

Preparation of activated carbon from barley harvest waste and its use in purifying water from the drug (Paracetamol) Kinetic and thermodynamic study

Ahmed Mahmoud Mohamed

Ammar Yasser Hashem

Mohamed Amin Ali Naher

Article Information

Article history:

Received: May 24.2024

Reviewer: June 24.2024

Accepted: June 30.2024

Keywords: Adsorption, activated carbon, paracetamol

Correspondence:

⁽¹⁾ ahmed.mahmood2020.mosl.bo@gmail.com

⁽²⁾ ammar.21esp19@student.uomosul.edu.iq

⁽³⁾ mahameedameen.21esp22@student.uomosul.edu.iq

Abstract

The research included the preparation of a new type of activated nanocarbon with particles size less than (100nm) where the sizes of its particles ranged (35.92, 52.96nm) using barley harvest waste. This type of carbon was used to remove the drug Paracetamol from its aqueous solutions. Freundlich and Langmuir isotherms were applied to the practical data of the studied system, and the Langmuir model was more applicable to the practical data of the studied system, as indicated by the results of the high values of (R^2). The thermodynamic functions of adsorption in the system under study were calculated as a spontaneous process through the negative values of ($G_0\Delta$) and leads to greater regularity after the adsorption process (negative ΔS_0 values). In addition, the force that controls the association between the drug and the carbon surface are forces of a physical nature, and adsorption here is an exothermic process. The research also included the application of three kinetic models, which are the false first order, the false second order, and diffusion. The results showed that the adsorption system used in this research follows the pseudo-second-order reaction equation and that the implicit molecular diffusion process is not the only mechanism dominating the adsorption process.

تحضير كاربون منشط من مخلفات حصاد محصول الشعير واستخدامه في تنقية المياه من دواء (Paracetamol) دراسة حركية وثرموداينميكية

احمد محمود محمد حسن عمار ياسر هاشم محمد امين علي نهير

الخلاصة

تضمن البحث تحضير نوع جديد من الكاربون النانوي المنشط حجم دقائقه اقل من (100nm) حيث تراوحت حجوم جزيئاته (52.96nm , 35.92) باستخدام مخلفات الحصاد بمحصول الشعير و تم استخدام هذا النوع من الكاربون في ازالة دواء الباراسيتامول (Paracetamol) من محاليله المائية تم تطبيق ايزوثيرمي فرنشل ولانكماير على البيانات العملية للنظام المدروس وكان نموذج لانكماير اكثر انطباقا على البيانات العملية للنظام المدروس، تشير الى ذلك نتائج قيم (R^2) العالية. وتم حساب الدوال الثرموداينميكية للامتزاز في النظام قيد الدراسة بانه عملية تلقائية من خلال قيم (ΔG° السالبة) ويؤدي الى انتظام اكبر بعد عملية الامتزاز (قيم ΔS° سالبة) فضلاً عن ان القوة التي تتحكم بالارتباط بين الدواء وسطح الكاربون هي قوى ذات طبيعة فيزيائية وان الامتزاز هنا هو عملية باعثة للحرارة كما تضمن البحث تطبيق ثلاث نماذج حركية وهي الرتبة الاولى الكاذبة والرتبة الثانية الكاذبة والانتشار الجزيئي الضمني وظهرت النتائج ان نظام الأمتزاز المستخدم في هذا البحث يتبع معادلة تفاعل الرتبة الثانية الكاذبة وان عملية الانتشار الجزيئي الضمني هي ليست الميكانيكية الوحيدة المهيمنة على عملية الامتزاز.

الكلمات المفتاحية: امتزاز، كاربون منشط، دواء الباراسيتامول (Paracetamol).

المقدمة

يعد الماء من الضروريات التي لا يمكن الاستغناء عنها في العديد من الجوانب الاقتصادية كالزراعة والصناعة فضلاً عن الجوانب الحياتية كمياه الشرب فضلاً عن استعماله المنزلية الأخرى، وتعد مسألة تزويد المدن بالمياه الصالحة للشرب وكذلك تجهيز الصناعات المختلفة بالمياه الصالحة للاستعمال من المشكلات والمعوقات في وقتنا الحاضر، اذ يمكن ان تتعرض مياه الأنهار والبحيرات والمياه الجوفية للتلوث عن طريق ما يتم تسريبه إليها من مواد كيميائية ناتجة من مخلفات المواد الكيماوية⁽¹⁾. تعد النفايات الطبية التي تنتج عن الأنشطة الطبية وكذلك الأدوية والمنتجات الصيدلانية الأخرى، ومخلفات أقسام الجراحة إضافة إلى الحقن والإبر وغيرها من المواد الأخرى المستعملة في معالجة المرضى وخلال التدخلات الطبية الجراحية وغيرها، كما تحتوي مياه الصرف الصحي للمستشفيات على العديد من المركبات المعدية والخطيرة والناتجة من العناية بالمرضى إذ إنها لا تمتلك وحدات معالجة للمياه مما يدفعها لتصريف مياهها الثقيلة إلى شبكة المجاري الرئيسية ومن ثم وصولها الى النهر حيث إن صعوبة هذا النوع من الملوثات ترجع إلى عدم إمكانية التخلص من تلك الملوثات بواسطة محطات معالجة مياه الصرف الصحي وإعادة استخدامها والاستفادة منها مما يسبب مشاكل كثيرة تؤدي إلى زيادة محددات التلوث المطروحة إلى النهر⁽²⁾. بحيث أصبح إيجاد الحلول لهذه المشاكل ومعالجتها أمراً ضرورياً وبدأ الباحثون

في هذا المجال في تطوير مواد مازة رخيصة الثمن لمحاربة التلوث بأشكاله المختلفة ويمكن التخلص من المادة الملوثة (الدواء) والمادة المازة من خلال اعادة تنشيط المادة المازة مرة اخرى بحيث يمكن استخدام المادة المازة مرة ثانية وبهذه الطريقة يعد الامتزاز من أبسط الطرائق لمعالجة التلوث.

١- أيزوثيرمات الامتزاز Adsorption Isotherms

١- أيزوثيرم فرندلش Freundlich Isotherm

تعتبر معادلة فرندلش احد موديلات الأيزوثيرمات المعروفة والتي بالإمكان تطبيقها بنجاح على الانظمة الاحادية المكون، حيث يفترض هذا النموذج على ان سطح المادة المازة غير متجانس وذلك لعدم انتظام الطاقة الكامنة عليها نتيجة لامتلاك مواقع الامتزاز مستويات متفاوتة من الطاقة، يمكن التعبير عن قوة العلاقة الخطية من خلال قيمة معامل الارتباط (R^2) حيث ان هذه القيمة تستخدم في تقييم مدى إمكانية تمثيل البيانات التجريبية للامتزاز من خلال هذا الأيزوثيرم. و يمكن التعبير عن النموذج الخطي بالمعادلة رقم (١):

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad \dots\dots\dots(1)$$

حيث ان K_f , n يمثلان ثوابت أيزوثيرم فرندلش أما قيمة q_e فتمثل كمية المادة الممتزة لكل غرام من المادة المازة والتي تعرف بسعة الامتزاز (في حالة الاتزان) (mg/g) اما C_e فتمثل تركيز المادة المتبقية اي الغير ممتزة عند الاتزان (mg/L) وعند رسم العلاقة بين $\log q_e$ مقابل $\log C_e$ فإنه يعطي خطأً مستقيماً ميله يساوي ($1/n$) والذي يمثل مقياساً لشدة الامتزاز ومقطع مقداره يساوي $\log K_f$ والذي يكون دالة لسعة الامتزاز , تشير قيمة n الى الافضلية لنظام المادة المازة - الممتزة ودرجة عدم التجانس لسطح المادة المازة حيث عندما تكون قيمتها محصورة بين ($1-10$) فهذا يعني ان الامتزاز جيد ومفضل اما عندما تكون قيمة n اقل من الواحد فإن هذا الامتزاز ضعيف وغير مفضل أما عندما تكون $n=1$ فإن هذا الامتزاز يكون خطياً حيث عندما $n < 1$ يكون الامتزاز كيميائي اما عندما $n > 1$ يكون امتزاز فيزيائي^(٤,٣).

٢- أيزوثيرم لانكماير Langmuir Isotherm

ان هذا النموذج يفترض على ان الجزيئات تمتاز على عدد محدد من الفتحات (المسامات) الموجودة على وزن معين من السطح الماز والتي تكون متكافئة طاقياً وكل فتحة بالإمكان ان تحمل جزيئة ممتزة واحدة فقط وأن الجزيئات الممتزة على السطح الماز لا تتداخل مع بعضها ولا مع الجزيئات الاخرى المهاجمة والمتواجدة في المحاليل ولذلك فإن طبقة واحدة من الجزيئات الممتزة تتشكل على السطح الماز وبحسب هذا النموذج فإن ظاهرة الامتزاز تكون سريعة في البداية ومن ثم تصل الى حالة الاتزان بعد تساوي معدل السرعة النسبي لارتباط الجزيئات على سطح المادة المازة ومعدل رجوعها الى المحلول^(٦,٥). بحسب هذا النموذج فإن كمية المادة الممتزة تتناسب مع الجزء المعرض لظاهرة الامتزاز , في حين ان

كمية الجزيئات العائدة تتناسب مع الجزء المغطى من السطح ويمكن التعبير عن هذا النموذج بالمعادلة الخطية رقم (2) :

$$C_e/q_e = 1/bQ_{\max} + C_e/Q_{\max} \dots\dots\dots(2)$$

حيث ان (b) ثابت أيزوثيرم لانكماير ويشير الى قوة ارتباط الدواء على سطح المادة المازة , اما قيمة (Q_{\max}) فتمثل اقصى لسعة نظرية للامتزاز المادة المازة (ملغرام من المادة الممتزة لكل غرام من المادة المازة), أما قيم C_e و q_e فهما التركيز المتبقي وسعة الامتزاز عند الاتزان على التوالي.

-الدراسة الحركية Kinetic Study

من اجل الحصول على المعلومات الدقيقة التي توضح ميكانيكية الامتزاز والقوى المؤثرة عليها تمت دراسة النماذج الحركية على الدواء المدروس وبالشكل التالي:

١- معادلة الرتبة الاولى الكاذبة Pseudo First Order Equation

اول وصف للبيانات الحركية للامتزاز كان من قبل Lagergren من خلال معادلة المرتبة الاولى الكاذبة والتي تعتبر اول معادلة تستعمل لوصف معدل السرعة للامتزاز بالاعتماد على سعته وبعد ذلك استخدمها العديد من الباحثين^(٨,٧). يمكن التعبير عن معادلة الرتبة الاولى الكاذبة بالمعادلة رقم (٣) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots(3)$$

ولأجل انطباق هذا النموذج على البيانات العملية للامتزاز من خلال رسم العلاقة بين $\ln(q_e - q_t)$ مقابل الزمن t يجب ان يعطي علاقة خطية ويحصل تطابق بين قيمة سعة الامتزاز المحسوبة والعملية.

٢- معادلة الرتبة الثانية الكاذبة Pseudo Second Order Equation

يستخدم هذا النموذج لوصف حركية الامتزاز اذ أن هذا النموذج يوضح كيفية اعتماد معدل السرعة على سعة الامتزاز للمادة المازة الصلبة وليس على تركيز المادة الممتزة وبخلاف بقية النماذج الحركية الاخرى فانه يتنبأ بسلوك الامتزاز على طول الفترة الزمنية للامتزاز وذلك يتفق مع ميكانيكية امتزاز تتضمن فيها الخطوة المحددة لمعدل السرعة والتي قد تتضمن قوى تكافئيه من خلال المشاركة او التبادل بالإلكترونات بين المحلول والمادة المازة, حيث يمكن التعبير عن معادلة المرتبة الثانية الكاذبة بالمعادلة رقم(٤)

$$t/q_t = 1/k_2(q_e)^2 + 1/q_e \cdot t \dots\dots\dots(4)$$

ولأجل انطباق هذا النموذج على البيانات العملية للامتزاز من خلال رسم العلاقة بين t/q_t مقابل الزمن t يجب ان يعطي علاقة خطية ويحصل تطابق بين قيمة سعة الامتزاز المحسوبة والعملية^(١٠,٩). كما يمكن استخدام ثابت معدل سرعة الامتزاز k_2 لا يجاد قيمة السرعة الابتدائية للامتزاز (h) من الرتبة الثانية الكاذبة من خلال المعادلة رقم (٥)

$$h = k_2 \cdot (q_e)^2 \dots\dots\dots(5)$$

٣- نموذج انتشار الدقائق الضمني Intra-particle Diffusion Model

ان معدل السرعة الكلي للامتزاز يحدد بواسطة الخطوة الأبطأ والتي قد تكون أما الانتشار من الحدود الخارجية للسائل الى السطح الماز او الانتشار الجزيئي الضمني داخل المسامات للمادة المازة ان معدل سرعة الأمتزاز على المواقع الفعالة يفترض ان يكون سريعاً، وأن من الامور الهامة التي يجب ايجادها وتحديدها هو جهد معدل السرعة المحدد لميكانيكية الأمتزاز وطبقا ل Morris-Weber فانه اذا كان الانتشار الجزيئي الضمني ^(١) هو العامل المسيطر على معدل سرعة التفاعل فان عملية ازاله المواد الممتزة تتغير مع الجذر التربيعي للزمن وبالنتيجة فانه من الممكن حساب معدل سرعة الأمتزاز وذلك من خلال حساب سعة الأمتزاز للمادة المازة كدالة للجذر التربيعي للزمن, حيث ان نموذج الانتشار الجزيئي الضمني يمكن تمثيله بالمعادلة رقم (٦) ^(١١,١٢,١٣)

$$q_t = K_{diff} t^{1/2} + C \quad \dots\dots\dots(6)$$

ان K_{diff} ($mg.g^{-1} .min^{-1/2}$) يمثل ثابت معدل السرعة للأنتشار الجزيئي الضمني, اما C ($mg.g^{-1}$) هو قيمة المقطع وان قيمة K_{diff} يمكن ايجادها من ميل الخط المستقيم.

الجزء العملي : تضمن الجزء العملي الآتي:

- الأجهزة المستخدمة Instruments Used

- ١- مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية: هذا الجهاز ثنائي المسار ذو منشأ ياباني (Shimadzu موديل UV-١٨٠٠)
- ٢- ميزان إلكتروني حساس: من نوع CR-٢٠٠ ذو اربع مراتب عشرية بعد الفارزة
- ٣- فرن التجفيف: استخدم هذا الفرن لأغراض التجفيف والكربنة.
- ٤- جهاز قياس الدالة الحامضية: صنع من شركة Jenway موديل ٣٥١٠
- ٥- الهزاز ذو الحمام المائي: وهو من نوع Typ. Bs-11 من شركة Jwrio tech ذو منشأ كوري
- ٦- جهاز الطرد المركزي Centrifuge : استخدم لعزل النماذج (فصل الراسب عن المحلول) وهو ذو منشأ الماني من نوع Hermle Z200A مجهز من قبل شركة HERMLE LABORTECHNIK
- ٧-جهاز المسح الالكتروني SEM :من طراز MIRA3LMU وقد اجريت القياسات في جامعة تبريز في ايران.

المواد الكيميائية - Chemical materials

١- حامض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid

٢- إيثانول Ethanol

٣- هيدروكسيد البوتاسيوم Potassium Hydroxide

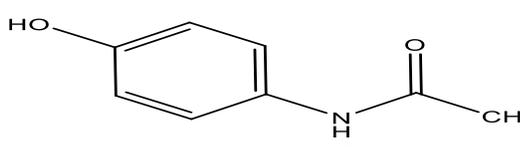
٤- ماء مقطر Distilled water

٥- المادة المازة (كاربون منشط محضر) Synthesized Activated Carbon (SAC)

في هذه الدراسة تم تحضير نوع جديد من الكربون من مخلفات محصول الشعير اليابسة بعد جمعها وغسلها لعدة مرات وتجفيفها تحت الهواء الطلق ثم وضعها في فرن كهربائي عند درجة حرارة ١٠٥- ١١٠ م° لمدة ٢٤ ساعة ومن ثم إجراء عملية الكربنة الأولية عن طريق تسخين هذه المخلفات عند درجة حرارة (٣٥٠°C) لمدة ثلاث ساعات باستعمال وعاء من الفولاذ المقاوم للصدأ ثم بعد ذلك تبريد الفحم إلى درجة حرارة الغرفة. ولغرض إجراء الكربنة النهائية سخن مسحوق الفحم باستخدام فرن الحرق بعد مزجه مع (KOH) بنسبة: (١ : ٢,٥) ووزن (KOH : فحم) إلى درجة (550°C) لمدة ساعتين. ثم بعد ذلك تم تبريد المزيج وغسل بالماء المقطر عدة مرات إلى أن أصبح (pH) ماء الغسل = ٧ ثم معاملته بمحلول (١٠٪) حامض الهيدروكلوريك وصعد حرارياً لمدة ساعتين. بعدها يتم تبريده إلى درجة حرارة المختبر وغسله إلى أن وصلت الدالة الحامضية لمياه الغسل = (٧). ومن ثم تم تجفيف الفحم المحضر المنشط جيداً ثم سحقه ميكانيكياً واستعملت المناخل الجزيئية لعزله وحفظه بعنوبات محكمة الغلق للدراسة اللاحقة^(١).

-المادة الممتزة (Paracetamol) :

الجدول (١) يوضح الدواء المستخدم وبعض خواصه

اسم الدواء	الصيغة التركيبية	اللون	λ_{max} (nm)
Paracetamol	 <p>acetaminophene N-(4-hydroxyphenyl)acetamide</p>	ابيض	270

تقدير كمية المادة الممتزة Determination Of Adsorbate

تستخدم كل من كفاءة وسعة الامتزاز في التعبير عن كمية المادة الممتزة وذلك من خلال تقدير الكمية المتبقية من المادة في المحلول وبما ان الدواء الذي تم دراسته غير ملون فان الطريقة الطيفية تكون في منطقة الاشعة فوق البنفسجية التي تقع بمدى اقل من (300nm) وبهذا تم حساب كمية المادة الممتزة من خلال الفرق بين التركيز الابتدائي والتركيز المتبقي في المحلول وقد اعتمد منحى المعايرة لإيجاد هذه التراكيز وايجاد كل من المادة الممتزة وكفاءة الامتزاز وسعة الامتزاز من خلال استخدام المعادلات رقم (٨,٩)

$$A = \epsilon bCL \dots\dots\dots(7)$$

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \dots\dots\dots(8)$$

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \times V_L \dots\dots\dots(9)$$

حيث ان (A) تمثل الامتصاص , و(ε) معامل الامتصاص , و (C) التركيز , اما (L) فتتمثل عرض الخلية (L=1cm) وان (C_i) يمثل التركيز الابتدائي , اما (C_e) فيمثل التركيز المتبقي , في حين يمثل (C_i - C_e) التركيز الممتز والذي يرمز له (C_{ads}) , اما (q_e) فتتمثل سعة الامتزاز , اما بالنسبة (V_L) تمثل حجم محلول الدواء باللتر , وان (m) هو وزن المادة المازة (غم) . علما ان جميع التراكيز بوحدة (mg/L) .ppm

استخدام طريقة الدفعة الواحدة

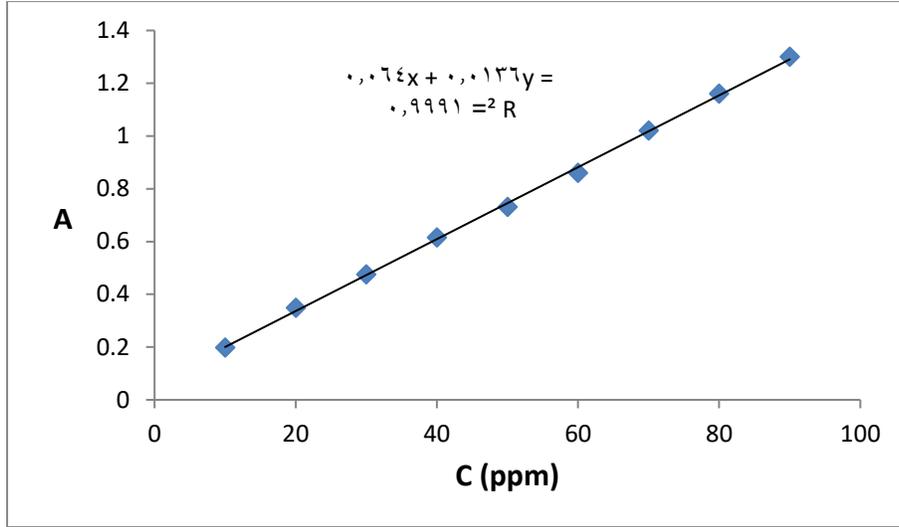
أنجزت كافة الدراسات من تأثير العوامل على عملية الأمتزاز والدراسات الحركية لها والتي تتضمن تطبيق الدراسة بطريقة الدفعة الواحدة من خلال تغير بعض المتغيرات وثبتت البعض الاخر وكما يلي:

حضرت محاليل مختلفة التراكيز من الدواء في دوارق زجاجية مخروطية الشكل محكمة السد وبنفس الظروف ثم أضيف إليها كميات من المادة المازة من الكاربون المنشط التجاري والكاربون المنشط المحضر حيث رجت رجاً مستمراً وبأوقات زمنية معينة وبمعدل رج (١٠٠ دورة/ دقيقة) باستخدام جهاز الهزاز ذو الحمام المائي بعد ضبط درجة الحرارة.

تحديد الطول الموجي الأعظم ومنحنى المعايرة

جرى تعيين أعظم طول موجي (λ_{max}) عند أعلى امتصاص للمحلول الذي تم تحضيره من الدواء قيد الدراسة التي تم اذابته بالماء واعتد الماء ايضاً كمحلول بلانك وذلك من خلال تسجيل طيف الامتصاص لمحلول الدواء ذا تركيز ملائم والتي تم من خلالها تحديد أعلى طول موجي لمحلول الدواء عند قراءة أعلى قيمة امتصاص. تم تحضير محلول للدواء وبتراكيز مختلفة ومن ثم قياس امتصاص

المحلول عند تلك التراكيز وبعدها رسم العلاقة بين شدة الامتصاص والتراكيز والذي يجب أن ينطبق عليها قانون بير - لا مبرت. وقد وجد ان قيمة (λ_{max}) لهذا الدواء هي (270nm)

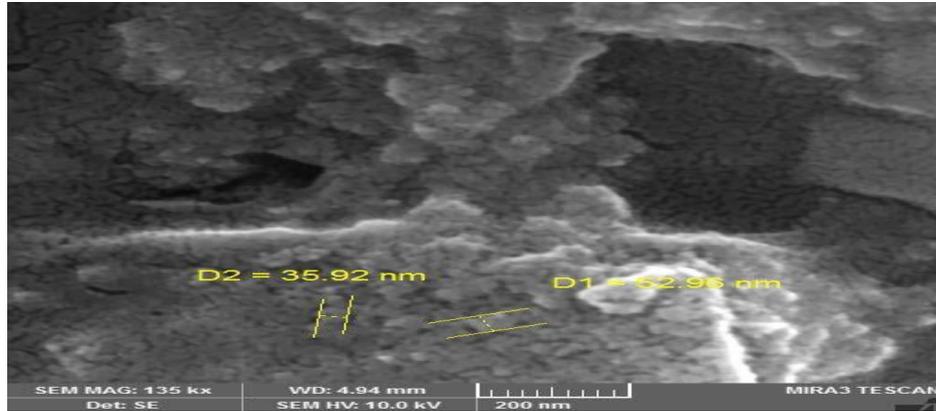


شكل (١) منحنى المعايرة لدواء الباراسيتامول (Paracetamol)

النتائج والمناقشة

المادة المازة:

لغرض تشخيص شكل سطح الكربون المنشط المحضر استخدم المجهر الالكتروني الماسح SEM لنموذج الكربون المحضر في هذه الدراسة (Synthesized Activated Carbon) (SAC) وكما هو مبين في الشكل رقم (٢).



شكل (٢): SEM لسطح الكربون المحضر (SAC)

اظهرت نتائج قياسات المجهر الالكتروني الماسح تباين في حجم الدقائق للكربون المحضر وجميعها كانت بالحجم النانو (52.96 و 35.92 nm)

تأثير كمية المادة المازة **The effect of adsorbent weight**

النتائج التي تم الحصول عند دراسة تأثير كمية المادة المازة موضحة بالجدول رقم (٢)

الجدول (٢) تأثير كمية المادة المازة على كفاءة وسعة الامتزاز عند زمن ٦٠ دقيقة ودرجة حرارة ٢٥ مئوية وسرعة رج ١٠٠ دورة / دقيقة وحجم محلول الدواء ٢٥ مللتر

C_i mg/L	كمية المادة المازة (gm)	C_e mg/L	% للامتزاز	q_e mg/g
45ppm	0.01	٢٩,٣٦٨	٣٤,٧٣٧	٣٩,٠٨
	0.02	٢٤,٢٤٩	٤٦,١١٣	٢٥,٩٣٨
	0.04	١٧,٦٣٠	٦٠,٨٢٢	١٧,١٠٦
	0.06	١١,٧٣٤	٧٣,٩٢٤	١٣,٨٦٠
	0.08	٥,٣٤٥	٨٨,١٢٢	١٢,٣٩٢
	0.1	٠	١٠٠	١١,٢٥

نلاحظ من الجدول أعلاه أن زيادة كمية المادة المازة تعمل على زيادة نسبة الامتزاز بشكل طردي أما سعة الأمتزاز فعلى العكس فقد انخفضت بسبب زيادة عدد المواقع الفعالة على السطح المادة المازة لارتباط جزيئات المادة المراد امتزازها وهذه النتيجة تتوافق مع نتائج سابقة (16,15,14).

٢- تأثير التركيز الابتدائي **The effect of Initial concentration**

النتائج التي تم الحصول عليها عند دراسة تأثير التركيز الابتدائي موضحة بالجدول رقم (٣)

الجدول (٣): تأثير التركيز على كفاءة وسعة الامتزاز عند زمن ٦٠ دقيقة وكمية المادة المازة 0.08 غرام ودرجة حرارة ٢٥ مئوية وسرعة رج ١٠٠ دورة / دقيقة وحجم محلول الدواء ٢٥ مللتر.

C_i mg/L	C_e mg/L	% للامتزاز	q_e mg/g
25	0.836	96.656	7.551
30	1.136	96.213	9.02
35	2.477	92.922	10.163
40	3.934	90.165	11.270
45	٥,٣٤٥	٨٨,١٢٢	١٢,٣٩٢
50	7.717	84.566	13.213
55	10.951	80.089	13.765
60	15.206	74.656	13.998
65	20.853	67.918	13.795

لقد اظهرت النتائج المذكورة في الجدول اعلاه على ان سعة الامتزاز تزداد مع زيادة التركيز أما كفاءة الامتزاز (النسبة المئوية للامتزاز) تتناقص مع زيادة التركيز ويمكن ان يعود السبب في ذلك على ان

استخدام كمية ثابتة من المادة المازة التي تحتوي على عدد محدد من المواقع الفعالة يؤدي الى زيادة التنافس بين جزيئات الدواء للارتباط بالمواقع الفعالة والذي يؤدي الى تخلف كمية اكبر من الدواء في المحلول بعد عملية الاتزان والذي يقلل من كفاءة الامتزاز عند حسابها رياضيا من خلال النسبة بين كمية المادة الممتزة الى كمية المادة المتبقية في المحلول^(١) .

3-تأثير زمن التماس Effect of contact time

النتائج التي تم الحصول عليها عند دراسة تأثير الزمن موضحة بالجدول رقم (٤) الجدول (٤) تأثير زمن التماس على كفاءة وسعة الامتزاز عند درجة حرارة ٢٥° وكمية الفحم المحضر 0.08 غرام وتركيز ابتدائي 40ppm وسرعة رج ١٠٠ دورة/ دقيقة وحجم محلول الدواء ٢٥ ملتر

t. (min)	C _e mg/L	%	q _t mg/g
١٠	20.942	47.645	5.955
٢٠	15.105	62.237	7.779
٣٠	9.654	75.865	9.483
٤٠	6.355	84.112	10.514
٥٠	4.366	89.085	11.135
٦٠	3.934	90.165	11.270
٧٠	3.907	90.232	11.279
٨٠	3.907	90.232	11.279

ان النتائج التي تم الحصول عليها بالجدول اعلاه والخاصة بتأثير الزمن تشير على ان عملية الأمتزاز في الدقائق الاولى تكون سريعة جداً وبعدها تبدأ بالتباطؤ التدريجي الى ان يصل الامتزاز الى حالة الاتزان حيث ان عملية الامتزاز بعد حدوث الاتزان تبقى ثابتة تقريبا^(١٧) . حيث ان وصول عملية الأمتزاز الى السرعة التي يكون فيها ارتباط جزيئات المادة الممتزة (الدواء) بسطح المادة المازة مساويا لسرعة انبعاث جزيئات اخرى من السطح الماز الى المحلول وهذا ما يسمى (بحالة الاتزان) حيث وجد ان المادة قيد الدراسة وصلت الى حالة الاتزان في وقت يتراوح بين ٧٠ - ٨٠ دقيقة, وان حدوث هذا الاختلاف في سرعة الامتزاز يعود الى وفرة المواقع الفعالة الفارغة الموجودة على سطح المادة المازة والمؤهلة للارتباط بالمادة الممتزة في بداية عملية الامتزاز بالإضافة الى ان تركيز المادة الممتزة في بداية الامتزاز يكون عاليا والذي يسهل عملية انتقال جزيئات المادة الممتزة الى سطح المادة المازة, وبمرور الوقت يقل عدد المواقع المؤهلة للامتزاز ويزداد معها التنافس بين جزيئات المحلول للارتباط بهذه المواقع فينتج بذلك تناقص في سرعة حدوث عملية الأمتزاز الى ان يصل النظام الى حالة الاتزان.

٤-تأثير درجة الحرارة Effect Of Temperature

النتائج التي تم الحصول عليها عند دراسة تأثير درجة الحرارة موضحة بالجدول رقم (٥) الجدول (٥) تأثير درجة الحرارة على كفاءة وسعة الامتزاز باستخدام كمية المادة المازة 0.08 غرام وتركيز ابتدائي 40ppm وزمن 70 دقيقة وسرعة رج ١٠٠ دورة/ دقيقة وحجم محلول الدواء ٢٥ مللتر

Temp. °C	C _e (mg/L)	%	q _e (mg/gm)
١٥	3.782	90.545	11.318
٢٥	3.907	90.232	11.279
٣٥	4.351	89.122	11.140
٤٥	5.826	85.435	10.679
٥٥	7.198	82.005	10.250
٦٥	8.755	78.112	9.764

ان النتائج المدرجة بالجدول اعلاه الخاصة بتأثير درجة الحرارة تشير على ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى تناقص كفاءة الامتزاز (النسبة المئوية) وسعة الامتزاز حيث ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة في عملية عودة جزيئات المادة الممتزة من سطح المادة المازة الى المحلول (Desorption) ^(١٨) وذلك نتيجة تكسر القوى الرابطة بين المادة الممتزة والسطح الماز, وهذا يدل على ان عملية الامتزاز هي باعثة للحرارة (Exothermic) ^(١٩). مما يشير على الطبيعة الفيزيائية للامتزاز في النظام المدروس وان هذا الكلام ينطبق تماما على قاعدة لي شاتليه ⁽¹⁷⁾. وهذا ما تم اثباته في الدراسة الترموديناميكية والتي سوف يتم تداولها في الفقرات اللاحقة.

5- تأثير المذيب Effect of solvent

النتائج التي تم الحصول عليها عند دراسة تأثير المذيب موضحة بالجدول رقم (6) جدول (6): تأثير المذيب باستخدام الإيثانول على كفاءة وسعة الامتزاز عند زمن ٧٠ دقيقة وتركيز ابتدائي 40ppm ودرجة الحرارة 25C° وكمية المادة المازة 0.08 غرام وسرعة رج ١٠٠ دورة / دقيقة وحجم محلول الدواء ٢٥ مللتر.

%	C _e mg/L	% Ads	q _e mg/g
ماء: ايثانول 0:100	3.907	90.232	11.279
10:90	5.915	85.212	10.651
20:80	10.040	74.9	9.362
30:70	15.382	61.545	7.693
40:60	20.306	49.235	6.154
50:50	26.125	34.687	4.335
60:40	33.559	16.102	2.012

تشير النتائج المبينة بالجدول اعلاه والخاصة بتأثير المذيب على أن كفاءة وسعة الامتزاز تقلان مع زيادة النسبة المئوية للإيثانول اي انخفاض نسبة الماء مقابل زيادة نسبة الإيثانول في المزيج اي بنقصان ثابت العزل الكهربائي للمذيب، حيث من المعروف أن الماء هو أعلى المذيبات قيمة في ثابت عزله الكهربائي والتي تبلغ (80) وهو أعلى من الإيثانول الذي يبلغ (65) لذلك فأن مزجه مع الإيثانول ينتج مذيبات بثابت عزل اقل⁽²¹⁾. أن زيادة ثابت العزل الكهربائي للمذيب يؤدي الى زيادة ميل المادة المذابة للاتجاه نحو سطح المادة المازة أكثر من ميله للتداخلات الجزيئية من نوع (مذاب-مذاب) و(مذيب-مذاب) ولهذا نجد أن كفاءة الامتزاز تزداد مع زيادة ثابت العزل الكهربائي للمذيب.

حساب الدوال الترموداينمكية

تعد الدوال الترموداينمكية من المتغيرات الهامة التي تعطي تفسير مميز عند دراسة عملية الأمتزاز، فهي توضح طبيعة النظام المدروس وكذلك نوع القوى التي تسيطر عليه والمسيرة لعملية الامتزاز بالإضافة على انها يمكن ان تعطي فكرة بنوع التداخلات الجزيئية التي يمكن ان تحدث اثناء عملية الأمتزاز والتي لها دور كبير في تحديد كفاءته. يمكن ايجاد حرارة الامتزاز من معادلة فان ت هوف (Van 't Hoff Equation) التي تمثل العلاقة بين درجة الحرارة وثابت التوازن:

$$K = K_0 e^{-\Delta H / RT} \quad \dots\dots\dots(10)$$

حيث ان (ΔH) تمثل حرارة الامتزاز، اما (K) فتمثل ثابت التوازن للامتزاز في حين يمثل (K_0) قيمة ثابتة.

ومن اخذ \ln للطرفين نحصل على الشكل التالي:

$$\ln K = \ln K_0 - \Delta H / RT \quad \dots\dots\dots(11)$$

يمكن ايجاد قيمة ΔH من خلال رسم العلاقة بين ($\ln K$) مقابل مقلوب درجة الحرارة ($1/T$) حيث يعطي خطأ مستقيماً مقدار ميله يساوي ($-\Delta H / R$)، ومن معرفة قيمة ثابت التوازن للامتزاز والذي يمكن

ايجاده من النسبة بين تركيز المادة الممتزة الى المتبقية في المحلول

$$K = C_{ad} (mg/L) / C_e (mg/L) \quad \dots\dots\dots(12)$$

ومن الممكن ايجاد قيمة ΔH ومن ثم ايجاد الدوال الترموداينمكية الاخرى (ΔG° , ΔS°) من خلال المعادلات التالية :

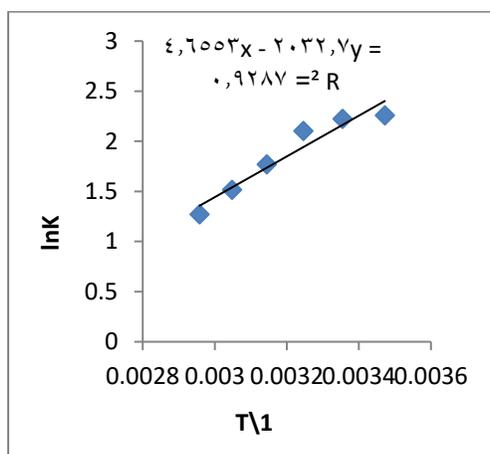
$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ \quad \dots\dots\dots(14)$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H - \Delta G^\circ) / T \quad \dots\dots\dots(15)$$

ان قيمة (ΔG°) تمثل التغير في الطاقة الحرة القياسية في اي مرحلة من مراحل الأمتزاز في حين تمثل (ΔG) القيمة صفر والطاقة الحرة عند ثبوت عملية الاتزان ولهذا تم ايجاد قيمة (ΔS°) والتي تمثل حالة النظام في اي مرحلة من مراحل الامتزاز (22, 23).

اما الشكل (٣) الذي تمثل العلاقة الخطية الناتجة من رسم $\ln K$ مقابل $1/T$ من خلال تطبيق معادلة فانن هوف معادلة (١١)



الشكل (٣) العلاقة بين $\ln K$ مقابل $1/T$ لحساب الدوال الترموداينميكية لامتزاز دواء الباراسيتامول

الجدول (7) ثوابت الأتزان والدوال الترموداينميكية عند الأتزان

Temp K°	K	ΔG° KJ.mol ⁻¹	ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS° J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
٢٨٨	9.576	-5.409	-١٦,٨٩٩	-39.895
٢٩٨	9.238	-5.508		-38.224
٣٠٨	8.193	-5.385		-37.383
٣١٨	5.865	-4.676		-38.437
٣٢٨	4.557	-4.135		-38.914
٣٣٨	3.568	-3.574		-39.423

من خلال الرسم المبين في الشكل رقم (٣) نجد ان البيانات العملية للنظام المدروس عند الاتزان تخضع لمعادلة فانن هوف والذي يستدل على ذلك من خلال من قيم معامل الارتباط (R^2) للخط المستقيم، وعند النظر الى قيم الدوال الترموداينميكية وكذلك قيم ثوابت الاتزان والتي تم توضيحها وأدراجها بالجدول رقم (7) يلاحظ تغيرها بالشكل التالي:

١- ان قيم ثوابت الأتزان K تتناقص مع زيادة درجة الحرارة للدواء والذي يتفق مع ما تم أيجاده من دراسة تأثير درجة الحرارة بان كفاءة الامتزاز تتناقص مع زيادة الحرارة والذي يدل على ان القوى المسؤولة عن

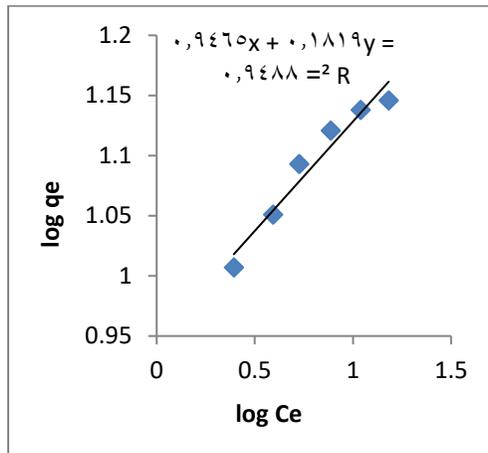
عملية الامتزاز هي قوى فيزيائية حيث ان الزيادة في درجة الحرارة تؤدي الى تكسيورها ومن ثم عودة الجزيئات الممتزة الى المحلول ويؤيد هذا الكلام بشكل جازم قيمة (ΔH) (-16.899) ٢- ان قيمة التغير في الأنتالبي ΔH والتي تم حسابها كانت ذات إشارة سالبة والذي يدل على ان عملية الامتزاز هي باعثة للحرارة، بينما تشير قيمها على ان القوى المسؤولة عن عملية الامتزاز هي قوى فاندر فالز اذ ان قيمتها التي تم الحصول عليها اقل من (40KJ.mol^{-1}) وهو ضمن مدى طاقة الاواصر الفيزيائية (24)

٣- ان قيم ΔS° السالبة تعطي إشارة على حالة الانتظام في النظام المدروس وما تجدر الإشارة اليه ان قوة التداخل وفضلية حدوث الامتزاز على الابتنزاز Desorption ولكون قيمها ضمن مدى معين ومتقاربة عند جميع الدرجات الحرارية وهذا يدعم بأن النظام ذو طبيعة فيزيائية، وان دور التغير بالأنتروبي محدود في التأثير على سير عملية الأمتزاز ويدعم هذه النتائج قيم التغير في الطاقة الحرة ΔG° حيث تشير قيمها الى التناقص في تلقائية الامتزاز مع الزيادة في درجة الحرارة.

أيزوثيرمات الأمتزاز Adsorption Isotherms

١- أيزوثيرم فرندلش Freundlich Isotherm

تم تطبيق المعادلة رقم (١) الخاصة بهذا الايزوثيرم على البيانات العملية للامتزاز وذلك من خلال رسم العلاقة البيانية بين $\log q_e$ مقابل $\log C_e$ ومن خلالها تم حساب قيم ثوابت فرندلش (K_F, n) حيث من خلال الميل (n) ومن المقطع (K_F) للخط المستقيم على الترتيب وكما موضح بالشكل رقم (٤):



الشكل (٤): تطبيق ايزوثيرم فرندلش على البيانات العملية لامتزاز دواء

الباراسيتامول

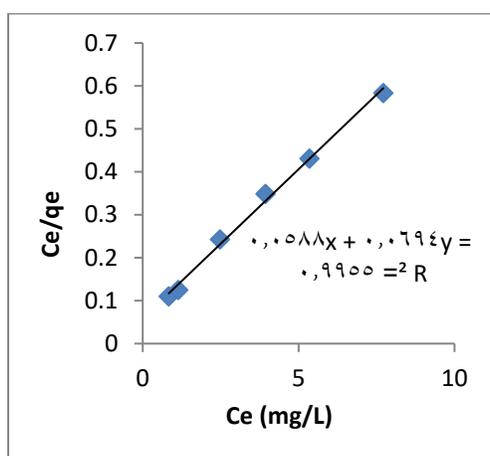
الجدول (٨): قيم ثوابت فرندلش (K_F, n) ومعامل الارتباط التي تم الحصول عليها من خلال تطبيقها على البيانات العملية للامتزاز

n	K_F	R^2
5.497	8.841	0.9488

تشير النتائج المدرجة في الجدول رقم (٨) على ان معادلة أيزوثيرم فرنديل تتطبق على البيانات العملية لنظام الامتزاز المدروس بشكل جيد وذلك من خلال قيم معامل الارتباط القريبة من الواحد , كما تشير قيم n المحصورة ضمن المدى بين (١-١٠) على ان نظام الامتزاز من النوع المفضل تحكمه قوى فيزيائية^(٢٥, ٢٦), وهذا يتفق ما بينته قيم ΔH اما قيم K_F فهي لها علاقة بسعة الامتزاز والتي تشير قيمه العالية الى كفاءة الامتزاز^(٢٧).

١-٢- أيزوثيرم لانكماير Langmuir Isotherm

تم تطبيق المعادلة رقم (٢) لهذا النموذج من خلال رسم العلاقة الخطية بين C_e/q_e مقابل C_e والذي يعطي ميلاً مقداره يساوي $1/Q_{max}$ ومقطع مقداره يساوي $1/bQ_{max}$ وكما موضح بالشكل رقم (٥).



الشكل (٥) تطبيق أيزوثيرم لانكماير على البيانات العملية لامتزاز دواء الباراسيتامول

الجدول (٩) قيم ثوابت لانكماير (b, Q_{max}) ومعامل الارتباط التي تم الحصول عليها من خلال تطبيقها على البيانات العملية للامتزاز

Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2
14.409	1.180	0.9955

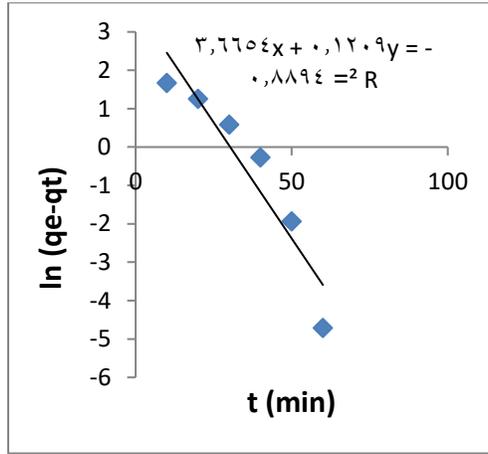
يبين الشكل رقم (٥) الحصول على علاقات خطية ممتازة من خلال قيم معامل الارتباط العالية (٠.٩٩٥٥), وبذلك يمكن التوصل إلى استنتاج على أن النتائج العملية للامتزاز للأنظمة قيد الدراسة أظهرت تطابقاً مع هذا الأيزوثيرم في وصف عملية الامتزاز اكبر من انطباقها على ايزوثيرم فرنديل.

ان قيمة ثابت لانكماير (b) الذي يمثل قوة الترابط بين جزيئات المادة الممتزة بالسطح الماز هي قليلة وهذا يعني ان القوة الرابطة ضعيفة والذي يدل على ان الامتزاز فيزيائي وهذا يدعم قيمة (ΔH) المحصل عليها من الدراسة الترموداينميكية^(٢٨) . كما لاحظنا ان قيمة اقصى سعة امتزاز نظرية (Q_{max}) لا تعتمد على طبيعة المادة المازة بوحدها وانما على امور اخرى التي تتعلق بطبيعة نظام الامتزاز منها طبيعة المادة الممتزة والمجاميع المرتبطة بها والمساحة السطحية والشكل الهندسي وطريقة ارتباطها بالسطح الماز وكذلك التداخلات بين الجزيئات الممتزة على السطح والمهاجمة للتنافس على المواقع المتبقية وفيما بينها من جهة اخرى^(٢٩).

-الدراسة الحركية Kinetic Study

١- معادلة الرتبة الاولى الكاذبة Pseudo First Order Equation

تم تطبيق نموذج معادلة الرتبة الاولى الكاذبة المعادلة رقم (٣) وذلك من خلال رسم العلاقة بين $\ln(q_e - q_t)$ مقابل t الزمن بالدقيقة للحصول على العلاقة الخطية مقدار ميله $(-k_1)$, ومقطعه $(\ln q_e)$ ومن خلالها أيجاد قيم $(k_1$ و $q_e)$. الشكل والنتائج التي تم الحصول عليها مبينة بالشكل رقم (٦) ومدرجة في الجدول رقم (١٠).



الشكل (٦): تطبيق نموذج الرتبة الاولى الكاذبة على البيانات العملية لامتزاز دواء الباراسيتامول

الجدول (١٠): قيم ثوابت السرعة وسعة الامتزاز العملية والنظرية للرتبة الاولى الكاذبة ومعامل الارتباط التي

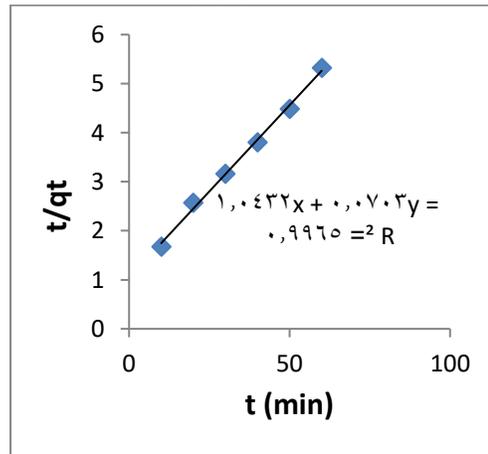
تم الحصول عليها من خلال تطبيقها على البيانات العملية للامتزاز

$q_e(\text{exp})\text{mg/g}$	$q_e(\text{calac})\text{mg/g}$	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2
١١,٢٧٩	٣٩,٠٧١	٠,١٢٠٩	٠,٨٨٩٤

عند المقارنة بين قيم سعة الامتزاز العملية أو التجريبية مع القيم النظرية لها والتي تم توضيحها في الجدول رقم (١٠) تم ملاحظة ان هذه القيم غير متطابقة وغير قريبة من بعضها البعض وكذلك أن قيم معامل الارتباط (R^2) غير جيدة ، حيث يمكن تفسير هذه الحالة بالشكل التالي : وهو احتمالية حصول انطباق حركي بهذا النموذج في مرحلة معينة من عملية الامتزاز، وأن معادلة (Lagergren) المعادلة رقم (٣) لا يمكن أن تنطبق بشكل كبير مع القيم العملية للامتزاز لكون أن الأساس النظري الذي افترضته هذه المعادلة تنحرف عن القيم العملية ولأن أنتشار جزيئات الدواء عبر مسامات الفحم المنشط لا يمكن أن يكون فيها التركيز الابتدائي للدواء في علاقة خطية مع معدل سرعة الامتزاز على الرغم من ان العلاقة الخطية التي أعطتها تطبيق تلك المعادلة ونشير هنا الى أن هذه النتائج تمثل المرحلة الابتدائية لعملية الامتزاز وليس على جميع الفترات الزمنية لعملية الامتزاز لكون أن العملية سريعة في بدايتها وبصورة عامة يمكن التوصل الى استنتاج مفاده وهو أن تطبيق القيم العملية للامتزاز لا تتفق مع الاساس النظري لمعادلة (Lagergren) بصورة كاملة لنظام الامتزاز^(١).

٢- معادلة الرتبة الثانية الكاذبة Pseudo Second Order Equation

تم تطبيق نموذج المرتبة الثانية الكاذبة على البيانات العملية للامتزاز من خلال رسم العلاقة بين t/q_t مقابل الزمن t . كما يمكن استخدام ثابت معدل سرعة الأمتزاز k_2 لا يجاد قيمة السرعة الابتدائية للامتزاز (h) من الرتبة الثانية الكاذبة من خلال المعادلة رقم (٥)



الشكل (٧) تطبيق نموذج الرتبة الثانية الكاذبة على البيانات العملية لامتزاز دواء الباراسيتامول

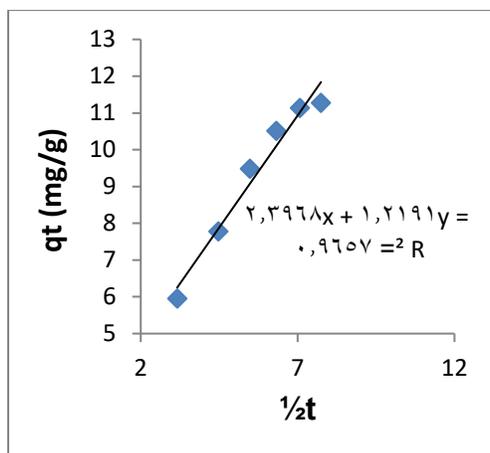
الجدول (١١) ثابت السرعة وسعة الأمتزاز العملية والنظرية للرتبة الثانية الكاذبة ومعامل الارتباط التي تم الحصول عليها من خلال تطبيقها على البيانات العملية للأمتزاز

$q_e(\text{exp})\text{mg/g}$	$q_e(\text{calc})\text{mg/g}$	k_2 $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	h $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	R^2
١١,٢٧٩	١٤,٢٢٤	٠,٠٠٤٧٣	٠,٦٠١	٠,٩٩٦٥

لقد اعطى تطبيق نموذج الرتبة الثانية الكاذبة علاقة خطية ممتازة والذي يشير على ذلك هو الحصول معامل ارتباط عالٍ كما موضح بالشكل رقم (٧) حيث تم تحقيق شرط تطابق هذا النموذج لحركية الأمتزاز على النتائج العملية للأمتزاز وذلك من خلال تقارب القيم العملية لسعة الأمتزاز عند حالة الاتزان $q_{e \text{ exp}}$ مع قيم $q_{e \text{ cal}}$ التي تم حسابها نظرياً من تقاطع الخط المستقيم للرسم البياني ولأجل ذلك يمكن القول بان النتائج العملية للأمتزاز تخضع لنموذج الرتبة الثانية الكاذبة ضمن المدة الزمنية المحددة لعملية الأمتزاز⁽³⁰⁾ وقد يكون من أسباب خضوع النتائج العملية للأمتزاز مع هذا النموذج هو وجود القوى المؤثرة التي حددت سرعة الأمتزاز مثل تركيز المادة الممتزة وطبيعة عملية الأمتزاز، بالإضافة الى المسار الذي تتخذه جزيئات المحلول الممتزة في عملية انتقالها من المحلول الى سطح المادة المازة وانتشارها خلال مساماته الداخلية. اما قيم (h) والذي يطلق عليه بمعدل سرعة الأمتزاز الابتدائية، فان النتائج المحسوبة له والمبينة بالجدول تشير على انه كلما كانت (كفاءة الأمتزاز) عالية للدواء فان سطح المادة المازة سوف يشغل جزيئات المادة الممتزة بشكل اسرع والذي يؤدي الى تباطؤ سرعة عملية الأمتزاز بصورة اكبر وهذا يتفق مع ما تم ملاحظته عند دراسة تاثير الزمن على كفاءة الأمتزاز⁽¹⁾.

٣- نموذج انتشار الدقائق الضمني Intra particle Diffusion Model

تم تطبيق نموذج انتشار الدقائق الضمني على البيانات العملية للأمتزاز من خلال تطبيق المعادلة رقم (٦) من خلال رسم العلاقة بين قيمة q_t مقابل الجذر التربيعي للزمن، وان قيمة C تعطي دليلاً على سمك الطبقة الخارجية لحدود المحلول وتأثيرها حيث ان القيمة العالية ل C تشير الى تأثير أكبر للطبقة^(٢١).



الشكل (٨) تطبيق نموذج الانتشار الجزئي الضمني على البيانات العملية لامتناز دواء الباراسيتامول الجدول (١٢): قيم ثابت الانتشار الجزئي الضمني ومعامل الارتباط المحصل عليها من تطبيقها على البيانات العملية لامتناز

C_i (mg/L)	K_{diff} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C (mg/g)	R^2
40	1.2191	2.3968	0.9657

ان ميكانيكية عملية الامتناز يمكن ان تحدث بثلاث خطوات هي اولاً: انتقال الجزيئة الممتزة من موقعها في المحلول الى سطح المادة المازة بعد تغلبها على كل القوى البينية التي تعيق حركتها في المذيب ثانياً: ارتباطها بالمواقع الفعالة الموجودة على السطح الماز وثالثاً: انتشارها خلال مسامات السطح الماز الداخلية. أن ميكانيكية الانتشار الجزئي الضمني سوف تكون الميكانيكية الوحيدة المسيرة لعملية الامتناز فقط عندما يعطي رسم العلاقة بين qt مقابل $1/2t$ خطاً مستقيماً يمر في نقطة الاصل وبما ان هذا الامر لا يحصل لهذا يستدل على ذلك بأن عملية الانتشار الجزئي الضمني تلعب دور مهم في عملية إزالة الدواء من محاليلها المائية بواسطة الفحم المنشط الا ان النتائج التجريبية تقترح بانها ليست الميكانيكية الوحيدة المتحكمة والمسيطرة على امتناز الدواء كما مبين في النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول رقم (١٢) ومن الشكل رقم (٨).

الاستنتاجات:

- من خلال تتبع نتائج هذه الدراسة يمكن الخروج بالاستنتاجات الآتية:
١- تم تحويل مخلفات الحصاد اليابسة لمحصول الشعير والتي تعد مصدراً من مصادر تلوث البيئة وتؤثر على جماليته الى مواد مفيدة وتدعم الجانب الاقتصادي في البلد فضلاً عن كونها يمكن ان تستخدم في مكافحة التلوث من خلال تحضير كاربون منشط منها.
- ٢- اثبت الكاربون المنشط المحضر في هذه الدراسة انه ذا كفاءة عالية في ازالة التلوث بالأدوية.

المصادر

- ١- الملا حسن, احمد محمود محمد, (٢٠٢٣), دراسة اتران وحركية وثرموداينميكية لامتزاز عدد من المبيدات على سطح الفحم المنشط المحضر والتجاري, رسالة ماجستير, كلية التربية للعلوم الصرفة, جامعة الموصل.
- ٢- محمد, نجلة عجيل, رجب, اسراء موفق, (٢٠١٧), دراسة بعض محددات التلوث في مياه الصرف الصحي لعدد من مستشفيات مدينة بغداد, مجلة كلية التربية- الجامعة المستنصرية- العدد الثاني.
- 3- Esmaeili A., Ghasemi S., Rustaiyen A., (2008), "Evaluation of Activated Carbon Prepared of Algae *Gacilaria* for the Biosorption of Cu(II) from Aqueous Solutions", *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*, 3(6): 810-813 .
<https://doi.org/10.5897/AJB08.0>
- 4- Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., and Dada O., (2012), "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubin in-Radush Kevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk", *IOSR Journal of Applied Chemistry*, Vol.3, pp.38-45.
- 5- Al-Abady Ra'ed T. Gh., Saleem N. H., Al-Hyali Emad A.S., (2021), "Kinetic and Equilibrium Studies of the Adsorption of Dichalcones on Activated Carbon", *Samarra J. Pure Appl. Sci.*; 3 (4): 41-55.
- 6- Awoyemi A., (2011), "Understanding the Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase onto Activated carbon", M.Sc. Thesis, University Toronto.
- 7- Rodrigues, A. E., & Silva, C. M. (2016). What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics?. **Chemical Engineering Journal**, 306: pp.1138-1142.
- 8- Patil S., Renukdas S., Patel N., (2011), "Removal of methylene blue, a basic dye from aqueous solutions by adsorption using teak tree (*Tectona grandis*) bark powder", *Int. J. Envi. Sci.*, Vol.1, No.5.
- ٩- محمد, ابراهيم يونس, (٢٠٢٢), دراسة حركية وثرموداينميكية لامتزاز عدد من الصبغات الغذائية الصناعية باستخدام مواد مازة متنوعة (الكاربون المنشط ونشارة الخشب), اطروحة دكتوراه, كلية التربية للعلوم الصرفة, جامعة الموصل.
- 10- Ho Y.S., McKay G., (2000), "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat", *Wat. Res.*, Vol.34, No.3, pp.735-742.
- 11- Tsibranska I., Hristova E., (2011), "Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones", *Bulgarian Chemical Communications*, Vol.43, No.3, pp.370-377.

12- Itodo A.U., Abdulrahman F.W., Hassan L.G., Maigandi S.A., and Itodo H.U., (2010), "Intra particle Diffusion and Intra particle Diffusivities of Herbicide on Derived Activated carbon", *Researcher*, 2(2), pp.74-86.

13- Bello O.S., Bello I.A., Adegoke K.A., (2013), "Adsorption of Dyes Using Different Types of Sand: A Review", *S.Afr.J.Chem.*, Vol.66, pp.117-129.

١٤- الجبوري، ذياب غانم حسين شبيب، (٢٠٢٣)، تحضير مواد مازة نانوية جديدة وتجربتها كسطوح مازة في عملية تنقية المياه من بعض المبيدات والعناصر الثقيلة، اطروحة دكتوراه، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل.

15- Inbaraj, B. S., Chien, J. T., Ho, G. H., Yang, J., & Chen, B. H. (2006). Equilibrium and kinetic studies on sorption of basic dyes by a natural biopolymer poly (γ -glutamic acid). *Biochemical Engineering Journal*, 31(3), pp.204-215. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.08.001>

16- Bulut, Y., Gözübenli, N., & Aydın, H. (2007). Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells. *Journal of hazardous materials*, 144(1-2), pp. 300-306. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.027>

17- Dima, A.A. (2008), "Adsorptive removal of reactive Azo dyes using industrial residue", M.Sc. Thesis , University of Addis Ababa .

18- Wu, C. H. (2007). Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes; equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of hazardous materials*, 144(1-2), 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.083>

19- Losso, J. N., Ng, C., Marshall, W.E., & Rao, R.M. (2002). Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. *Bioresource technology*, 85(2), 131-135. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00093-7)

20- Al-Hyali Emad A. S. and Al-Neemy Mohammad Th. H., 2018, Thermodynamic Study of The Adsorption of some Azo Dyes on Activated Carbon, *Diyala Journal of Chemistry*, Vol: 14 No:2, April, 201-218.

21- Emad A.S. Al-Hyali, Khalid A.O. AL-Memary, Homam T. S. AL-Sayd Toohi, Preparation of Activated Carbon From ((Asphalt:Polymer)) Mixtures and Improving its Adsorption Properties by Thermal Fusion Carbonization and Microwave Technique, *Journal of Education and Science*, Vol. 29, No.1, 2020, pp.233-241.

22- Awala, H. A., & El Jamal, M. M. (2011). Equilibrium and kinetics study of adsorption of some dyes onto feldspar. **Journal of the University of Chemical Technology & Metallurgy**, 46(1).

٢٣- الطائي، سيماء ابراهيم خليل، (٢٠١٧)، تحضير أنواع جديدة من الكاربون المنشط واختبار كفاءتها من خلال امتزاز بعض الأصباغ عليها، دراسة ترمودايناميكية وحركية، أطروحة دكتوراه، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل.

24- Awala H.A., EL-Jamal M.M., (2011). "Equilibrium and kinetics study of adsorption of some Dyes onto feldspar", J. Uni.Chem. Technology & Metallurgy, 46, 1, 45-52.

25- AL-Sayd Toohi, H.T. (2019). Thermodynamic and kinetic study of the adsorption of Azo dyes derived from (4-aminoantipararine) on activated carbon prepared from mixtures of (asphalt polymer) and development of the rheological properties of these mixtures. Ph.D. thesis, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul / Iraq.

26- Baral, S. S. (2007). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using various adsorbents (Doctoral dissertation).

27- Al-Taey, S.I. (2017), "preparation of new types of activated carbon and testing their efficiency by the adsorption of some dyes, Thermodynamic and Kinetic studies", Ph.D. Thesis, University of Mosul.

28- Mohamed , H . F. Preparation of Nano scale Adsorbent Material From pomegranate peels and ceratonia Mixture and used it to Adsorb Number of Drugs from their Water Solutions . Master Thesis .University of Samarra . 2017 .

٢٩- الدبوني، صفوان عبدالستار محمد علي، (٢٠١٨) ، " دراسة ترمودايناميكية وحركية لامتزاز عدد من اصباغ الازو على أنواع مختلفة من الاطيان المنشطة حراريا " ، أطروحة دكتوراه ، كلية التربية للعلوم الصرفة ، جامعة الموصل .

30-Chinoune, K., Bentaleb, K., Boubarka, Z., Nadim, A., & Maschke, U. (2016). Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. Applied Clay Science, 123:pp. 64-75. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.006>