

دراسة حركية امتزاز بعض صبغات الملونات الغذائية باستخدام الكربون المنشط كمادة مازة Kinetic studies for adsorption of a number of Food coloring dyes by using activated carbon

إبراهيم يونس محمد خليل إبراهيم عبدالله النعيمي

قسم الكيمياء ، كلية التربية للعلوم الصرفة ، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق

(قدم للنشر في 2021/5/3 قبل للنشر في 2021/7/12)

الخلاصة :

تضمن البحث تطبيق بعض النماذج الحركية على النتائج التجريبية لعملية الامتزاز لبعض صبغات الملونات الغذائية باستخدام الكربون المنشط كمادة مازة ، مثل نموذج الرتبة الأولى الكاذبة (Lagergreen) ، نموذج الرتبة الثانية الكاذبة ، نموذج حركية الوفيج ونموذج الانتشار الدقائق الضمني . اذ تستخدم تلك الصبغات الملونة في الصناعات الغذائية مثل العصائر والمشروبات الغازية والمعجنات والمواد الغذائية كالمرببات وفي الادوية وغيرها والتي تحمل الرموز , 122 , E110 (127 , 124 , 123 , 133 , 102) ، اذ تشكل هذه الصبغات الملونة قطاعا واسعا جدا من الصناعات المهمة للإنسان في كل مكان في العالم ، ومع ازدياد المصانع المنتجة لها وازدياد استهلاكها ، اذ تطرح هذه الصبغات الملونة من المصانع والمنازل والمتاجر ومحلات بيع العصائر فضلا عن رمي العصائر المنتهية الصلاحية وغيرها الى الطبيعة ، واذا ان تلك الصبغات الملونة هي مركبات كيميائية عضوية معقدة التركيب لاتوجد في الطبيعة وقابلة على التحلل الحيوي ، ولذلك فان اعلى قيم للاحتياج البيوكيميائي للأوكسجين يكون لها قد سجل في هذا القطاع .

استخدمت هذه الدراسة الحركية في الحصول على معلومات مهمة لوصف عملية الامتزاز ، فضلا عن المساعدة في تصميم انظمة امتزاز بسيطة واقتصادية لأجل إزالة تلك الصبغات الملونة باعتبارها احدى الملوثات للبيئة .

عند تطبيق النماذج الحركية للامتزاز على البيانات العملية التي تم الحصول عليها وجدناها تنطبق على نموذج الرتبة الثانية الكاذبة وذلك بالحصول على علاقة خطية جيدة للعلاقة البيانية الخاصة بهذا النموذج من خلال معامل الارتباط الجيد ، فضلا عن ان قيمة سعة الامتزاز العملية ($Q_e \text{ exp.}$) (عند الاتزان) تكون قريبة او مساوية لقيمة سعة الامتزاز النظرية ($Q_e \text{ cal.}$) والمحسوبة من ميل رسم العلاقة لهذا النموذج ، وكذلك الحصول على قيمة السرعة الابتدائية للامتزاز (h) لكل صبغة في حين وجد ان تلك البيانات العملية لم تنطبق على نموذج الرتبة الأولى الكاذبة بسبب عدم تحقق الشروط المطلوبة لهذا النموذج .

عند التمعن في النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق نموذج حركية الوفيج ، لاحظنا انطباق كبير للنتائج التجريبية لعملية الامتزاز مع هذا النموذج من خلال العلاقة الخطية الناتجة من الرسم البياني الخاص بهذا النموذج وبمعامل ارتباط عالية ، اذ كانت السرعة الابتدائية للامتزاز (α) عالية للصبغات الملونات الغذائية كافة ، في حين ان قيم ثابت الابتزاز (β) كانت قليلة والتي تمثل قيمة مغادرة جزيئات الصبغات الملونة من سطح الكربون المنشط الى محاليلها المائية ، بمعنى ان عملية امتزاز جزيئات تلك الصبغات الملونة على سطح الكربون المنشط اقوى بكثير من مغادرتها وعودتها الى المحلول .



ان نموذج الانتشار الدقائق الضمني اعطى معلومات جيدة من خلال العلاقة البيانية الخاصة بهذا النموذج ، اذ زدنا بصورة واضحة عن القوى المؤثرة في ميكانيكية عملية امتزاز الصبغات الغذائية ، اذ ان العلاقة الخطية أعطت خطوط مستقيمة بمعامل ارتباط عال وقيمة المقطع (C) والذي يمثل سمك الطبقة الخارجية لحدود المحلول ، فكلما زادت قيمة (C) يزداد تأثير تلك الطبقة على عملية الامتزاز ، وكان تأثير هذه الطبقة اقل لصبغة الملونة (E124) في حين لا تؤثر تلك الطبقة على امتزاز كل من الصبغات الملونة (E123 , 127). كل ذلك يشير الى ان ميكانيكية عملية الانتشار الدقائق الضمني ليست الميكانيكية الوحيدة المؤثرة في عملية الامتزاز بسبب عدم مرور الخطوط المستقيمة بنقطة الأصل والذي يفترضه هذا النموذج ، بل لها مقطع مما يدل على وجود ميكانيكية أخرى مؤثرة ، ذلك بان عملية الامتزاز في احدى مراحلها تتحكم بها قوى المرتبة الثانية الكاذبة ، والتي لها ميكانيكية تختلف عن ميكانيكية الانتشار الدقائق الضمني وحتى ميكانيكية نموذج الرتبة الأولى الكاذبة تكون مؤثرة في احدى مراحلها ، لأنه تم الحصول على معامل ارتباط عال للعلاقتين الخطية ولكن لم يحصل تطابق في قيمة سعة الامتزاز العملية ($q_{e \text{ exp.}}$) والنظرية المحسوبة ($q_{e \text{ cal}}$) .

الكلمات المفتاحية : الصبغات الغذائية ، الامتزاز ، حركية الامتزاز .

Study of adsorption kinetics of some food coloring dyes using activated carbon as an adsorbent

Kinetic studies for adsorption of a number of Food coloring dyes by using activated carbon

Ibrahim Younis Muhammad Khali

Ibrahim Abdullah Al Nuaimi

Department of Chemistry, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul, Mosul, Iraq

Abstract:

The research included the application of some kinetic models on the experimental results for adsorption of some food coloring dyes on activated carbon, Such as pseudo first order model (Lagergreen), pseudo second order model, Elovich kinetics model and intra particle diffusion model. The food coloring dyes used in the industries food like juices, soft drinks, jams pastries and in drugs which bear codes (E110, 122, 102, 133, 123, 124,127) . This coloring dyes constitute a very wide sector of industries that are important to humans everywhere in the world, and with the large number of factories producing them and the increase in their consumption, as these coloring dyes are thrown from factories, homes, stores and juice shops, as well as, throwing



these products when they expire in to the environment as these coloring dyes are complex organic chemical compounds prepared and not found in nature , it is biodegradation, and therefore the highest values of biochemical oxygen demand have been recorded in this sector.

The kinetic study is used to obtain important information to describe the adsorption process, as well as, to help design simple and economical adsorption systems to remove those coloring dyes as one of the pollutants to the environment .

When application the adsorption kinetic models on the experimental results , we found this results applicable on pseudo second-order model by obtaining a good relationship for this model through a high correlation coefficient ,as well as, the experimental adsorption capacity ($q_{e \text{ exp}}$)(in poise state) is close to or equal to calculated adsorption capacity ($q_{e \text{ cal.}}$) which calculated from the slope of straight line from this model relationship, and obtain the value of adsorption(h) for each dye, while found this experimental results not applicable on the pseudo-first-order model , because the admission requirements for application of this model not achieved .

When checking the results obtained from the application of the Elovich kinetics model ,we noticed a great applicability of the experimental results of the adsorption process with this model through the liner relationship resultant for this model and a high correlation coefficient, where the values of initial rate constant of adsorption (α) for food coloring dyes is very high ,while the values of desorption constant (β) is very low , which represents the value for the leaving of coloring dyes molecules the surface of the activated carbon to aqueous solution , by means the adsorption process of coloring dyes molecules on the activated carbon surface is stronger compare with molecules returns to solution .

The intra particle diffusion model gave good information through the straight relationship of this model, which provide us a clear picture of the forces affecting and the nature of mechanism for adsorption process of food coloring dyes, the relationship gave straight lines with

a high correlation coefficient with intercept (C) which represents the thickness of the outer layer to the limit of the solution , the increase of intercept value (C) refers to the greater effect of this layer on the adsorption process , and the effect of this layer was less for (E124) dye, while it did not affect the adsorption of each of the (E123, 127) dyes . All this refer to that the intra particle diffusion mechanism , it is not only mechanism influencing the adsorption process because the straight line dose not pass through the origin point , which is assumed by this model, but has intercept . Which indicates the presence of other effective mechanisms , that is, the adsorption process in one of its steps is controlled by pseudo second-order forces, which has a mechanism different from the intra particle diffusion mechanism , and even the pseudo first-order mechanism is effective in one of its steps, because the values correlation coefficient were obtained are high , but it is not applicable between the values of ($q_{e \text{ exp}}$) and ($q_{e \text{ cal}}$) for adsorption process .

Key words: food dyes, adsorption, adsorption kinetics.

مقدمة:

تعتبر صبغات الملونات الغذائية مهمة في تصنيع الغذاء ، اذ تضفي جاذبية وجمالا على تلك الأغذية والعصائر مقارنة للألوان الطبيعية للفواكه والخضراوات ، وتضاف المواد الملونة في تصنيع الأغذية بسبب أن صناعة الأغذية تؤدي الى فقدان جزئي او كلي للألوان الطبيعية ، لذلك يستدعي إضافة الملونات اليها كالمشروبات الغازية والحلويات وغيرها. لقد استخدمت المواد الملونة للأغذية منذ عدة قرون بشكل مستخلصات طبيعية لمواد ملونة ذات منشأ نباتي او حيواني حتى بداية تصنيع الملونات الاصطناعية قبل اكثر من 150 عام ، ويمكن تعريف الملونات الاصطناعية بانها مركبات كيميائية غير موجودة في الطبيعة يتم تصنيعها بنقاوة عالية ، والمواد الملونة الاصطناعية الشائعة الاستعمال في العالم قد تم التصريح باستخدامها من قبل منظمي الغذاء والزراعة والصحة العالميتين (FAO , WHO) . ان العديد من المواد الملونة الاصطناعية قد منعت من الاستعمال في السنوات القليلة الماضية والسماح باستخدام اللون اصطناعية أخرى على مستوى العالم والتي لها ارقام دولية وأسماء باللغتين العربية والأجنبية مثل (, 129

132 , 143 , 127 , 133) وغيره كثير، وان ثباتية المواد الملونة الاصطناعية للحرارة والقلوية وحموضة الفاكهة واحماض البنزويك وثاني أكسيد الكبريت لها جانب كبير من الأهمية واخذت بنظر الاعتبار (يوسف ، 2008) .

صبغات الملونات الغذائية- استعمالها وإيجابياتها وسلبياتها :

هنالك خمسة ألوان اصطناعية تستخدم في المواد الغذائية لها مخاطر صحية على الانسان، وهذه

الصبغات هي :

- 1- صبغة اوزمين - اللون الأصفر .
- 2- صبغة الميتا ثيل الصفراء .
- 3- الكروم الأصفر .
- 4- صبغة كروموامين - اللون الوردي .
- 5- صبغة سودان - اللون الأحمر .

وتستخدم هذه الصبغات الملونة في صنع المشروبات او تضاف بشكل مسحوق في المواد الغذائية والمشروبات الملونة الزاهية ، وصبغات ملونة اخرى مثلا مسحوق الفلفل او الكاري الهندي .

لسهولة استخدام الملونات الاصطناعية وضعت لها رموز معينة وتأخذ الحرف (E)، فمثلا الرمز (E100) هو الكركم وهو مركب طبيعي وهو آمن صحيا ، اما (E101) فهي مادة الريبوفلافين (فتأمين B2) وتضاف الى الطعام لإعطائه اللون الأصفر و (E102) هي التارترازين وتعطي اللون الأصفر او البرتقالي للطعام وهو لون غير طبيعي في مركبات الكبريت ولها اضرار صحية و (E123) تضاف الى الشوربة والفواكه المعلبة والمربى والكعك المخلوط بالحلويات وتعتبر من المركبات الخطرة للذين لديهم حساسية من الاسبرين ويزيد النشاط لدى الأطفال وحساسية جلدية . (E140) صبغة خضراء اللون توجد في الأطعمة وهي مصدر أمن وطبيعي مستخرج من النباتات تضاف للشوربة والفواكه والصلصات والاييس كريم (خيرالله ، 2010).

تعتبر مصانع تحضير هذه الملونات الاصطناعية ومصانع تحضير العصائر والمشروبات الغازية والأغذية مصدر من مصادر تلوث المياه، وان للصناعات الغذائية دور واسع جدا في الصناعات المهمة لحياة الانسان في كل مكان من العالم ، على سبيل المثال معامل تعليب الفواكه والخضر ومعامل انتاج العصائر والمشروبات الغازية اذ تطرح هذه الصناعات مياه الفضلات الصناعية المحملة بكميات كبيرة من المواد العضوية القابلة على التحلل الحيوي لذلك فان اعلى القيم للاحتياج البايوكيميائي للأوكسجين وكذلك الكيماوي تسجل في هذا القطاع (عمر لبنية ، 1997/1996) . من الناحية الكيميائية فان صبغات الملونات

الغذائية هي عبارة عن مركبات عضوية اروماتية (Khatrri et al., 2015), (Santos et al., 2016) وحلقات اريل وايونية حاوية في بعضها املاحا تستعمل في الصناعات الغذائية والأدوية فضلا عن احتوائها على مجموعة الازو (N=N) الكروموفورية وكبريت (C=S) وغيرها.

كما يمكن لمجموعة (N=N) ان ترتبط بمجموعة الكيل او اريل ، وتكون الصبغات الغذائية أكثر ثباتاً عند ارتباطها بمجموعة الازو (Copaciu et al., 2013), (Hamzah et al., 2018) ، وهي تعد من أكبر الصبغات العضوية المحفزة وقد تكون صبغات الازو احادية او ثنائية او ثلاثية او متعددة ، وتصنف ايضا الى صبغات ازو حامضية او قاعدية إذا احتوت على مجموعة (COOH, SO₃H, -OH) ، وصبغات الملونات الغذائية هي أكثر ذوبانا في الماء (Hydrophilic)

(Stawinski et al., 2017), (Dicesare & Lakowicz, 2001), (Yamjala et al., 2016).

دراسة حركية امتزاز صبغات الملونات الغذائية بوساطة الكربون المنشط كمادة مازة:

ان حركية الامتزاز عملية معقدة تختلف عن حركية التفاعلات الكيميائية الاعتيادية لأنها تمر بمراحل وخطوات متعددة لكل منها طاقة تنشيط مختلفة وتفيد في اعطاء بيانات عن المسالك التي تمر بها عملية الامتزاز ، ومن خلالها يمكن استنباط ميكانيكية الامتزاز ، اذ يعد الزمن اللازم لبقاء المادة الممتزة في تماس مع المادة المازة مهماً في الحصول على قيم سعة الامتزاز (q_t) عند ازمان مختلفة ودرجة حرارة ثابتة حتى وصول عملية الامتزاز الى حالة الاتزان ، وتطبق النتائج العملية التي يتم الحصول عليها على الانظمة الحركية الخاصة بالامتزاز للوصول الى نوع الانظمة الحركية التي سلكتها عملية الامتزاز ، فضلا عن ثابت سرعة الامتزاز والسرعة الابتدائية لها.

تتضمن الخطوة الاولى لعملية الامتزاز في نظام محلول مائي (كطور سائل) الى سطح الكربون المنشط (كطور صلب) انتقال جزيئات صبغات الملونات الغذائية كمادة ممتزة من محلولها المائي الى الطبقة الخارجية لحدود المحلول والتي هي في حالة تماس مع محيط الكربون المنشط كمادة مازة صلبة ، ثم الخطوة الثانية انتقالها الى سطح الكربون المنشط بامتزازها على مواقعها الفعالة والمؤهلة للامتزاز او الانتشار في مساحاته الداخلية والارتباط بالمواقع فيها ، وعادة يتم التعامل مع هذه الخطوات كنظام حركي واحد عند دراسة تطبيق حركية الامتزاز على المعادلات الرياضية للنماذج الحركية المعروفة. بصورة عامة فان النماذج الحركية للامتزاز تعتمد على التركيز الابتدائي والنهائي للمادة الممتزة (جزيئات صبغات الملونات الغذائية).

الكربون المنشط:

يتميز الكربون المنشط بكفاءته العالية في الامتزاز من خلال مساحته السطحية الداخلية الكبيرة عبر تركيبته المسامية وله سعة امتزاز عالية جعلته يستخدم بصورة واسعة في هذا المجال (Bansa & Goyal,2005) ، وبسبب حصول خللاً في تركيبه البلوري اثناء انتاجه يؤدي ذلك الى نقصاً في هيدروجينيه وبالتالي ظهور مساماته الداخلية التي تتفاوت في حجمها اذ يكون مداها (300-2000) غم/م² ويكون بأشكال متعددة مثل الحبيبي (Jung et al., 2013) ، أو بشكل مسحوق (Margot et al., 2013) وله استخدامات واسعة في المجال الصناعي وتتنوع السوائل وإزالة الالوان (Yousuf et al.,2016) ، فضلاً عن استخدامه للأغراض الطبية (Wu&Fu,2013) وكسائد للحفازات (Lam & Luong , 2014).

ان التراكيب المسامية للكربون المنشط مهمة في عملية الامتزاز من خلال مساحته السطحية وتركيبته الكيميائية و تواجد المواقع الفعالة فيه والتي تزيد من كفاءة امتزازه .اذ ان اجراء معالجات كيميائية له يتم من خلال اضافة مجاميع على سطحه تسمى ب (معقدات السطح الاوكسيجينية) (الرحو ، 2009) .

ان تغيير انظمة السحابة الالكترونية في هيكل الكربون المنشط يؤدي الى ظهور الكترولونات غير مزدوجة تؤثر على كفاءة الامتزاز اتجاه المواد القطبية وغير القطبية ، كما ان وجود ذرات الاوكسجين و النتروجين و الكبريت في الكربون المنشط تؤدي الى زيادة خصائصه الامتزازية ونفس الشيء في حالة تواجد الاملاح اللاعضوية (Cazeetta et al., 2016),(Shan et al., 2016) ، ويمكن استخدامه في مدى واسع من الدالة الحامضية.

الجزء العملي :

يعتمد البحث العلمي بشكل واسع على الجانب العملي فضلاً عن طرق تحضير المواد الكيماوية والأجهزة المخبرية في انجاز بحثنا هذا ويمكن عرضها كالآتي :

1- المواد الكيماوية : استخدمت هذه المواد من شركتي BDH , Fluka :

- Charcoal (adsorbent)
- Hydrochloric acid
- Sodium hydroxide

- جهزت صبغات الملونات الغذائية التي استخدمت في هذه الدراسة من أسواق مدينة الموصل معبئة بقناني ومن شركات معروفة .

الجدول 1 : يوضح الأسماء والصيغ الجزيئية لصبغات الملونات الغذائية المدروسة وبعض الصفات الفيزيائية لها .

الصبغة الغذائية	اسم الصبغة	الصيغة الجزيئية	اللون	درجة الانصهار °م	λ_{max} . nm.	M.wt. g/ mol	ϵ max. L/mole.cm.
E110	Sunset	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	Yellow	300	480	452.37	19707
E122	Azorubine	$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$	Red	300	515	502.431	17256
E102	Tartrazine	$C_{10}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	Yellow	870	426	534.3	8592.7
E124	Ponceau	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	Red	-	503	604.46	19361
E123	Amaranth	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	Red	120	523	604.473	13122
E133	Billiant	$C_{37}H_{34}N_2Na_3O_{10}S_3$	Blue	-	630	792.85	81630
E127	Erythrosine	$C_{20}H_6N_4Na_2O_5$	Red	-	530	879.86	12680

2- الأجهزة المختبرية :

أ- جهاز قياس درجة الانصهار من النوع (Electrothermol melting point 9300) .

ب-جهاز قياس الدالة الحامضية من النوع (JENWAY 3510) .

ج-جهاز قياس امتصاص الفوتومتري للأشعة المرئية وفوق البنفسجية من النوع (T92+ UV

spectrophotometric PG lin) لإيجاد قيم (λ_{max}) لجميع الصبغات الغذائية ، وتم قياس

طيف الامتصاصية للصبغات الغذائية بواسطة جهاز (CECIL spectrophotometre 1000S)

وباستخدام الماء المقطر كمذيب و (blank) وخلايا زجاجية ذات سمك 1سم .

ح-جهاز الهزاز الحراري المائي من النوع (Julabo Sw 23) لرج المحاليل بسرعة 100 دورة / دقيقة

تم تتبع تغير كمية المادة الممتزة من الصبغة الملونة الغذائية مع الزمن باستخدام قانون بير لامبرت

(Lambert Beer 's law) لرسم منحنى المعايرة عند (λ_{max}) لكل صبغة بين الامتصاصية

والتركيز وكما في المعادلة الآتية :

$$A = \epsilon L C \dots\dots\dots 1$$

اذ ان :

$A =$ الامتصاصية (nm.) .

$\epsilon =$ معامل الامتصاص المولاري (L/ mol .cm.)

$C =$ تركيز الصبغة الملونة الغذائية (M.) .

$L =$ طول خلية الامتصاص (1 cm.) .

عبر عن كمية المادة الممتزة بمصطلح سعة الامتزاز (q_e) وكفاءة الامتزاز (%) من خلال تقدير كمية المادة المتبقية والممتزة من محلول الصبغة الملونة الغذائية وكما في المعادلات الآتية :

$$C_i = C_0 - C_e \dots\dots\dots 2$$

$$q_e = (C_0 - C_e / m) * V_L \dots\dots\dots 3$$

$$\% = (C_0 - C_e / C_0) * 100 \dots\dots\dots 4$$

اذ ان :

$C_i =$ التركيز المتبقي من الصبغة (mg/L) .

$C_0 =$ التركيز البدائي من الصبغة (mg/L) .

$V_L =$ حجم النموذج (ml) .

$m =$ وزن المادة المازة (الكاربون المنشط) (g/L) .

3- طريقة الوجبة الواحدة لانجاز عملية الامتزاز ودراسة العوامل المؤثرة عليها:

تعتبر طريقة الدفعة الواحدة من ابسط الطرق المستخدمة لدراسة عملية الامتزاز ، اذ حضرت محاليل مختلفة التراكيز من الصبغة الملونة الغذائية في دوارق مخروطية زجاجية محكمة السد وبنفس الظروف . ثم اضيف اليها كميات متساوية من المادة المازة (الكاربون المنشط) ورجت المحاليل بصورة مستمرة وبأزمنة محددة وبمعدل رج ثابت (100 دورة / دقيقة) باستخدام جهاز الرجاج بعد ضبط درجة الحرارة بواسطة المحرار . لقد أجريت جميع الدراسات الحركية عند الظروف المثلى من درجة الحرارة (45°C) والدالة الحامضية الطبيعية والزمن (60 min) وتركيز ثابت لكل صبغة .

4- تحديد كمية المادة المازة :

عند الظروف المثلى تم اختبار خمسة اوزان مختلفة من المادة المازة (0.01-0.09 g)

لاختيار افضل وزن لها لامتزاز تلك الصبغات الملونة الغذائية حتى الوصول الى حالة الاتزان .

5- الدراسة الحركية :

تم تحضير (500ml) من محلول كل صبغة من الصبغات الملونة الغذائية عند انسب تركيز ابتدائي الذي يعطي اعلى كفاءة للامتزاز ، اذ وضع (50ml) من ذلك المحلول وعند الظروف المثلى في خمسة دوارق مخروطية الشكل ذات سداد معدة للدراسة ويحتوي كل دورق على الوزن المناسب من الكاربون المنشط مع ضبط الوقت ووضع فارق زمني بين كل دورقين يكفي لترشيح الصبغة الملونة

المتبقية ، ثم رجت المحاليل بسرعة ثابتة ومن ثم رشحت في ازمان مختلفة (5,10,15,20,25,30,35....) دقيقة تبعا لنوع الصبغة الملونة الغذائية ، وتم تقدير كمية المادة الممتزة من تلك الصبغات طيفيا باستخدام المعادلتين (1) و (3) ، وطبقت البيانات العملية التي تم الحصول عليها على بعض من النماذج الحركية وهي كالآتي:

• نموذج حركية الرتبة الاولى الكاذبة: Pseudo first order model. (Douven et al., 2015).

• نموذج حركية الرتبة الثانية الكاذبة: Pseudo second order model.

(Chakraborty et al., 2014)

• نموذج حركية الوفيج : Elovich model. (Ali et al., 2016).

• نموذج معادلة الانتشار الدقائق الضمني: Intra particle diffusion model.

(Viegas et al., 2014) , (Yu & Luo , 2014) , (Zhou et al., 2017)

النتائج والمناقشة :

لأجل الحصول على معلومات دقيقة توضح ميكانيكية الامتزاز والقوى المؤثرة عليها ، تمت دراسة النماذج الحركية على صبغات الملونات الغذائية قيد الدراسة وبالشكل الآتي:

1. دراسة تطبيق نموذج حركية الرتبة الاولى الكاذبة :

(Singh et al., 2012), (Omorogie et al., 2014), (Singh et al., 2012)

قام العالم (Lagergen) بدراسة حركية الامتزاز باستخدام معادلة الرتبة الاولى الكاذبة لغرض

الحصول على معدل سرعة الامتزاز من خلال قيم سعة الامتزاز (عند ازمنا مختلفة وعند حالة التوازن) (Rodrigues & Silva, 2016), (Jin & Sandvik, 2012) ، وتم التعبير عن هذه المعادلة

كما يأتي:

$$\text{Ln} (q_{e \text{ exp.}} - q_t) = \text{Ln} q_{e \text{ cal.}} - k_1 \cdot t \dots\dots\dots 5$$

$qt =$ سعة الامتزاز مع مرور الزمن .

وعند رسم العلاقة البيانية بين $\text{Ln} (q_{e \text{ exp.}} - q_t)$ مقابل الزمن (t) سوف نحصل على علاقة خطية ميلها تمثل ثابت سرعة الرتبة الأولى الكاذبة ($-k_1$) وبمعامل ارتباط (R^2) عالي في حالة انطباق هذا النموذج على النتائج العملية للامتزاز ، فضلا عن ان مقطعها تساوي ($\text{Ln} q_{e \text{ cal.}}$) سنحصل على قيمة سعة الامتزاز النظرية والتي تكون قيمتها مساوية او قريبة من قيمة سعة الامتزاز التجريبية او العملية ($q_{e \text{ exp}}$) (سعة الامتزاز عند الوصول الى حالة الاتزان).

الجدول 2 : يوضح قيم ثوابت السرعة للرتبة الأولى الكاذبة وسعة الامتزاز العملي والنظري لصبغات الملونات الغذائية المدروسة عند 45°C .

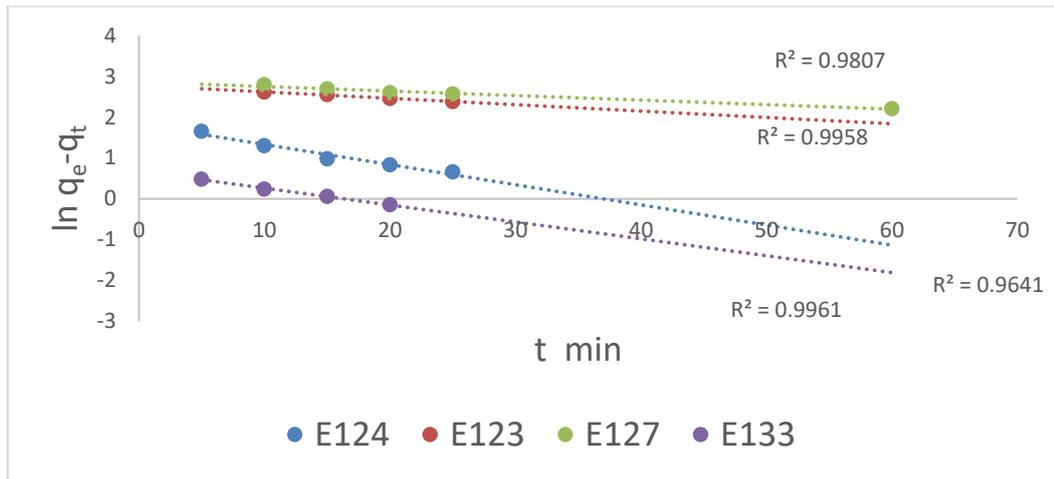
Dyes	E110	E122	E102	E124	E123	E133	E127
التركيز mg.L ⁻¹	18.095	10.049	10.686	12.089	12.089	1.586	17.597
k ₁ x 10 ⁻² min ⁻¹	6.12	3.41	2.740	4.920	1.55	4.120	11.100
q _{e exp.} mg/g	11.126	7.135	8.078	9.110	17.210	2.760	19.000
q _{e cal} mg/g	1.709	4.150	3.855	6.174	15.938	1.952	17.395
R ²	0.9814	0.9962	0.9338	0.9641	0.9958	0.9961	0.9807

يجب الاخذ بنظر الاعتبار عند دراسة حركية الامتزاز النظام في هذه الدراسة عدد من القوى والتي تؤثر على عملية الامتزاز من خلال عملية انتقال جزيئات الصبغة الملونة، اذ تتغلب على تأثير المذيب من خلال انتشارها وانتقالها الكتلي لحد وصولها سطح الكاربون المنشط ودخولها الى المسامات الداخلية ، وعند تحديد نوع القوى المؤثرة يمكن اختيار الميكانيكة المناسبة لعملية الامتزاز، وفي نموذج الرتبة الاولى يكون الكاربون المنشط كميأ أكبر مقارنة مع تركيز الصبغة الملونة الغذائية ، وعند مراجعة الجدول (2) والذي ادرجت النتائج التي تم الحصول عليها ، اذ بينت نتائج تطبيق نموذج الرتبة الاولى الكاذبة والحصول على ثابت سرعة الامتزاز (k₁) للصبغات قيد الدراسة وكان ترتيبها كالاتي:

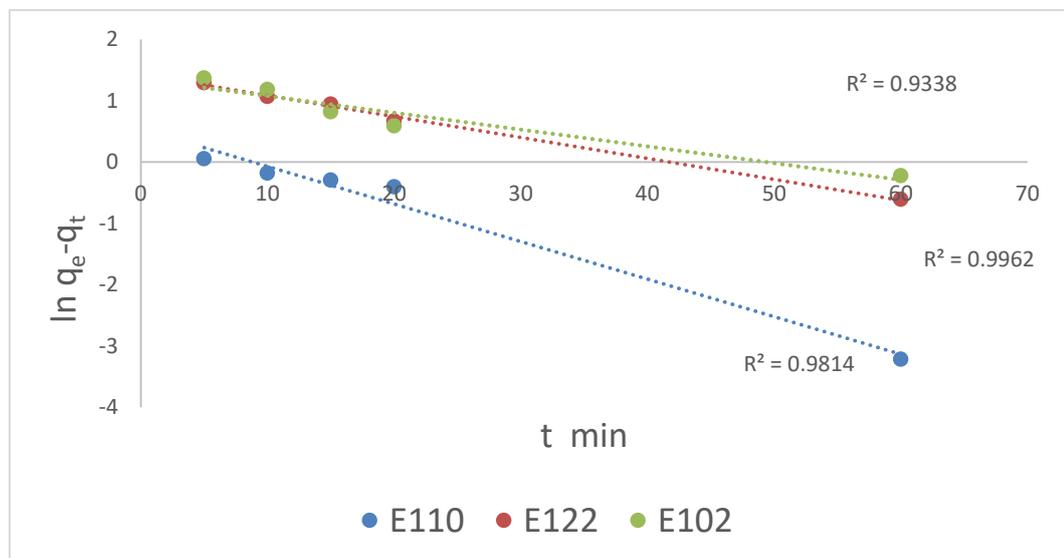
$$E127 > E 110 > E 124 > E 133 > E 122 > E 102 > E 123$$

عند مقارنة قيم سعة الامتزاز النظرية مع القيم العملية او التجريبية لها والموضحة في جدول النتائج (2) ، لاحظنا أن هذه القيم غير متساوية وغير قريبة فيما بينها، وعلى الرغم من ان قيم معامل الارتباط (R²) جيدة لكل الصبغات ويمكن تفسير هذه الحالة بالشكل الاتي : هو احتمالية حصول انطباق حركي مع هذا النموذج في مرحلة معينة من عملية الامتزاز، وان معادلة (Largergen) (المعادلة 5) لا يمكن ان

تنطبق بشكل كبير مع القيم العملية للامتزاز، كون ان الاساس النظري الذي افترضته تلك المعادلة تتحرف عن القيم العملية ولأن انتشار جزيئات الصبغة الملونة الغذائية عبر مسامات الكربون المنشط لا يمكن ان يكون فيها التركيز الابتدائي للصبغة في علاقة خطية مع معدل سرعة الامتزاز بالرغم من العلاقة الخطية التي اعطتها تطبيق تلك المعادلة ، ونشير هنا الى ان هذه النتائج تمثل المرحلة الابتدائية لعملية الامتزاز وليس على جميع الفترات الزمنية لعملية الامتزاز كون ان العملية سريعة في بدايتها ، وبصورة عامة يمكن التوصل الى استنتاج مفاده هو ان تطبيق القيم العملية للامتزاز لا تتفق مع الاساس النظري لمعادلة (Largergeren) بصورة كاملة لنظام امتزاز صبغات الملونات الغذائية قيد الدراسة على سطح الكربون المنشط ، والاشكال (1) و(2) توضح العلاقة البيانية لهذا النموذج ولجميع الصبغات الملونة قيد الدراسة عند 45 c° .



الشكل 1 : يوضح العلاقة لنموذج الرتبة الأولى الكاذبة لصبغات الملونات الغذائية الشكلية عند 45 c° (E 124,123,127,133) .



الشكل 2 : يوضح العلاقة لنموذج الرتبة الأولى الكاذبة لصبغات الملونات الغذائية (E 110,122,102) عند 45°C .

2. تطبيق نموذج حركية الرتبة الثانية الكاذبة: (Rodrigues & Silva, 2016), (Choi et al., 2013) يعتمد معدل سرعة الامتزاز في هذا النموذج على سعة الامتزاز للمادة المازة الصلبة وليس على تركيز المادة الممتزة ، ويختلف هذه النموذج عن بقية النماذج الحركية الاخرى وذلك لأنه يتنبأ بسلوك الامتزاز للمادة الممتزة على طول الفترة الزمنية للامتزاز . كما ان الخطوة المحددة لمعدل سرعة الامتزاز تمثل ميكانيكية الامتزاز. طبقاً لهذا النموذج فان قوى سنتج من خلال المشاركة او التبادل بالإلكترونات بين المادة الممتزة (الصبغة الملونة الغذائية) والمادة المازة ، ويمكن التعبير عن هذا النموذج الحركي بالمعادلة الآتية:

$$t / q_t = (1 / k_2 (q_e \text{ cal})^2) + t / q_e \text{ cal} \dots\dots\dots 6$$

اذ ان :

$$k_2 = \text{ ثابت سرعة الامتزاز الرتبة الثانية الكاذبة (g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{).}$$

عند رسم العلاقة البيانية بين (t / q_t) مقابل الزمن (t) تعطي علاقة خطية عند تطابق النتائج العملية للامتزاز على هذا النموذج والحصول على قيم ممتازة لمعامل الارتباط (R²) ، فضلاً عن ان القيمة النظرية لسعة الامتزاز (q_{e cal.}) من الرسم البياني يجب ان تتوافق مع القيمة العملية لسعة الامتزاز والمحسوبة عملياً، ويمكن استخدام ثابت معدل سرعة الامتزاز (k₂) لحساب قيمة السرعة الابتدائية للامتزاز (h) من الرتبة الثانية الكاذبة من خلال المعادلة الآتية:

$$h = k_2 \cdot (q_e \text{ cal})^2 \dots\dots\dots 7$$

الجدول 3 : يوضح قيم ثوابت السرعة للرتبة الثانية الكاذبة وسعة الامتزاز العملي والنظري لصبغات

الملونات الغذائية المدروسة عند 45°C ..

Dyes	E110	E122	E102	E124	E123	E133	E127
التركيز mg.L ⁻¹	18.095	10.049	10.686	12.089	12.089	1.586	17.597
k ₂ × 10 ⁻³ g/mg.min	349.5	39.29	23.228	16.629	1.200	45.936	0.984
q _{e exp.} mg/g	11.126	7.135	8.078	9.110	17.210	2.760	19.000
q _{e cal.} mg/g	10.593	6.098	7.930	9.107	18.182	2.714	19.011

h	39.216	1.460	1.461	1.379	0.397	0.338	0.356
mg/g.min							
R ²	1.0000	0.9885	0.9991	0.9990	0.9957	0.9987	0.9575

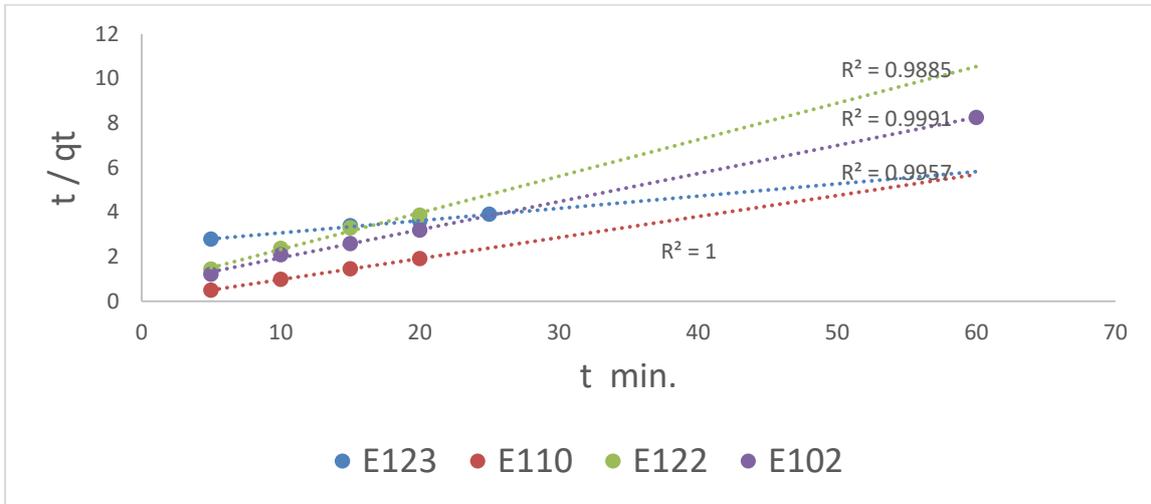
وعند التدقيق في نتائج الجدول (3) لاحظنا ان معدل ثابت سرعة التفاعل (k_2) لصبغات الملونات الغذائية المدروسة يكون بالترتيب الاتي:

$$E 110 > E 133 > E 122 > E 102 > E 124 > E 123 > E 127$$

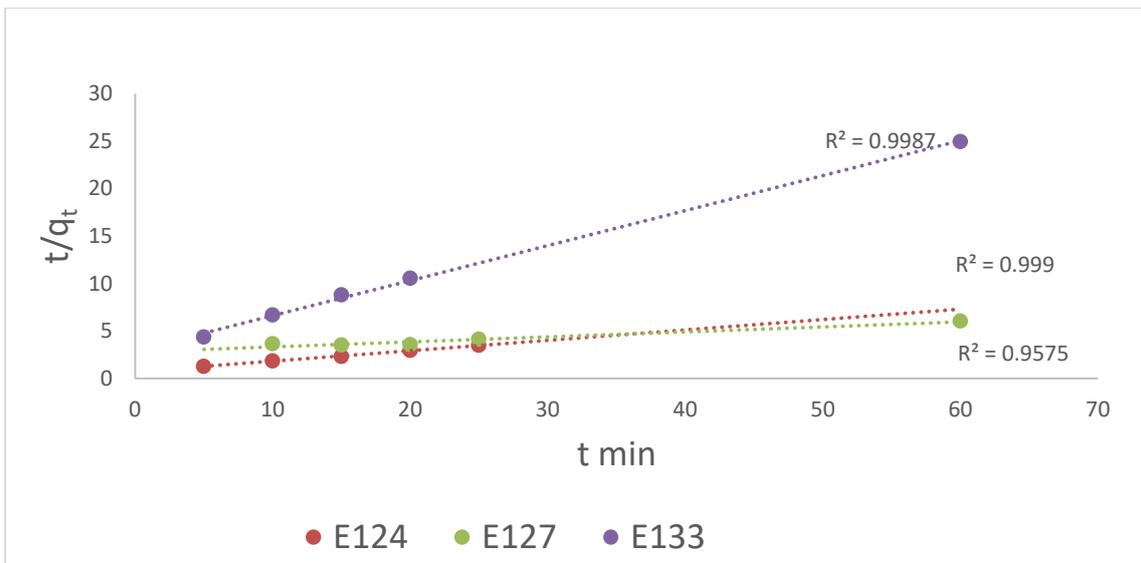
تم الحصول على علاقة خطية ممتازة للعلاقة البيانية لحركية الرتبة الثانية الكاذبة بمعامل ارتباط عالٍ والاشكال (3) و (4) توضح ذلك وتحقق شرط تطابق هذا النموذج لحركية الامتزاز على النتائج العملية للامتزاز من خلال تطابق القيم العملية لسعة الامتزاز عند حالة التوازن ($q_{e \text{ exp.}}$) مع قيم ($q_{e \text{ cal}}$) المحسوبة نظرياً من تقاطع الخط المستقيم للرسم البياني، ولأجل ذلك يمكن القول ان النتائج العملية للامتزاز تخضع لنموذج الرتبة الثانية الكاذبة ضمن الفترة الزمنية المحددة لعملية الامتزاز (Chinoune et al., 2016)، وقد يكون من اسباب خضوع النتائج العملية للامتزاز مع هذا النموذج هو وجود قوى مؤثرة حددت سرعة الامتزاز مثل تركيز المادة الممتزة وطبيعة عملية الامتزاز فيزيائية او كيميائية، فضلاً عن المسار الذي تتخذه جزيئات الصبغة الملونة الممتزة في عملية انتقالها من المحلول الى سطح الكربون المنشط وانتشارها خلال مساماته الداخلية. تظهر قيم السرعة الابتدائية للامتزاز (h) تفاوتاً فيما بينها اذ تمتلك قيمة عالية للصبغة الملونة (E110) وقليلة للصبغة الملونة (E133)، ويمكن ترتيب تلك القيم لصبغات الملونات الغذائية المدروسة بالشكل الاتي :

$$E 110 > E 102 > E 122 > E 124 > E 123 > E 127 > E 133$$

ان تفاوت قيم (h , k_2) لنموذج الرتبة الثانية الكاذبة يعتمد على الطبيعة التركيبية للصبغة الملونة المدروسة وحجمها وطبيعتها المجاميع التي ترتبط بها، فضلاً عن التداخلات الجزيئية (Yu & Luo , 2014) داخل محلول الصبغة الملونة الغذائية وتأثير المذيب عدا تأثير التركيز مما يدل على تحديد سرعة الامتزاز والتي تؤثر على سرعة عملية الامتزاز وهي حالة انتظام جزيئات الصبغة الملونة الغذائية في المحلول بالمقارنة مع حالتها على سطح الكربون المنشط ومساماته الداخلية (Zhou et al., 2017) وسرعة انتشارها ودخولها داخل القنوات المسامية التي تقضي الى مسامات الكربون المنشط الداخلية. كل هذه العوامل اثرت في الحصول على القيم المتباينة لكل من (h , k_2).



الشكل 3: يوضح العلاقة لنموذج الرتبة الثانية الكاذبة لصبغات الملونات الغذائية (E110,123,122,102) عند 45°C .



الشكل 4 : يوضح العلاقة لنموذج الرتبة الثانية الكاذبة لصبغات الملونات الغذائية (E124,123,127) عند 45°C .

3. دراسة تطبيق نموذج حركية الوفيج: (Ali et al.,2016) , (Li et al.,2013)

يطلق على المعادلة الرياضية الخاصة لهذا النموذج ايضاً (بمعادلة الانتقال الكتلي) ويعتمد هذا

النموذج الحركي على سعة الامتزاز ويمكن التعبير عنه بالمعادلة الآتية:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln (Lnt) \dots\dots\dots 8$$

اذ ان :

(α) = معدل السرعة الابتدائية للامتزاز (mg/g. min)

(β) = ثابت الابتزاز (desorption constant) (g/ mg)

وعند رسم العلاقة البيانية بين قيم سعة الامتزاز بمرور الزمن (q_t) مقابل قيم (Lnt) يعطي علاقة خطية بمعامل ارتباط جيد عندما تتلائم القيم العملية للامتزاز مع الاساس النظري لهذه المعادلة ، اذ يمكن من خلاله حساب قيم (α) من مقطع الخط المستقيم والذي يمثل ($\frac{1}{\beta} \ln (\alpha\beta)$) وقيم (β) من الميل والذي يمثل ($\frac{1}{\beta}$) . ان معدل السرعة الابتدائية للامتزاز (α) تكافئ التركيز الأصلي ، وفي هذا النموذج تكون عملية الامتزاز الكيميائي محدودة السرعة في خطوة الامتزاز . لقد برهنت معادلة اليوفيج انها ملائمة للأنظمة غير المتجانسة (Chinoune et al., 2016).

الجدول 4 : يوضح قيم ثوابت نموذج الوفيج لصبغات الملونات الغذائية المدروسة عند 45°C .

Dyes	E110	E122	E102	E124	E123	E133	E127
التركيز mg.L^{-1}	18.095	10.049	10.686	12.089	12.089	1.586	17.597
β g/mg	3.589	1.198	0.760	0.483	0.358	1.979	0.250
α mg/g.min	2.885	13.191	6.282	2.820	1.025	1.006	0.778
	$\times 10^{14}$						
R^2	0.9933	1.0000	0.9639	0.9903	0.9861	0.9961	0.9954

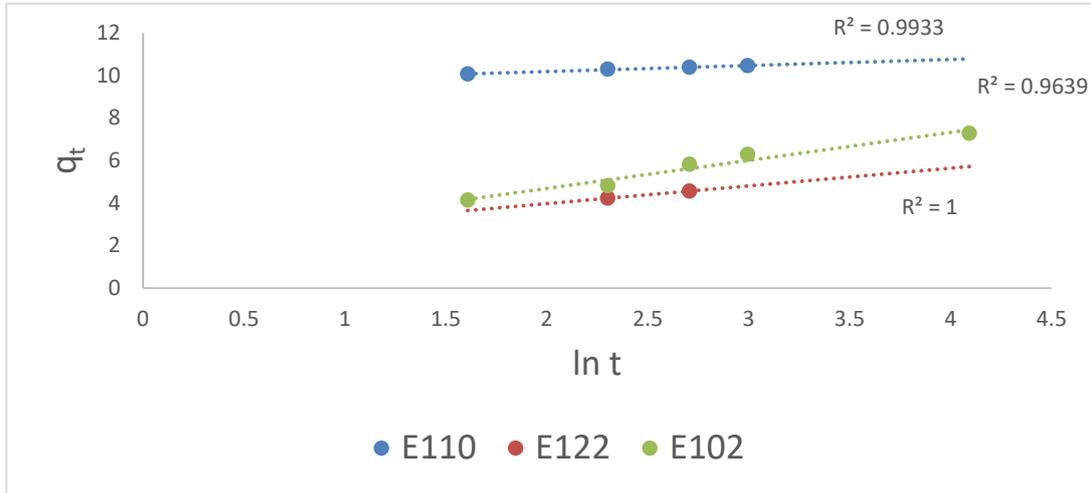
ان تطبيق معادلة اليوفيج على النتائج العملية للامتزاز قد اعطت علاقة خطية ممتازة وبمعامل ارتباط عالٍ وصلت الى ($R^2=1$) لصبغة (E133) ، وتشير النتائج الى توافق النتائج العملية للامتزاز مع نموذج حركية الامتزاز للوفيغ والاشكال (5) و (6) توضح هذه العلاقة ، وعند الرجوع الى جدول النتائج (الجدول 4-4) نلاحظ ان قيم معدل السرعة الابتدائية للامتزاز (α) عالية وكبيرة وتتبع الترتيب الاتي:

$$E\ 110 > E\ 122 > E\ 102 > E\ 124 > E\ 123 > E\ 133 > E\ 127$$

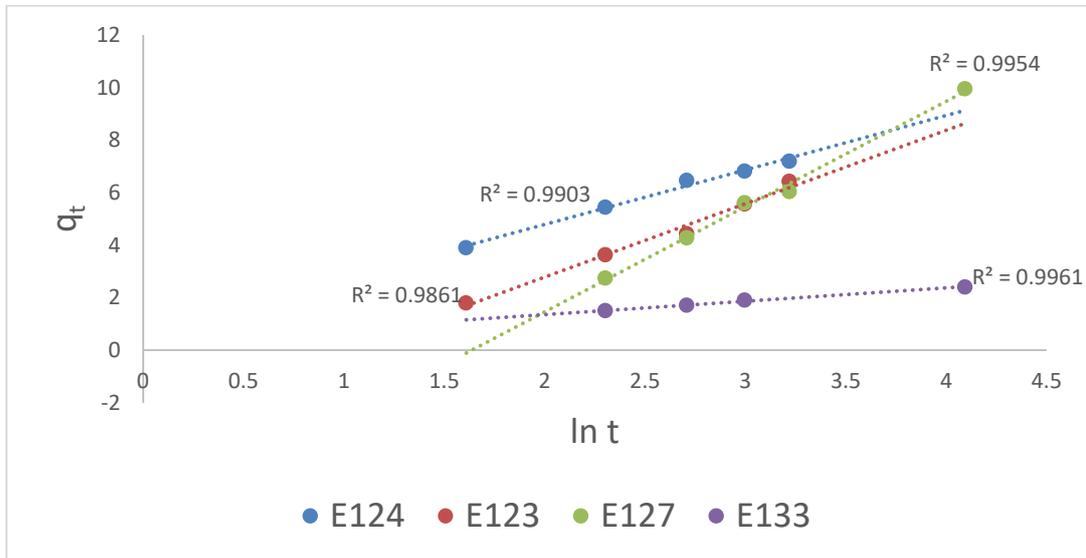
في حين كانت قيم ثابت الابتزاز (β) اقل بكثير من قيم (α) ومتفاوتة في قيمها وتتبع الترتيب الاتي:

$$E\ 110 > E\ 133 > E\ 122 > E\ 102 > E\ 124 > E\ 123 > E\ 127.$$

ومن الجدير بالذكر هنا ان امتزاز جزيئات صبغات الملونات الغذائية تكون عالية في حين يكون ثابت ابتزازها قليل، وبكلمة اخرى ان عدد الجزيئات التي تعود من سطح الكربون المنشط ومساماته قليل جداً مقارنة مع الجزيئات الممتزة.



الشكل 5 : يوضح العلاقة لنموذج الوفيج لصبغات الملونات الغذائية (E110,122,102) عند 45c° .



الشكل 6: يوضح العلاقة لنموذج الوفيج لصبغات الملونات الغذائية (E124,123,127,133) عند 45c°

ومن الجدير بالذكر ان حجم جزيئة الصبغة الملونة الغذائية وطبيعة المجاميع الموجودة فيها ستؤثر على طبيعة التداخل الذي يحصل اثناء عملية الامتزاز وهو التداخل الفيزيائي بين المواقع الفعالة ان وجدت على

سطح المادة المازة او داخل القنوات المسامية للكربون المنشط ، وبالتالي تؤثر على انتشارها داخل المسامات وهذه الاستنتاجات تتفق مع دراسات أخرى (النعمي ، 2019)، (Khaleel et al., 2019).

4. دراسة تطبيق نموذج الانتشار الدقائق الضمني:

يختلف هذا النموذج عن بقية النماذج الحركية الأخرى ، اذ ان ميكانيكية امتزازه تتضمن انتقال الجزيئات او الايونات الممتزة من الحدود الخارجية للمحلول المائي للصبغة الملونة الغذائية كمادة ممتزة الى السطح الخارجي للمادة الصلبة المازة وهذه العملية يدعى بـ(الانتشار الغشائي-Film diffusion)، ثم تقوم جزيئات الصبغة الملونة الغذائية بالانتقال من سطح المادة المازة الصلبة الى مواقع ضمنية للمادة المازة ، اذ يحصل عندها امتزاز لجزيئات تلك الصبغة على مواقع المادة المازة الفعالة(Yu&Luo,2014)

(Viegas et al.,2014), ويتم تحديد السرعة الكلية لعملية الامتزاز من خلال الخطوة البطيئة والتي قد تمثل عملية الانتشار من الحد الخارجي للمحلول الى سطح المادة المازة او تكون متمثلة بالخطوة الثانية وهي الانتشار الدقائق الضمني في داخل مسامات المادة المازة . ان عملية الامتزاز معقدة بطبيعتها وتمر بخطوات متعددة وميكانيكيات مختلفة تعتمد على طبيعة نظام الامتزاز قيد الدراسة ، وبسبب ان الانظمة الحركية المدروسة مثل الرتبة الأولى والثانية الكاذبتين لم تستطيعان الكشف عن ميكانيكية الانتشار خلال عملية الامتزاز(Choi et al.,2013),(Chinoune et al.,2016) . لذلك وضع نموذج الانتشار الدقائق الضمني الذي يوصف بأنه انتقال كتلي مسيطر عليه وان القيم العالية لسعة الامتزاز عند ازمان مختلفة تعني ميكانيكية جيدة للامتزاز . ان الخطوة المحددة لسعة الامتزاز هي الانتشار الدقائق الضمني

(Zhou et al.,2017)، ويتضمن هذا النموذج عدد من المؤثرات تحدد ميكانيكية الامتزاز من خلال معدل سرعة الامتزاز ، وعندما تكون عملية الانتشار الدقائق الضمني هي العامل المؤثر على معدل سرعة الامتزاز عندئذ يمكن حساب قيمة($k_{diffusion}$) بتطبيق المعادلة الآتية:

(Singh et al.,2012),(Omorie et al.,2014)

$$q_t = k_{diff} \cdot t^{1/2} + C \dots\dots\dots 9$$

اذ ان q_t = سعة الامتزاز عند زمن معين.

k_{diff} = ($k_{diffusion}$) معدل سرعة الانتشار الدقائق الضمني ($mg \cdot g^{-1}, min^{-1}$) وتحسب من

ميل الخط المستقيم للعلاقة بين q_t و $t^{1/2}$.

C = سمك الطبقة الخارجية لحدود المحلول المائي ومدى تأثيرها على عملية الامتزاز (mg/g) ويمثل

المقطع .

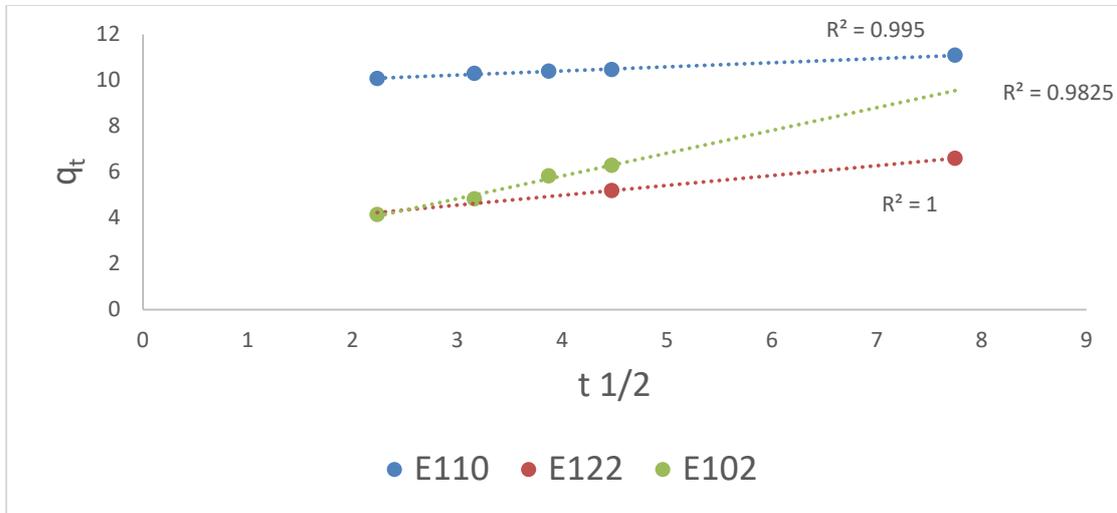
$t =$ الزمن اذ ان عملية الامتزاز تتغير مع الجذر التربيعي له. وعند رسم العلاقة البيانية بين قيم (q_t) مع قيم $(t^{1/2})$ يجب ان تعطي خطاً مستقيماً يمر بنقطة الاصل وفي هذه الحالة فان ميكانيكية الامتزاز تتوافق مع نموذج الانتشار الدقائقي الضمني وتكون هي المؤثر الوحيد في ميكانيكية الامتزاز . اما اذا كان الخط المستقيم الذي يتم الحصول عليه من رسم العلاقة البيانية لا يمر بنقطة الاصل او وجود اكثر من خط مستقيم فهذا يدل على وجود ميكانيكيات اخرى تؤثر على عملية الامتزاز وهذا ناتج من ان معدل سرعة الانتقال الكتلي في الخطوة الابتدائية يختلف عن الانتقال الكتلي في الخطوة النهائية اثناء عملية الامتزاز. يتبين مما سبق ان عملية الانتشار الدقائقي الضمني ليست المؤثر الوحيد في ميكانيكية امتزاز جزيئات هذه الصبغات الملونة (Ali et al.,2016),(Singh et al.,2012).

الجدول 5 : يوضح قيم ثوابت نموذج الانتشار الدقائقي الضمني لصبغات الملونات الغذائية المدروسة عند 45c°

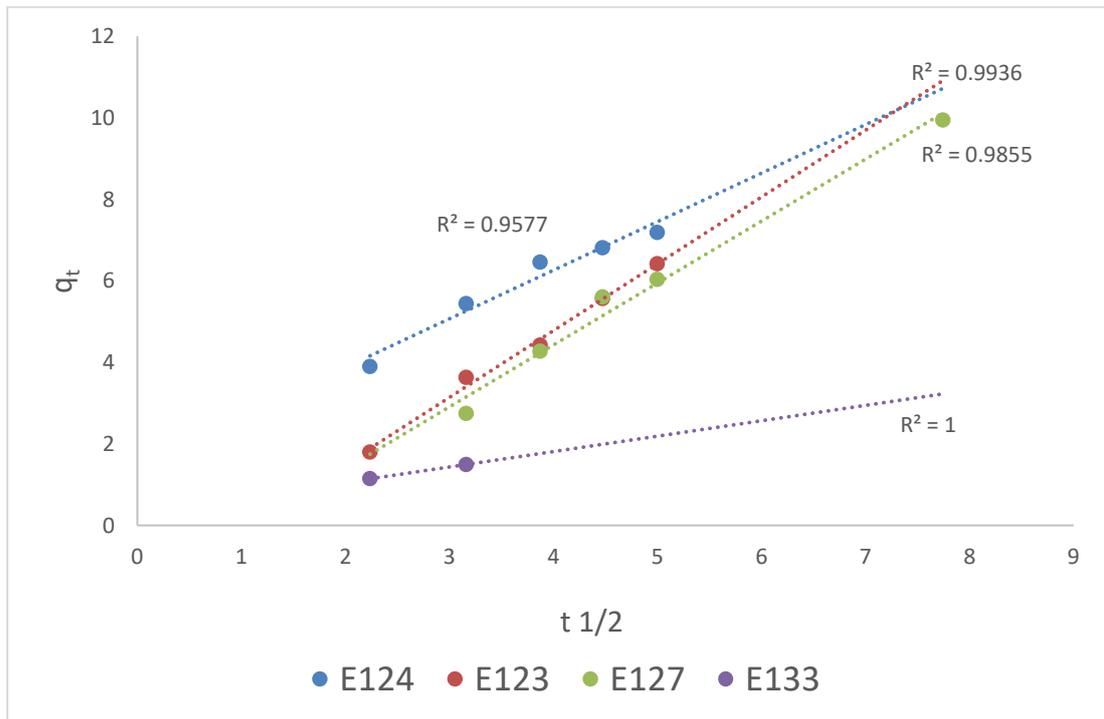
Dyes	E110	E122	E102	E124	E123	E133	E127
التركيز mg.L ⁻¹	18.095	10.049	10.686	12.089	12.089	1.586	17.597
k _{diff.} mg/g.min	0.180	0.429	0.995	1.191	1.638	0.378	1.519
C mg/g	9.684	3.267	1.842	1.498	-1.771	0.3019	-1.646
R ²	0.9950	1.0000	0.9825	0.9577	0.9936	1.000	0.9855

تشير النتائج في الجدول (5) والتي تم الحصول عليها من تطبيق هذا النموذج الحركي ومن خلال العلاقة البيانية بين (qt) و $(t^{1/2})$ على وجود خط مستقيم واحد وبمعامل ارتباط عالي (R^2) لا يمر بنقطة الاصل ومقطع (C) بقيمة اكبر من الصفر ، والاشكال (7) و(8) توضح تطبيقات لهذا النموذج الحركي والتي من خلالها توصلنا الى استنتاج مفاده ان عملية الانتشار الدقائقي الضمني لجزيئات هذه الصبغات الملونة الغذائية الى داخل مسامات الكربون المنشط ليست هي الميكانيكية الوحيدة المهيمنة عليها ، فضلاً عن انها ليست الخطوة المحددة لسرعة الامتزاز، لأن العلاقة الخطية لم تعطي خطاً مستقيماً يمر بنقطة الاصل والتي يكون فيها قيمة ل (C) مساوية صفراً ، بل ان هناك قوى وميكانيكيات اخرى تؤثر على سرعة الامتزاز وهذا واضح من النتائج التي تم الحصول عليها في نموذج الرتبة الاولى الكاذبة والثانية الكاذبة ونموذج اليوفيج، وتتفق هذه الاستنتاجات مع الادبيات (Li et al.,2013) وكان ترتيب ثابت سرعة الانتشار الدقائقي الضمني $(k_{diffusion})$ للصبغات الملونة قيد الدراسة كالآتي:

E 123 > E 127 > E 124 > E 102 > E 122 > E 133 > E 110.



الشكل 7: يوضح العلاقة لنموذج الانتشار الدقائقي الضمني لصبغات الملونات الغذائية (E110,122,102) عند 45°C.



الشكل 8: يوضح العلاقة لنموذج الانتشار الدقائقي الضمني لصبغات الملونات الغذائية (E124,133,123,127) عند 45°C.

ان القيمة العالية لسماك الطبقة الخارجية لحدود المحلول (C) تشير الى تأثير اكبر لهذه الطبقة، اذ كانت قيمة المقطع (C) لصبغة (E110) هي الاكبر من بين صبغات الملونات الغذائية قيد الدراسة واقل



قيمة كانت للصبغة الملونة (E133) ، اما قيم بقية الصبغات الملونة انحصرت بين هاتين القيمتين . بالرغم من ان عملية الانتشار الدائقي الضمني لها اهمية كبيرة في دراسة انظمة الامتزاز، لكنها ليست الخطوة الوحيدة المحددة لسرعة الامتزاز وميكانيكيتها.

المصادر : References

- يوسف ،علي كامل (2008)، الجامعة الأردنية ، كلية الزراعة والغابات . الطبعة الأولى .
- خير الله ، الرشيد احمد سالم(2010) ، (الألوان الصناعية في الصناعات الغذائية) . قسم تصنيع الاغذية والمضافات . الخرطوم- السودان.
- لبنية ، محي الدين عمر (1997/1996) . تأثيرات المواد الملونة في الأغذية على الصحة . مجلة القافلة ، العدد 12 ، ديسمبر - يناير ، ص 32.
- Khatri, A., Peerzada, M. H., Mohsin, M., & White, M. (2015). A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production*, 87, 50-57.



- Santos, S. C., Oliveira, A. F., & Boaventura, R. A. (2016). Bentonitic clay as adsorbent for the decolourisation of dye house effluents. *Journal of Cleaner Production*, 126, 667-676.
- Copaciu, F., Opreș, O., Coman, V., Ristoiu, D., Niinemets, Ü., & Copolovici, L. (2013). Diffuse water pollution by anthraquinone and azo dyes in environment importantly alters foliage volatiles, carotenoids and physiology in wheat (*Triticum aestivum*). *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(3), 1-11.
- Hamzah, M. A. M., Jebur, I. K., & Ahmed, A. K. (2018). Synthesis, Characterization and Biological Activity Evaluation of Some New Azo Derivatives from 2-Amino Benzothiazole and Their Derivatives. *Kirkuk university journal for scientific studies*, 13(1).
- Stawiński, W., Węgrzyn, A., Freitas, O., Chmielarz, L., Mordarski, G., & Figueiredo, S. (2017). Simultaneous removal of dyes and metal cations using an acid, acid-base and base modified vermiculite as a sustainable and recyclable adsorbent. *Science of the Total Environment*, 576, 398-408.
- DiCesare, N., & Lakowicz, J. R. (2001). New color chemosensors for monosaccharides based on Azo dyes. *Organic letters*, 3(24), 3891-3893.
- Yamjala, K., Nainar, M. S., & Ramiseti, N. R. (2016). Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry—a review. *Food chemistry*, 192, 813-824.
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. CRC press.
- Jung, C., Heo, J., Han, J., Her, N., Lee, S. J., Oh, J., ... & Yoon, Y. (2013). Hexavalent chromium removal by various adsorbents: powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 106, 63-71.



Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., De Alencastro, L. F., ... & Barry, D. A. (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon?. *Science of the total environment*, 461, 480-498.

Yousuf, A., Bonk, F., Bastidas-Oyanedel, J. R., & Schmidt, J. E. (2016). Recovery of carboxylic acids produced during dark fermentation of food waste by adsorption on Amberlite IRA-67 and activated carbon. *Bioresource technology*, 217, 137-140.

Wu, M., Guo, Q., & Fu, G. (2013). Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO₂ activation of peanut shells. *Powder technology*, 247, 188-196.

Lam, E., & Luong, J. H. (2014). Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals. *ACS catalysis*, 4(10), 3393-3410.

الرحو ، ماهر صالح احمد(2009) "تحضير الكربون المنشط من الزيوت المستهلكة بالمعالجة الكيميائية"
أطروحة ماجستير - جامعة الموصل .

Cazetta, A. L., Pezoti, O., Bedin, K. C., Silva, T. L., Paesano Junior, A., Asefa, T., & Almeida, V. C. (2016). Magnetic activated carbon derived from biomass waste by concurrent synthesis: efficient adsorbent for toxic dyes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(3), 1058-1068.

Shan, D., Deng, S., Zhao, T., Wang, B., Wang, Y., Huang, J., ... & Wiesner, M. R. (2016). Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling. *Journal of hazardous materials*, 305, 156-163.



- Douven, S., Paez, C. A., & Gommès, C. J. (2015). The range of validity of sorption kinetic models. *Journal of colloid and interface science*, 448, 437-450.
- Chakraborty, R., Karmakar, S., Mukherjee, S., & Kumar, S. (2014). Kinetic evaluation of chromium (VI) sorption by water lettuce (*Pistia*). *Water science and technology*, 69(1), 195-201.
- Ali, R. M., Hamad, H. A., Hussein, M. M., & Malash, G. F. (2016). Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, 91, 317-332.
- Viegas, R. M., Campinas, M., Costa, H., & Rosa, M. J. (2014). How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. *Adsorption*, 20(5-6), 737-746.
- Yu, L., & Luo, Y. M. (2014). The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 220-229.
- Zhou, Y., Liu, X., Xiang, Y., Wang, P., Zhang, J., Zhang, F., ... & Tang, L. (2017). Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: adsorption mechanism and modelling. *Bioresource technology*, 245, 266-273.
- Singh, S. K., Townsend, T. G., Mazyck, D., & Boyer, T. H. (2012). Equilibrium and intra-particle diffusion of stabilized landfill leachate onto micro-and meso-porous activated carbon. *Water research*, 46(2), 491-499.



Omorogie, M. O., Babalola, J. O., Unuabonah, E. I., & Gong, J. R. (2014).

Hybrid materials from agro-waste and nanoparticles: implications on the kinetics of the adsorption of inorganic pollutants. *Environmental technology*, 35(5), 611-619.

Singh, S. K., Townsend, T. G., Mazyck, D., & Boyer, T. H. (2012).

Equilibrium and intra-particle diffusion of stabilized landfill leachate onto micro-and meso-porous activated carbon. *Water research*, 46(2), 491-499.

Jin, S., Sen, A., & Sandvik, A. W. (2012). Ashkin-Teller criticality and pseudo-first-order behavior in a frustrated Ising model on the square lattice. *Physical review letters*, 108(4), 045702.

Rodrigues, A. E., & Silva, C. M. (2016). What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics?. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1138-1142.

Choi, S., Kim, P., Boutilier, R., Kim, M. Y., Lee, Y. J., & Lee, H. (2013).

Development of a high speed laser scanning confocal microscope with an acquisition rate up to 200 frames per second. *Optics express*, 21(20), 23611-23618.

Chinoune, K., Bentaleb, K., Bouberka, Z., Nadim, A., & Maschke, U. (2016).

Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. *Applied Clay Science*, 123, 64-75.

Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., ... & Xia, L. (2013).

Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(2), 361-368.



النعمي ، خليل ابراهيم عبد الله (2019). تطبيق نموذج حركية الامتزاز لالوفيج والانتشار الدقائق

الضمني واحتمالية الامتزاز (S^*) وايزوثيرم تيمكن على حوامض عضوية اروماتية واليفاتية

متنوعة على سطح (MnO_2) ، مجلة التربية والعلم، (28)، العدد(1)، ص(123-149)

Al-Neimi, K. I., & Ahmed, A. G. (2019). Isothermic Adsorption and Applications of Kinetics Models, Thermodynamics Functions, Probability Sticking for Benzoic Acid and Some Substituted by Using Anew Adsorbent Substance. *JOURNAL OF EDUCATION AND SCIENCE*, 28(2), 23-39.