبغة وفي دوا ل حامضية مختلفة (PH = 3,7,10), تم الحصول منها على تركيز الاتزان Ce (mg/l) ومنه استخرجت قيم كمية الامتزاز على السطحين فظهر لنا ايزوثيرم الامتزاز لصبغة الاخضر السريع على سطح نخالة الرز والسيليلوز النقي كما مبين في الشكلين (2و3). ونلاحظ أن الامتزاز يتبع ايزوثيرم فرندلش للامتزاز Frendlich)

(isotherm فقط وبرسم قيمة(log Qe) ضد (logCe) نحصل على مستقيم فرندلش له ميل =1/n وتقاطع بمقدار ($\log K_f$) كما في الشكلين (4و5). إذ إن قيم ثوابت فرندلش توضح لنا العديد من الحقائق حيث تمثل قيمة (n) مقدارشدة الامتزاز (Adsorption Intensity) أو مواقع الارتباط لأربع درجات حرارية مختلفة, اما قيمة (K_f) تمثل مقدار سعة الامتزاز (Adsorption capacity)(جدول (1). إن النتائج تشير إلى إن سعة الامتزاز وكثافة الامتزاز تقل بارتفاع درجات الحرارة على سطح السيليلوز النقي ومضطربة على نخالة الرز وهذا يوضح تنوع ايزوثيرمات الامتزاز للأصباغ المختلفة على سطح نخالة الرز, وعلى الرغم من أن العديد من الدراسات [9,23,25] التي تشير إلى إن الامتزاز على نخالة الرز وبمختلف المواد يوضح إن السطح غير متجانس (heterogeneous) بخضوعه لمعادلة فرندلش وحتى في امتزاز الأصباغ القاعدية[24] . اشارت العديد من الدراسات[25-27]ان سطح نخالة الرز يحتوي على مواقع امتزاز فعالة ومتنوعة تعود للسيلوز الذي يتكون منه اضافة الى مواد اخرى كالسوبرين واللكنين (هو بوليمر متعدد حلقات الفينول) والكايتين وغيرها من المواد تشابه بتركيبها تركيب الصبغة ومجاميعها الفعالة اما سطح السليلوز النقي فقد اشارت العديد من الدراسات انه سطح مسامي متجانس[14,28,29] وهذا ماتؤكده دراستنا الحالية حيث أن امتزاز صبغة الاخضر السريع على سطح السيليلوز النقي يخضع لمعادلة فرندلش للامتزاز ويميل الى معادلة لانكماير.يتضح أن نخالة الرز والسيليلو ز الطبيعي هي من الممتزات الفعالة جدا لأغلب المواد باعتبارها مواد طبيعية وهي أكثر فعالة من الكربون المنشط والأطيان في إزالة المركبات العضوية من البيئة الملوثة لها.[30]

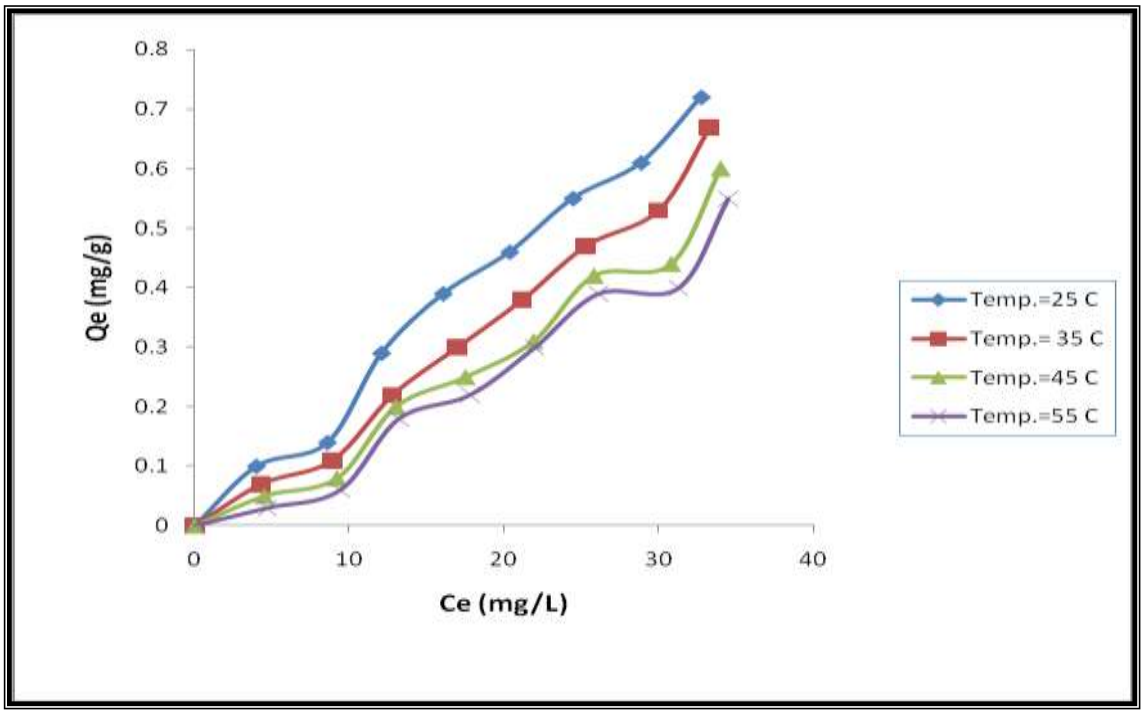
وبالاعتماد على تصنيف جيلز Gilles[31] لأشكال ايزوثيرمات الامتزاز يتضح أن امتزاز صبغة الاخضر السريع عن سطح نخالة الرز يتبع الصنف S3 وهذا مايعطي السطح صفة عدم التجانس لتنوع القوى الرابطة بين جزيئات الصبغة ومواقع السطح الفعالة وهذا يشير إلى إن امتزاز السطح للصبغة يبدأ بسطح غير متجانس ثم تليه طبقه أخرى متجانسة تخضع لمعادلة لانكماير. إما ايزوثيرم امتزاز الصبغة على سطح السيليلوز النقي يتبع الصنف (S4) وهذا مايطابق أساسيات فرندلش للصنف S. اذ يبين ان الجزيئات الممتزة فيه تميل الى الترص في صفوف او عناقيد تكون بشكل عمودي او مائل على السطح وهذا مايؤكده شكل الايزوثرمات حيث يزداد الامتزاز كلما يزداد تركيز الاتزان[32] .



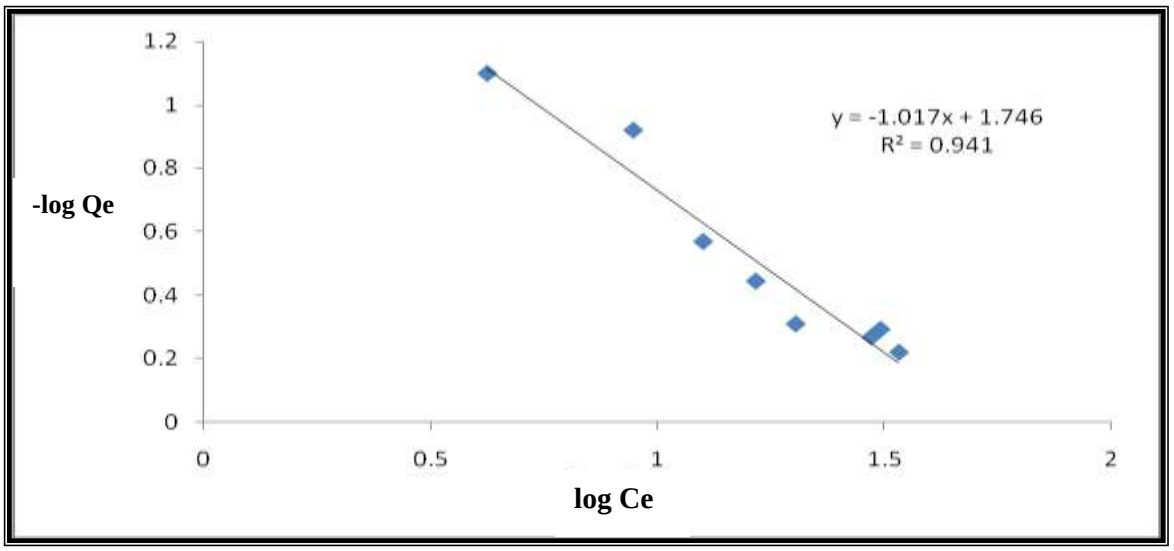
شكل (1) منحني المعايرة لصبغة الاخضر السريع عند درجة حرارة (298K) و PH=7



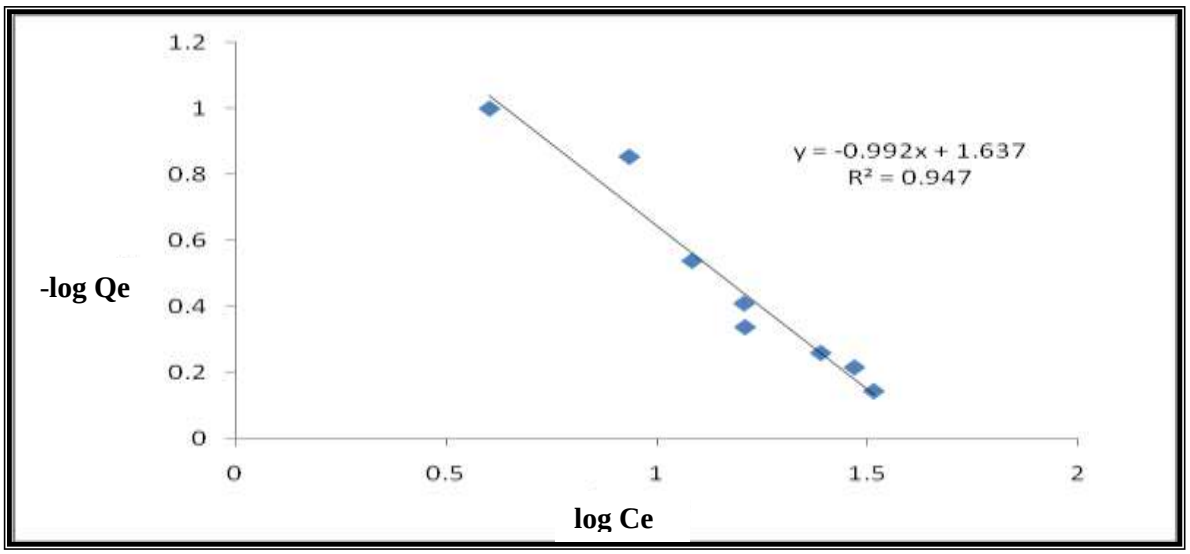
شكل (2)ايزوثيرمات امتزاز صبغة (Fast Green)على سطح السيليلوز النقي عند درجات حرارية مختلفة وPH=7



شكل (3)ايزوثيرمات امتزاز صبغة (Fast Green)على سطح نخالة الرز عند درجات حرارية مختلفة وPH=7 .



شكل (4)مستقيمات فرندلش لامتزاز صبغة Fast Green على سطح السيليلوز النقي عند درجة (298 K) و$_{p}$H=7 .



شكل (5)مستقيمات فرندلش لامتزاز صبغة Fast Green على سطح نخالة الرز عند درجة (298 K) و$_{p}$H=7 .

جدول (1) قيم ثوابت فرندلش n,K_f لامتزاز صبغة الاخضر السريع على سطح السيليلوز النقي ونخالة الرز عند درجة حرارة 298K و $_{p}$H=7.

	السيليلوز النقي		نخالة الرز	
T	n	Kf	n	Kf
298	0.983	0.0179	1.0081	0.0231

وللحصول على القيم الثرموداينميكية للامتزاز ترسم قيمة (Ln K) أو (Ln Xm)مقابل (1/T)من معادلة فانت هوف vant Hoff's equation ولكلا السطحين , الشكل (6 و7) فنحصل على قيم الدوال الثرموداينميكية

جدول (2) قيم الدوال الثرموديناميكية لصبغة الاخضر السريع على سطحي السليلوز ونخالة الرز

Cellulose			Rice bran		
ΔH^o KJ.mol^{-1}	ΔG^o KJ.mol^{-1}	ΔS^o J.mol^{-1}.K^{-1}	ΔH^o KJ.mol^{-1}	ΔG^o KJ.mol^{-1}	ΔS^o J.mol^{-1}.K^{-1}
-11.767	+5.749	-58.777	-14.5046	+5.1331	-65.898

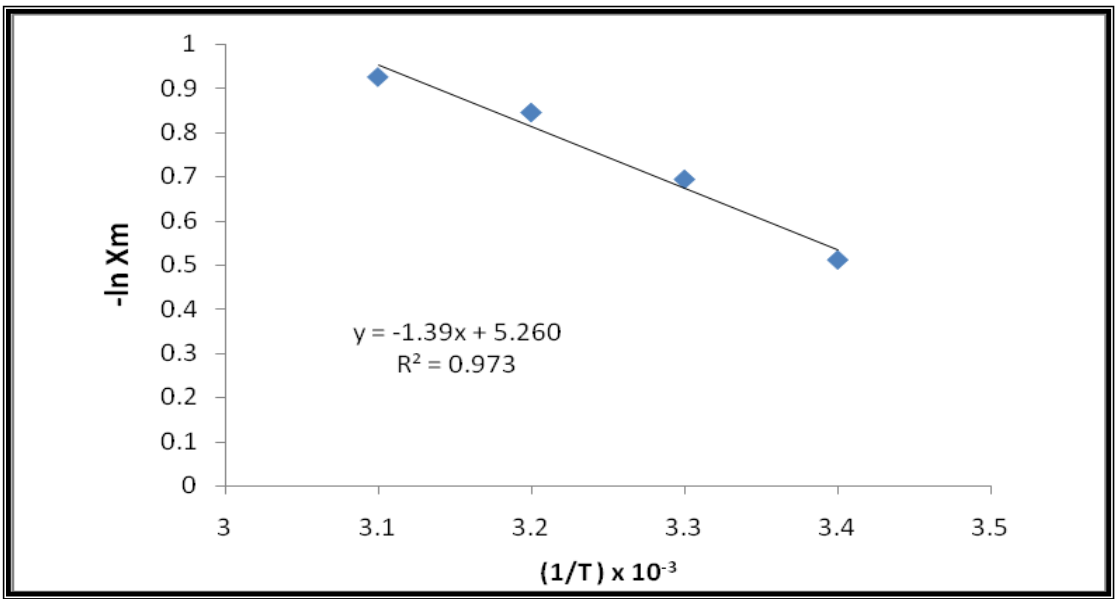
إن قيم تغيير الطاقة الحرةΔG^o و الانتروبي ΔS^o تقاس بدرجة 298 K.

تبين قيم حرارة الامتزاز السالبة على سطح نخالة الرز والسيليلوز النقي (- ΔHº) إن عملية الامتزاز باعثة للحرارة (exothermic presses) [33-35] , وهي قيم قليلة نوعا ما تقع ضمن حرارة الامتزاز الفيزيائي أي إن كمية الامتزاز تقل بزيادة درجات الحرارة, وقد يعزى هذا السلوك إلى انخفاض الفعل المتبادل بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز مع ازدياد درجة الحرارة نتيجة لانفصال الروابط بين السطح الماز والجزيئات [20,34,36] .

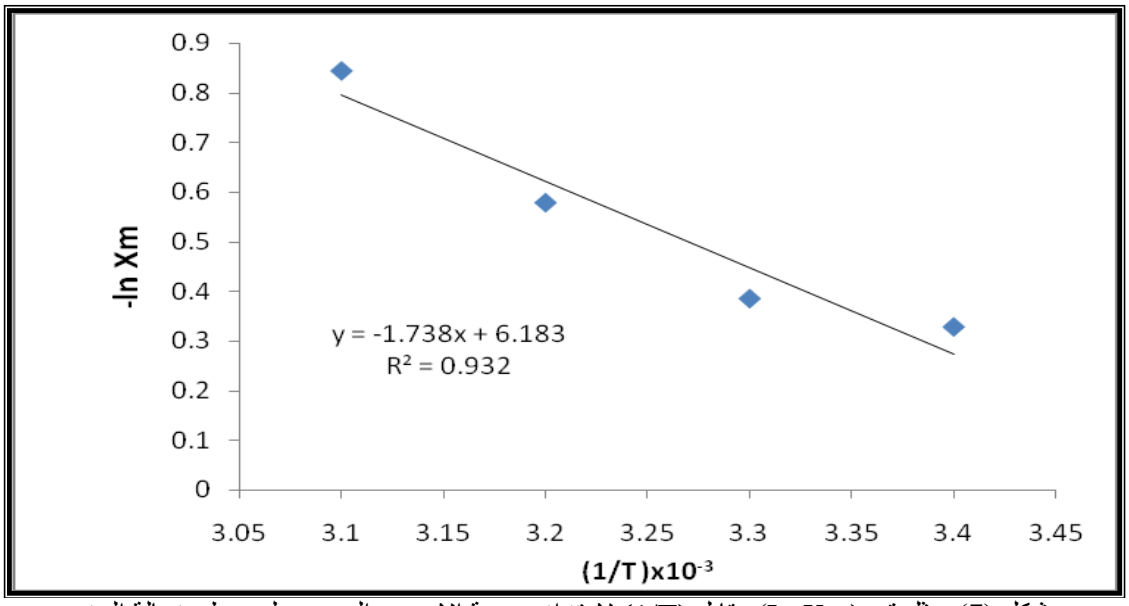
إما قيم (ΔGº) الموجبة تشير إلى إن الامتزازغير تلقائي (nonspontaneous) دليل على حاجة الامتزاز للطاقة العالية وقيم (ΔSº) السالبة والكبيرة تشير إلى إن الامتزازاكثر انتظاما والجزيئات الممتزة تنتظم على السطح نتيجة ارتباطها به حيث تفضل الصبغة الامتزاز على السطح من البقاء في المحلول[34] .

جدول (3) يمثل قيم In (Xm) و (1/T)لصبغة الاخضر السريع الممتزة على سطح السيليلوز النقي ونخالة الرز ضمن المدى الحراري التجريبي (298-328) مطلقة .

Adsorbat	T(K)	$(1/T)\times 10^{-3}$	نخالة الرز		السيليلوز	
			Xm (mg/g)	Ln (Xm)	Xm (mg/g)	Ln (Xm)
			Ce=33 mg/L		Ce=34 mg/L	
Fast Green	298	3.4	0.72	-0.329	0.6	-0.511
	308	3.3	0.68	-0.386	0.5	-0.693
	318	3.2	0.56	-0.579	0.43	-0.844
	328	3.1	0.43	-0.844	0.397	-0.924



شكل (6) يمثل قيم (LnXm) مقابل (1/T) لامتزاز صبغة الاخضر السريع على سطح السليلوز النقي



شكل (7) يمثل قيم (LnXm) مقابل (1/T) لامتزاز صبغة الاخضر السريع على سطح نخالة الرز

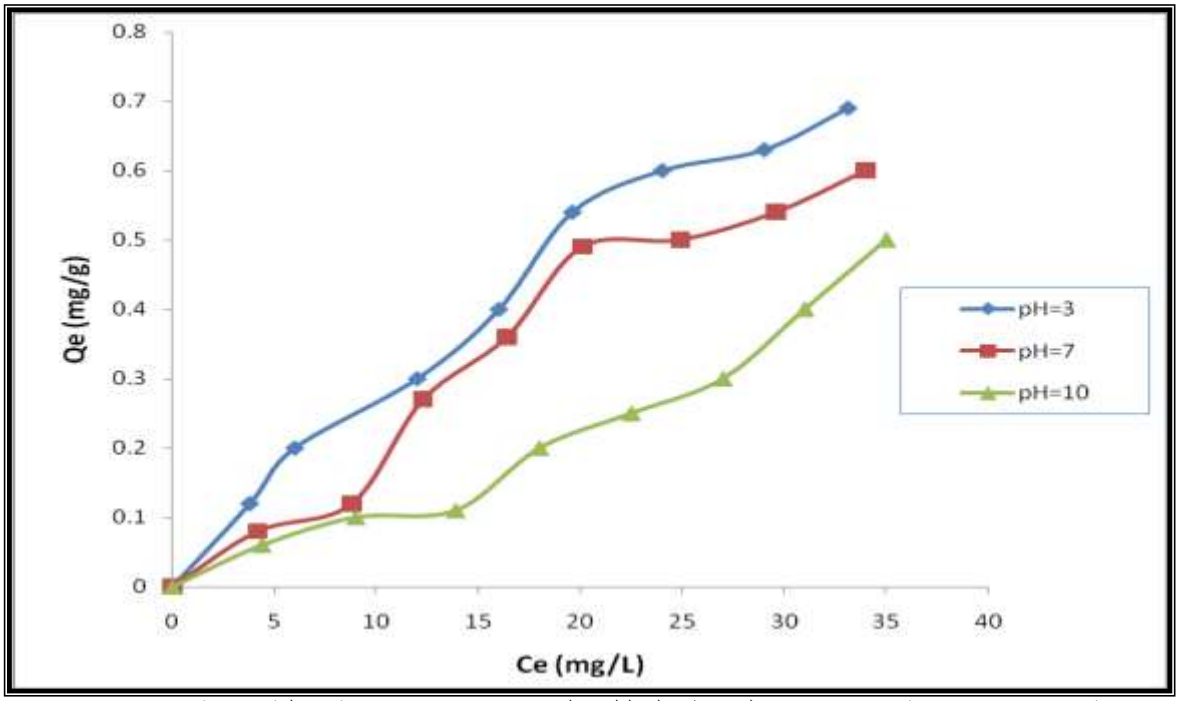
ولبيان تأثير PH المحلول في امتزاز الصبغة على سطح نخالة الرز والسيليلوز النقي استعملت دوال حامضية مختلفة (PH =3,7,10) وبينت النتائج إن كمية امتزاز الصبغة لسطح نخالة الرز تزداد بارتفاع الدالة الحامضية عند (PH=10) وبانخفاض الدالة الحامضية (PH=3) والاكثر زيادة عند انخفاض الدالة الحامضية عند (PH=3) اما سطح السليلوز النقي تقل كمية الامتزاز بأرتفاع الدالة الحامضية (PH=10) وتزداد بانخفاض الدالة الحامضية. الشكل(7,8) . أي يصبح تسلسل كمية الامتزاز لسطح نخالة الرز:

PH=3>10>7

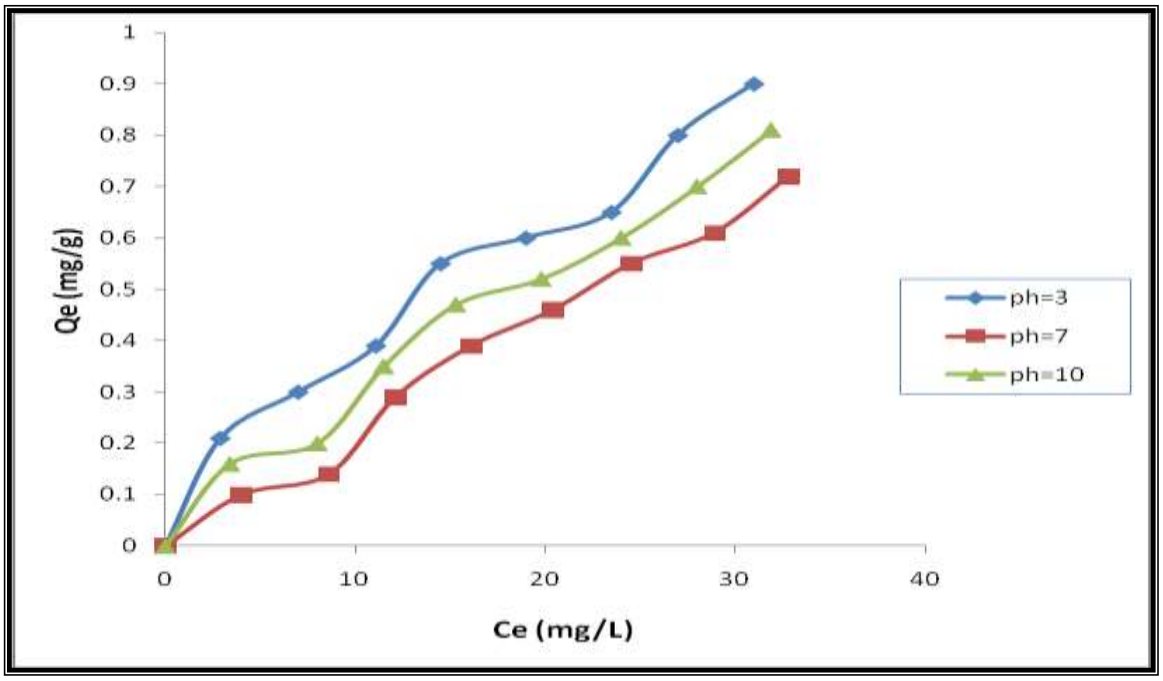
ولسطح السليلوز النقي يكون التسلسل كالاتي:

PH= 3>7>10

ويتضح من هذا أن اثر الدالة الحامضية يعود للتداخلات المعقدة بين جزيئات الصبغة ومواقع السطح الفعالة اذ ان السطح متعادل الشحنة في الوسط المتعادل [37,38] إضافة إلى التأثرات الحاصلة بين المذيب والمذاب أي بين السطح والمادة الممتزة عليه أي تزداد قوة التجاذب الالكتروستاتيكي وقوى فاندرفالز والأواصر الهيدروجينية بين كلا السطحين وجزيئات الصبغة إضافة إلى التداخلات المحبة للماء واحتمال حدوث أواصر تساهمية قوية[35]



شكل (8) ايزوثيرمات امتزاز صبغة Fast Green على سطح السيليلوز النقي عند درجات حامضية مختلفة ودرجة حرارة 298 K



شكل (9) ايزوثيرمات امتزاز صبغة Fast Greenعلى سطح نخالة الرز عند درجات حامضية مختلفة ودرجة حرارة 298 K.

الاستنتاجات :

إن نخالة الرز والسيليلوز النقي الذي يعتبر المكون الرئيسي لها هما من السطوح الفعالة جدا لامتزازالأصباغ القاعدية والحامضية وخاصة الصبغة موضوع الدراسة. اذ تبين أن الامتزاز باعث للحرارة وغير تلقائي من قيم الانثالبي والتغير في الطاقة الحرة. أي أن عمليات الامتزاز تقل بازدياد درجات الحرارة وتزداد بزيادة الدالة الحامضية بالنسبة لسطح نخالة الرز وتقل بالنسبة لسطح السليلوز النقي , وبهذا يمكن أن نستنتج من نتائج الدراسة الحالية بان عملية الامتزاز لصبغة الاخضر السريع على سطح نخالة الرز أكثر من امتزازها على سطح السيليلوز النقي, وقد تستعمل هذه السطوح عمليا بفعالية عالية وبصورة مباشرة لإزالة الصبغة من أوساطها المائية .

References:

1. N.M.K. Almusawi;M.Sc. Thesis,Univeresity of kufa (2013).
2. J.K.Algidsawi;((A study of ability of adsorption of some dyes on activated carbon dat's stones))Asustralian J.of Basic and Appled sciences,5(11):1397-1403,(2011).
3. F.K.Ayad,G.M.Khawlaa and M.K.Aseal ; J.Bablon Univ.,31,455- 465(2008)
4. A.Pala, E.T.and H.Erkaya ; Bucharest ;Romania , 144,(2003).
5. A.R.Zimmer Man , K.Wgoyne, J.Chorover, S.Komarneni and S.L. Barantley , Org . Geo. Chem .,35 ,355(2004).
6. R.Donat, A.Akdogan, E.Erdem and H.Cetisli; Thermodynamics of Pb^{+2} and Ni^{+2} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. J Colloid Interface; 286(1):43-52. (2005).
7. A.Obut and I, Girigin ; Yerbilimleri , 25, 1(2002).
8. Kumar, M. N. V. R. ; React . Funct . Polym ., 46(1): 1-27.(2000).
9. A.Özer, D. Özer and A.Özer, The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): Determination of the equilibrium and thermodynamic, (2004).
10. Annadurai , G.R.S.Jang and D.J.Lee ; J.Hazard . Mater ., 92 , 263(2002).
11. A.Adachi, S.*Takagi* and T.Okano; Studies on Removal Efficiency of Rice Bran for Pesticides. *Journal of Health Science*, 47(2): 94–98. (2001).
12. N. Reddy and Y. Yang ; Green chem.. , 7(4):190-195. (2005).
13. R. F.Shone and G.S. Mayer, Anel .Chem.,5.1164,(1982).
14. C.kaewprasit,E.Hequet,N.Abidi and J.P.Gourlot;J.Cotton Science.,2,167(1998).
15. Online Ed. For Students of org. Lab. Courses at the Univ.of Colorado, Dept. of Chem. and Biochem. , 25 (2004).

16. G.Rytwo, D. Tropp and C. serban; Applied clay Science, 20,273.(2010)
17. S.I.Ofoefule and J.M.Okonta; Adsorption studies of Ciprofloxacin evaluation of magnesium trisilicate, kaolin, and starch as alternatives for the management of ciprofloxacin poisoning. Boll.chem. farmaceutico:138:6:239-242.(1999).
18. K. Yamada and K. Haraguchi(center of applied reseach, University of Kentuckky, 116,(2003) .
19. L.Markorska,V.Meshko,V.Noveski and M.Marinkovski,J.Serb Chem.Soc., 66(7),463 (2001).
20. U.Abdo, S.Nosier and Y.Eltawil;J.Environ.Sci.Health,32,1159,(1997).
21. Z.Bouberka, S.Kacha, M.Kameche, S.Elmaleh and Z.Derriche; Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays. J Hazard Mater.;119 (1-3):117-124. (2005).
22. A.Mittal; Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using a Hen feathers. J Hazard Mater; 133(1-3):196-202. (2005).
23. A.Adachi, C.Ikeda, S.Takagi, N.Fukao, E.Yoshie and T.Okano; Efficiency of rice *bran* for removal of organochlorine compounds and benzene from industrial wastewater. J-Agric-Food-Chem.; 49(3): 1309-1314, (2001).
24. T.M.Refah ;(Removal of neutral red dye from Aqueous Solution by Adsorption onto Rice Bran) ,Dept. of Chem,National Journal of chemistry, vol.31 ,IRAQ , (2008).
25. J.Kolberg; Monoclonal antibodies against rice *bran* lectin. Biol-Chem-Hoppe-Seyler.; 373(2): 77-80(1992).
26. S.Ogawa; Chemical components of rice *bran*: myo-inositol and related compounds: a review. Anticancer-Res.; 19(5A): 3635-3644.(1999)
27. LR.Ferguson and PJ.Harris; (Studies on the role of specific dietary fibers in protection against colorectal cancer). Mutat-Res.; 350(1): 173-184. (1996).
28. M.Maekawa,K.Murakami and H.Yoshida ; Ame .Chem.Soc.,124, 10801 (1996) .
29. Yu.Xiaochum and H.A.Rajai; Powder Tech., 98 ,135(1998).
30. A.Adachi,S.Takagi,T.Komiyama,T.Tanaka, M.Nakatani,R.Muguruma and T.Okano;Removal efficiency and mechanism of organochlorine compounds by rice bran.J.Health Sci.,45,24. (1999).
31. C.H.Giles, T.H. MacEwans, S.N. Nakhwa and D. Smith;(Studies in adsorption. PartXI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids). J.Chem.Soc.: 786: 3973-3993.(1960).
32. J.J.Kipling;(Adsorption from solution of non-electrolytes) Academic Press, London, New York,152(1965).
33. J.S.D.C.Waters;66,609-613.(1950).
34. Z.M.Abed Al-Khudhiry ; M.Sc.Thesis ,University of Baghdad (2000).
35. M.Aessa ;M.SC.Thesis,University of Damascus (2005).
36. M. Safarikova, L. Ptackova, I. Kibrikova and I. Safarik; Chemosorsphere; 59,831,(2005).
37. S.Richard Blackburn and M.Stephen Bur Kin shaw ;Green Chem .,4(1),47 (2002).
38. S.Richard Blackburn and M.Stephen Bur Kin shaw;Green Chem.,4(3),261 (2002).