



## Preparing activated carbon from barley harvest waste and using it to purify water from paracetamol, a kinetic and thermodynamic study.

Ahmed M.Mohamed

A.Y. Hashim

Mohammad A. Ail

Article Information

Abstract

### 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](mailto:ahmed.mahmood2020.mosl.bo@gmail.com)

(2) [ammar.21esp19@student.uomosul.edu.iq](mailto:ammar.21esp19@student.uomosul.edu.iq)

(3) [mahameedameen.21esp22@student.uomosul.edu.iq](mailto:mahameedameen.21esp22@student.uomosul.edu.iq)

This research included the preparation of a new type of activated carbon using barley harvest waste. It was found that this type of prepared carbon is of the nano type, whose particle size is less than (100nm), as its particle sizes ranged (35.92, 52.96nm). This type was used. of carbon in removing the drug (Paracetamol) from its aqueous solutions. This research included the application of Freundlich and Langmuir isotherms. The Langmuir model was more applicable to the practical data of the studied system. This is indicated by the results of the high ( $R^2$ ) values. The thermodynamic study of adsorption in the system under study also showed that it is a process Spontaneously through negative  $\Delta G^\circ$  values and leads to greater uniformity after the adsorption process (negative  $\Delta S^\circ$  values). In addition, the force that controls the bond between the drug and the carbon surface are forces of a physical nature, and the adsorption here is a heat-emitting process. The research also included the application of three models. Kinetics: pseudo-first order, pseudo-second order, and implicit molecular 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 that dominates 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:

لقد تضمن هذا البحث تحضير نوع جديد من الكاربون المنشط باستخدام مخلفات الحصاد بمحصول الشعير وقد وجد ان هذا النوع من الكاربون المحضر من النوع النانو الذي يكون حجم دقائقه اقل من (100nm) حيث تراوحت حجوم جزيئاته (52.96nm , 35.92) وقد تم استخدام هذا النوع من الكاربون في ازالة دواء (Paracetamol) من محاليله المائية وقد تضمن هذا البحث تطبيق ايزوثيرمي فرنديك ولانكمير وكان نموذج لانكمير اكثر انطباقا على البيانات العملية للنظام المدروس، تشير الى ذلك نتائج قيم ( $R^2$ ) العالية كما اظهرت الدراسة الثرموداينميكية للامتزاز في النظام قيد الدراسة بانه عملية تلقائية من خلال قيم ( $\Delta G^\circ$  السالبة) ويؤدي الى انتظام اكبر بعد عملية الامتزاز ( $\Delta S^\circ$  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 واظهرت النتائج ان نظام الامتزاز 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 (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 استعمالاته المنزلية الأخرى، وتعد مسألة تزويد المدن بالمياه الصالحة للشرب وكذلك تجهيز الصناعات المختلفة بالمياه الصالحة للاستعمال من المشكلات والمعوقات في وقتنا الحاضر، ويمكن ان تتعرض مياه الأنهار والبحيرات والمياه الجوفية للتلوث وذلك عن طريق ما يتم تسريبه إليها من مواد كيميائية ناتجة من مخلفات المواد الكيماوية<sup>(1)</sup>. وتعد 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 التداخلات 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<sup>(2)</sup>. بحيث أصبح إيجاد الحلول لها ومعالجتها أمراً ضرورياً وبدأ الباحثون في هذا المجال في تطوير مواد مازة رخيصة

الثلث لمحاربة التلوث بأشكاله المختلفة ويمكن التخلص من الماء الملوثة (الدواء) والمادة المازة من خلال إعادة تنشيط الماء المازة مرة أخرى بحيث يمكن استخدام المادة المازة مرة ثانية وبهذه الطريقة يعد الامتزاز من أبسط الطرائق لمعالجة التلوث.

## - أيزوثيرمات الامتزاز Adsorption Isotherms

### 1- أيزوثيرم فرندلخ Freundlich Isotherm

تعتبر معادلة فرندلخ 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، وأن قوة العلاقة الخطية بالإمكان التعبير عنها من خلال قيمة معامل الارتباط ( $R^2$ ) حيث ان هذه القيمة تستخدم في تقييم مدى إمكانية تمثيل البيانات التجريبية للامتزاز من خلال هذا الأيزوثيرم. ويمكن التعبير عن النموذج الخطي بالمعادلة رقم (1) :

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

حيث ان  $K_f$ ،  $n$  يمثلان ثوابت أيزوثيرم فرندلخ 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 خطاً مستقيماً ميله يساوي ( $1/n$ ) والذي يمثل مقياساً لشدة الامتزاز ومقطع مقداره يساوي  $\log K_f$  والذي يكون دالة لسعة الامتزاز ، حيث ان مقدار القيمة  $n$  يشير الى الأفضلية 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 فأن هذا الامتزاز ضعيف وغير مفضل أما عندما تكون  $n=1$  فأن هذا الامتزاز يكون خطياً حيث عندما  $n < 1$  يكون الامتزاز كيميائي اما عندما  $n > 1$  يكون امتزاز فيزيائي (4,3).

### 2- أيزوثيرم لانكماير Langmuir Isotherm

ان هذا النموذج يفترض على ان الجزيئات تمتز 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 فأن طبقة واحدة من الجزيئات الممتزة تتشكل على السطح الماز وبحسب هذا النموذج فأن ظاهرة الأمتزاز تكون سريعة في البداية ومن ثم تصل الى حالة الأتزان بعد تساوي معدل السرعة النسبي لارتباط الجزيئات على سطح المادة المازة ومعدل رجوعها الى المحلول (6,5). وبحسب هذا النموذج فأن كمية المادة الممتزة تتناسب مع الجزء المعرض

لظاهرة الأمتزاز ، 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<sub>max</sub> ) فتتمثل اقصى لسعة نظرية للأمتزاز المادة المازة ( ملغرام من المادة الممتزة لكل غرام من المادة المازة)، أما قيم C<sub>e</sub> و q<sub>e</sub> فهما التركيز المتبقي وسعة الامتزاز عند الاتزان على التوالي.

### -الدراسة الحركية Kinetic Study

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

#### 1- معادلة الرتبة الاولى الكاذبة Pseudo First Order Equation

ان اول وصف للبيانات الحركية للأمتزاز كان من قبل Lagergren وكان ذلك من خلال معادلة المرتبة الاولى الكاذبة والتي تعتبر اول معادلة تستعمل لوصف معدل السرعة للأمتزاز وذلك بالاعتماد على سعته وبعد ذلك استخدمها العديد من الباحثين<sup>(8,7)</sup>. ويمكن التعبير عن معادلة المرتبة الاولى الكاذبة بالمعادلة رقم (3) :

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

ولأجل انطباق هذا النموذج على البيانات العملية للأمتزاز 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.

#### 2- معادلة الرتبة الثانية الكاذبة Pseudo Second Order Equation

يستخدم هذا النموذج ايضاً 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 للأمتزاز، وذلك يتفق مع ميكانيكية امتزاز تتضمن فيها الخطوة المحددة لمعدل السرعة والتي قد تتضمن قوى تكافئية من خلال المشاركة او التبادل بالإلكترونات بين المحلول والمادة المازة، حيث يمكن التعبير عن معادلة المرتبة الثانية الكاذبة بالمعادلة رقم (4)

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

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 <sup>(10,9)</sup>. كما يمكن استخدام ثابت معدل سرعة الامتزاز  $k_2$  لايجاد قيمة السرعة الابتدائية للامتزاز ( $h$ ) من الرتبة الثانية الكاذبة من خلال المعادلة رقم (5)

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

### 3- نموذج انتشار الدقائق الضمني Intra-particle Diffusion Model

ان معدل السرعة الكلي للامتزاز سوف 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 الامتزاز على المواقع الفعالة يفترض ان يكون سريعاً، وأن من الامور الهامة التي يجب ايجادها وتحديدها هو جهد معدل السرعة المحدد لميكانيكية الامتزاز وطبقاً ل Morris-Weber فانه اذا كان الانتشار الجزيئي الضمني <sup>(11)</sup> هو العامل المسيطر على معدل سرعة التفاعل فان عملية ازاله المواد الممتزة تتغير مع الجذر التربيعي للزمن، وبالنتيجة فانه من الممكن حساب معدل سرعة الامتزاز وذلك من خلال حساب سعة الامتزاز للمادة المازة كدالة للجذر التربيعي للزمن، حيث ان نموذج الانتشار الجزيئي الضمني يمكن تمثيله بالمعادلة رقم (6) <sup>(13,12,11)</sup>

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

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

الجزء العملي : تضمن الجزء العملي الآتي:

#### - الأجهزة المستخدمة Instruments Used

1- مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية : هذا الجهاز ثنائي المسار ذو منشأ ياباني (Shimadzu موديل UV-1800)

2- ميزان إلكتروني حساس : من نوع CR-200 ذو اربع مراتب عشرية بعد الفارزة

3- فرن التجفيف : استخدم هذا الفرن لأغراض التجفيف والكربنة.

4- جهاز قياس الدالة الحامضية : صنع من شركة Jenway موديل 3510

5- الهزاز ذو الحمام المائي : وهو من نوع Typ. Bs-11 من شركة Jwrio tech ذو منشأ كوري

6- جهاز الطرد المركزي Centerifuge : استخدم لعزل النماذج (فصل الراسب عن المحلول) وهو ذو منشأ

الماني من نوع Hermle Z200A مجهز من قبل شركة HERME LABORTECHNIK

7- جهاز المسح الالكتروني SEM: من طراز MIRA3LMU وقد اجريت القياسات في جامعة تبريز في ايران.

### - المواد الكيميائية Chemical materials

1- حامض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid

2- إيثانول Ethanol

3- هيدروكسيد البوتاسيوم Potassium Hydroxide

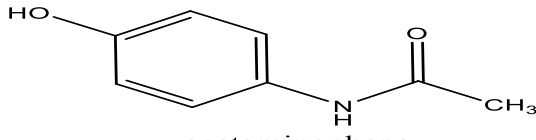
4- ماء مقطر Distilled water

5- 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 105-110 م° لمدة 24 ساعة، ومن ثم إجراء عملية الكربنة الأولية عن طريق تسخين هذه المخلفات عند درجة حرارة (350C°) لمدة ثلاث ساعات باستعمال وعاء من الفولاذ المقاوم للصدأ، ثم بعد ذلك يتم تبريد الفحم إلى درجة حرارة الغرفة، ولغرض إجراء الكربنة النهائية سخن مسحوق الفحم باستخدام فرن الحرق بعد مزجه مع (KOH) بنسبة: (1: 2.5) وزن (KOH : فحم) إلى درجة (550C°) لمدة ساعتين. ثم برد المزيج وغسل بالماء المقطر عدة مرات إلى أن اصبح (pH) ماء الغسل = (7) ثم يتم معاملته بمحلول (10%) حامض الهيدروكلوريك وصعد حرارياً لمدة ساعتين. ثم يبرد إلى درجة حرارة المختبر ويتم غسله إلى أن وصلت الدالة الحامضية لمياه الغسل = (7). ومن ثم تم تجفيف الفحم المحضر المنشط جيداً ثم تم سحقه ميكانيكياً واستعملت المناخل الجزيئية لعزله وحفظه بعبوات محكمة الغلق للدراسة اللاحقة.

## -المادة الممتزة ( Paracetamol ) :

الجدول (1) يوضح الدواء المستخدم وبعض خواصه

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

## تقدير كمية المادة الممتزة Determination Of Adsorbate

ان كل من كفاءة وسعة الامتزاز تستخدم 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 في المنطقة (uv) التي تقع في المدى اقل (300nm) وبهذه تم حساب كمية المادة الممتزة من خلال الفرق بين التركيز الابتدائي والتركيز المتبقي في المحلول وقد اعتمد منحني المعايرة لإيجاد هذه التراكيز تم ايجاد كل من المادة الممتزة وكفاءة الامتزاز وسعة الامتزاز من خلال استخدام المعادلات رقم (8,9)

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

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

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

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

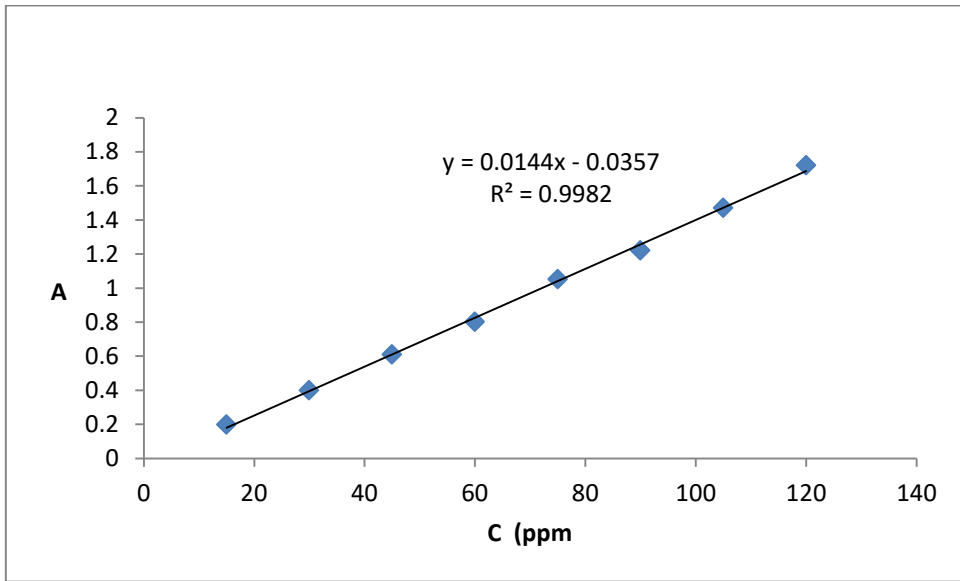
## استخدام طريقة الدفعة الواحدة

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 الآخر 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 الكربون المنشط التجاري والكربون المنشط المحضر حيث رجت رجاً مستمراً وبأوقات زمنية معينة وبمعدل رج (100 دورة/ دقيقة) باستخدام جهاز الهزاز ذو الحمام المائي بعد ضبط درجة الحرارة.

## تحديد الطول الموجي الأعظم ومنحني المعايرة

جرى تعيين أعظم طول موجي ( $\lambda_{max}$ ) عند أعلى امتصاص للمحلول الذي تم تحضيره من الدواء قيد الدراسة 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. ومن ثم تحضير محلول للدواء وبتراكيز مختلفة ومن ثم قياس امتصاص المحلول عند تلك التراكيز وبعدها يتم رسم العلاقة بين شدة الامتصاص والتراكيز والذي يجب أن ينطبق عليها قانون بير - لا مبرت. لقد وجد ان قيمة ( $\lambda_{max}$ ) لهذا الدواء هي (270nm)

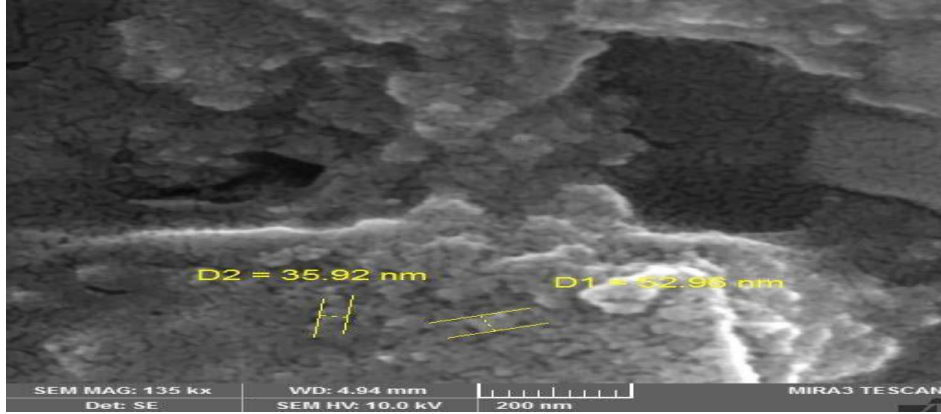


شكل (1) منحني المعايرة لدواء Paracetamol

## 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 (2).



شكل (2): 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)

### 1- تأثير كمية المادة المازة The effect of adsorbent weight

النتائج التي تم الحصول عند دراسة تأثير كمية المادة المازة موضحة بالجدول رقم (2)

الجدول (2) تأثير كمية المادة المازة على كفاءة وسعة الامتزاز عند زمن 60 دقيقة ودرجة حرارة 25 مئوية وسرعة رج 100 دورة \ دقيقة وحجم محلول الدواء 25 مللتر

$C_i$ mg/L	كمية المادة المازة (gm)	$C_e$ mg/L	% للامتزاز	$q_e$ mg/g
60 ppm	0.01	37.673	37.211	55.817
	0.02	30.575	49.041	36.781
	0.04	21.711	63.815	23.930
	0.06	8.988	85.02	21.255
	0.08	0	100	18.75

نلاحظ من الجدول أعلاه أن زيادة كمية المادة المازة تعمل على زيادة نسبة الأمتزاز 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).

## 2- تأثير التركيز الابتدائي **The effect of Initial concentration**

النتائج التي تم الحصول عليها عند دراسة تأثير التركيز الابتدائي موضحة بالجدول رقم (3)

الجدول (3): تأثير التركيز على كفاءة وسعة الامتزاز عند زمن 60 دقيقة وكمية المادة المازة 0.06 g ودرجة حرارة 25 مئوية وسرعة رج 100 دورة ادقيقة وحجم محلول الدواء 25 ملتر .

$C_i$ mg/L	$C_e$ mg/L	% للامتزاز	mg/g $q_e$
15	0	100	6.25
30	0	100	12.5
45	3.644	91.902	17.231
60	8.988	85.02	21.255
75	15.190	79.746	24.920
90	26.020	71.088	26.658
105	43.394	58.672	25.669

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 .

## 3- تأثير الزمن التماس **Effect of contact time**

النتائج التي تم الحصول عليها عند دراسة تأثير الزمن موضحة بالجدول رقم (4)

الجدول (4) تأثير زمن التماس على كفاءة وسعة الامتزاز عند درجة حرارة 25° وكمية الفحم المحضر (0.06gm) وتركيز ابتدائي 60ppm وسرعة رج 100دورة/دقيقة وحجم محلول الدواء 25 مللتر

t. (min)	C <sub>e</sub> (mg/L)	%	q <sub>t</sub> (mg/g)
10	28.791	52.014	13.003
20	17.410	70.982	17.745
30	12.206	79.656	19.914
40	9.112	84.813	21.203
50	8.988	85.02	21.255
60	8.988	85.02	21.255

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 تقريباً<sup>(17)</sup>. 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 ( 50 - 60) 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 عالياً، 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.

#### 4-تأثير درجة الحرارة Effect Of Temperature

النتائج التي تم الحصول عليها عند دراسة تأثير درجة الحرارة موضحة بالجدول رقم (5)

الجدول(5) تأثير درجة الحرارة على كفاءة وسعة الامتزاز باستخدام كمية المادة المازة 0.06g وتركيز ابتدائي 60ppm وزمن 50 دقيقة وسرعة رج 100 دورة/دقيقة وحجم محلول الدواء 25 مللتر

Temp. °C	C <sub>e</sub> (mg/L)	%	q <sub>e</sub> (mg/gm)
15	8.577	85.962	21.490
25	8.988	85.02	21.255
35	9.747	83.754	20.938
45	11.987	80.021	20.005
55	14.331	76.114	19.028
65	17.508	70.819	17.704

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) <sup>(18)</sup> وذلك نتيجة تكسر القوى الرابطة بين المادة الممتزة والسطح الماز، وهذا يدل على ان عملية الامتزاز هي باعثة للحرارة (Exothermic) <sup>(19)</sup>. مما يشير على الطبيعة الفيزيائية للامتزاز في النظام المدروس وان هذا الكلام ينطبق تماما على قاعدة ليه شاتليه <sup>(17)</sup>. وان هذا تم اثباته في الدراسة الترموديناميكية والتي سوف يتم تناولها في الفقرات اللاحقة.

### حساب الدوال الترموديناميكية

تعد الدوال الترموديناميكية من المتغيرات الهامة التي تعطي تفسير مميز عند دراسة عملية الامتزاز، فأنها 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 الامتزاز والتي لها دور كبير في تحديد كفاءته . حيث يمكن ايجاد حرارة الامتزاز من معادلة فان هوف (Van 't Hoff Equation) التي تمثل العلاقة بين درجة الحرارة وثابت التوازن:

$$K=K_0e^{-\Delta H/RT} \dots\dots\dots(10)$$

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

ومن اخذ  $\ln$  للطرفين نحصل على الشكل التالي :

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

ويمكن ايجاد قيمة  $\Delta H$  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

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

ومن الممكن ايجاد قيمة  $\Delta H$  ومن ثم ايجاد الدوال الترموديناميكية الاخرى ( $\Delta G^\circ$  ،  $\Delta S^\circ$ ) من خلال المعادلات التالية :

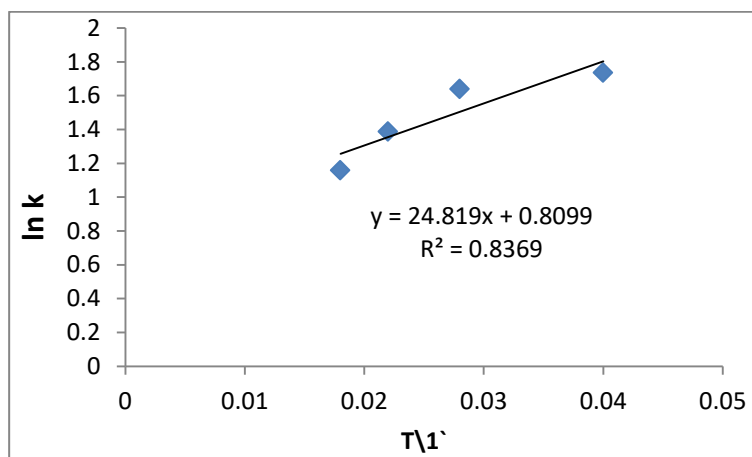
$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \dots\dots\dots(13)$$

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

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

ان قيمة ( $\Delta G^{\circ}$ ) تمل التغيير في الطاقة الحرة القياسية في اي مرحلة من مراحل الأمتزاز ، في حين تمثل ( $\Delta G$ ) القيمة صفر والطاقة الحرة عند ثبوت عملية الاتزان ولهذا تم ايجاد قيمة ( $\Delta S^{\circ}$ ) والتي تمثل حالة النظام في اي مرحلة من مراحل الامتزاز (22، 23).

اما الشكل الذي تمثل العلاقة الخطية الناتجة من رسم  $\ln K$  مقابل  $1/T$  من خلال تطبيق معادلة فاننت هوف (معادلة (11))



الشكل (3) العلاقة بين  $\ln K$  مقابل  $1/T$  لحساب الدوال الترموداينميكية لامتزاز الدواء

الجدول (6) ثوابت الأتزان والدوال الترموداينميكية عند الأتزان

Temp K°	K	$\Delta G^{\circ}$ KJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta H$ KJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^{\circ}$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
288	5.995	-4.288	-0.206	14.174
298	5.675	-4.301		13.741
308	5.155	-4.199		12.964
318	4.005	-3.668		10.886
328	3.186	-3.159		9.003
338	2.427	-2.491		6.760

من خلال الرسم المبين في الشكل رقم (3) نجد ان البيانات العملية للنظام المدروس عند الاتزان تخضع لمعادلة فاننت 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 وأدرجها بالجدول رقم (6) اذ يلاحظ تغييرها بالشكل التالي:

1- 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 تكسيروها ومن ثم عودة الجزيئات الممتزة الى المحلول ويؤيد هذا الكلام بشكل جازم قيمة  $(\Delta H)$  (-0.206)

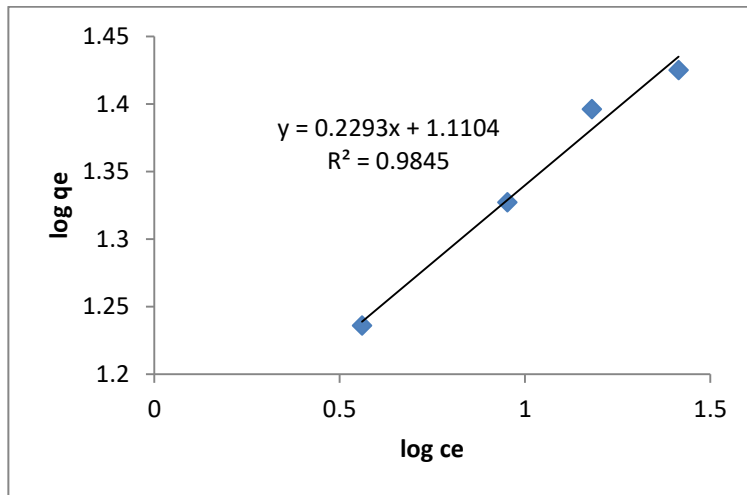
2-ان قيمة التغير في الأنتالبي  $\Delta H$  والتي تم حسابها كانت ذات إشارة سالبة والذي يدل على ان عملية الامتزاز هي باعثة للحرارة، بينما تشير قيمها على ان القوى المسؤولة عن عملية الامتزاز هي قوى فاندر فالز اذ ان قيمتها التي تم الحصول عليها اقل من  $(40\text{KJ.mol}^{-1})$  وهو ضمن مدى طاقة الاواصر الفيزيائية<sup>(24)</sup>

3-ان قيم  $\Delta S^\circ$  الموجبة تعطي إشارة على حالة اللانتظام في النظام المدروس اما قيمة الطاقة الحرة  $\Delta G^\circ$  حيث تشير قيمها الى التناقص في تلقائية الامتزاز مع الزيادة في درجة الحرارة .

### أيزوثيرمات الأمتزاز Adsorption Isotherms

#### 1- أيزوثيرم فرندلخ Freundlich Isotherm

عند تطبيق المعادلة رقم (1) 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 فرندلخ  $(K_F, n)$  حيث من الميل  $(n)$  ومن المقطع  $(K_F)$  للخط المستقيم على الترتيب وكما موضح بالشكل رقم (4):



الشكل (4): تطبيق ايزوثيرم فرندلخ على البيانات العملية لامتزاز الدواء

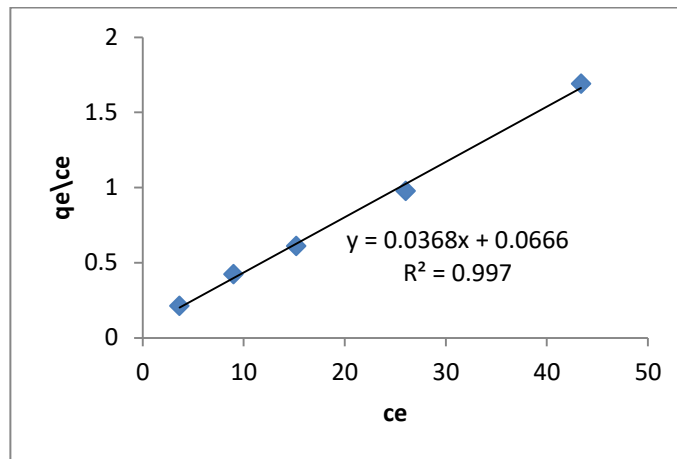
الجدول (7): قيم ثوابت فرندلخ ( $K_F, n$ ) ومعامل الارتباط التي تم الحصول عليها من خلال تطبيقها على البيانات العملية للامتزاز

n	$K_F$	$R^2$
4.361	12.897	0.9845

تشير النتائج المدرجة في الجدول رقم (7) على ان معادلة أيزوثيرم فرندلخ تنطبق 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 (1-10) على ان نظام الامتزاز من النوع المفضل (تحكمه قوى فيزيائية) (25، 26)، وهذا يتفق ما بينته قيم  $\Delta H$  اما قيم  $K_F$  فهي لها علاقة بسعة الامتزاز والتي تشير قيمه العالية الى كفاءة الامتزاز (27).

### 2-1- أيزوثيرم لانكماير Langmuir Isotherm

عند تطبيق المعادلة رقم (2) 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 (5).



الشكل (5) تطبيق أيزوثيرم لانكماير على البيانات العملية لامتزاز الدواء

الجدول (8) 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)	$R^2$
27.173	0.552	0.997

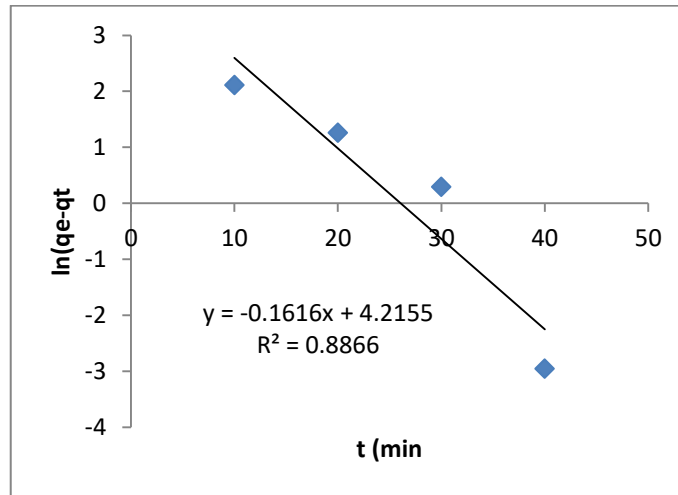
يبين الشكل رقم (5) الحصول على علاقات خطية ممتازة من خلال قيم معامل الارتباط العالية (0.997)، وبذلك يمكن التوصل إلى إستنتاج على أن النتائج العملية للامتزاز للانظمة قيد الدراسة أظهرت تطابقاً مع هذا الأيزوثيرم في وصف عملية الامتزاز اكبر من انطباقها على ايزوثيرم فرندلخ.

ان قيمة ثابت لانكماير ( b ) الذي يمثل قوة الترابط بين جزيئات المادة الممتزة بالسطح الماز وهي قليلة وهذا يعني ان القوة الرابطة ضعيفة والذي يدل على ان الامتزاز فيزيائي وهذا يدعم قيمة ( $\Delta H$ ) المحصل عليها من الدراسة الترموداينميكية (28). 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 (29).

### -الدراسة الحركية Kinetic Study

#### 1- معادلة الرتبة الاولى الكاذبة Pseudo First Order Equation

تم تطبيق نموذج معادلة الرتبة الاولى الكاذبة المعادلة رقم (3) وذلك من خلال رسم العلاقة بين  $\ln(q_e - q_t)$  مقابل الزمن بالدقيقة للحصول على العلاقة الخطية مقدار ميله ( $-k_1$ ) ، ومقطعة ( $\ln q_e$ ) ويمكن من خلالها إيجاد قيم ( $k_1$  و  $q_e$ ). الشكل والنتائج التي تم الحصول عليها مبينة بالشكل رقم (6) ومدرجة في الجدول رقم (9).



الشكل (6): تطبيق نموذج الرتبة الاولى الكاذبة على البيانات العملية لامتزاز الدواء

الجدول (9): قيم ثوابت السرعة وسعة الامتزاز العملية والنظرية للرتبة الاولى الكاذبة ومعامل الارتباط التي

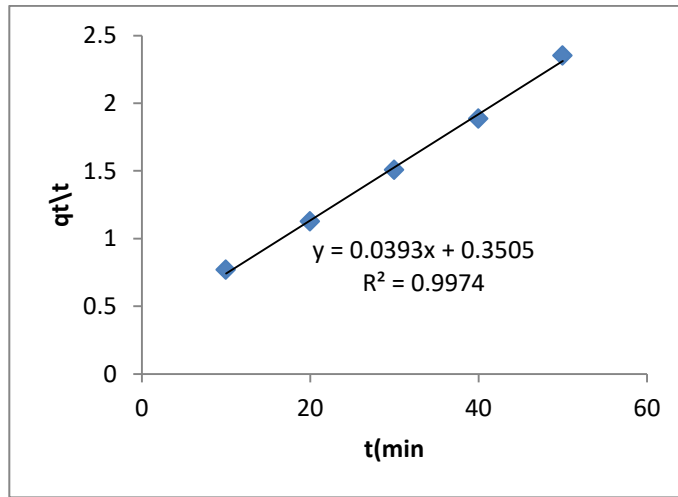
تم الحصول عليها من خلال تطبيقها على البيانات العملية للامتزاز

$q_e(\text{exp})\text{mg/g}$	$q_e(\text{calac})\text{mg/g}$	$k_1(\text{min}^{-1})$	$R^2$
11.279	67.728	0.1616	0.8866

عند المقارنة بين قيم سعة الامتزاز العملية أو التجريبية مع القيم النظرية لها والتي تم توضيحها في الجدول رقم (9)، حيث 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(3) 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<sup>(1)</sup>.

## 2- معادلة الرتبة الثانية الكاذبة Pseudo Second Order Equation

عند 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 الامتزاز  $k_2$  لا يجاد قيمة السرعة الابتدائية للامتزاز ( $h$ ) من الرتبة الثانية الكاذبة من خلال المعادلة رقم (5)



الشكل (7) تطبيق نموذج الرتبة الثانية الكاذبة على البيانات العملية لامتزاز الدواء

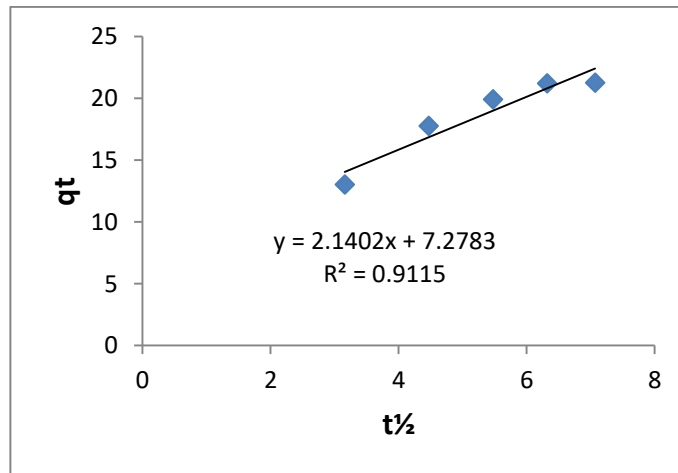
الجدول (10) ثابت السرعة وسعة الأمتزاز العملية والنظرية للرتبة الثانية الكاذبة ومعامل الارتباط التي تم الحصول عليها من خلال تطبيقها على البيانات العملية للامتزاز

$q_e(\text{exp})\text{mg/g}$	$q_e(\text{calc})\text{mg/g}$	$k_2$ $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$h$ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$R^2$
21.255	25.445	0.004406	1.990	0.9974

لقد اعطى تطبيق نموذج الرتبة الثانية الكاذبة علاقة خطية ممتازة والذي يشير على ذلك هو الحصول معامل ارتباط عالٍ كما موضح بالشكل رقم (7) حيث تم تحقيق شرط تطابق هذا النموذج لحركية الامتزاز على النتائج العملية للامتزاز وذلك من خلال تقارب القيم العملية لسعة الامتزاز 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 للامتزاز تخضع لنموذج الرتبة الثانية الكاذبة ضمن المدة الزمنية المحددة لعملية الامتزاز<sup>(30)</sup> وقد يكون من أسباب خضوع النتائج العملية للامتزاز مع هذا النموذج هو وجود القوى المؤثرة التي حددت سرعة الامتزاز مثل تركيز المادة الممتزة وطبيعة عملية الامتزاز، 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 الامتزاز 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<sup>(1)</sup>.

### 3- نموذج انتشار الدقائق الضمني Intra particle Diffusion Model

يتم تطبيق نموذج انتشار الدقائق الضمني على البيانات العملية للأمتزاز من خلال تطبيق المعادلة رقم (6) 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 اكبر لهذه الطبقة<sup>(21)</sup>.



الشكل (8) تطبيق نموذج الأنتشار الجزيئي الضمني على البيانات العملية لامتزاز الدواء

الجدول(11): قيم ثوابت الانتشار الجزئي الضمني ومعامل الارتباط المحصل عليها من تطبيقها على البيانات العملية للامتزاز

$C_i(\text{mg/L})$	$K_{\text{diff}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	$C(\text{mg/g})$	$R^2$
60	2.1402	7.2783	0.9115

ان ميكانيكية عملية الامتزاز يمكن ان تحدث بثلاث خطوات هي اولا: انتقال الجزيئة الممتزة من موقعها في المحلول الى سطح المادة المازة بعد تغلبها على كل القوى البينية التي تعيق حركتها في المذيب ثم ارتباطها بالمواقع الفعالة الموجودة على السطح الماز واخيرا انتشارها خلال مسامات السطح الماز الداخلية.

أن ميكانيكية الانتشار الجزئي الضمني سوف تكون الميكانيكية الوحيدة المسيرة لعملية الامتزاز فقط عندما يعطي رسم العلاقة بين  $qt$  مقابل  $1/2t$  خطا مستقيما يمر في نقطة الاصل وبما ان هذا الامر لا يحصل لهذا يستدل على ذلك بأن عملية الانتشار الجزئي الضمني تغلب دور مهم في عملية إزالة الدواء من محاليلها المائية بواسطة الفحم المنشط الا ان النتائج التجريبية تقترح بانها ليست الميكانيكية الوحيدة المتحكمة والمسيطر على امتزاز الدواء كما مبين في النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول رقم (11) ومن الشكل رقم (8).

#### الاستنتاجات:

من خلال تتبع نتائج هذه الدراسة يمكن الخروج بالاستنتاجات الآتية:

- 1- تم تحويل مخلفات الحصاد اليابسة لمحصول الشعير والتي تعد مصدرا من مصادر تلوث البيئة وتؤثر على جماليتها الى مواد مفيدة وتدعم الجانب الاقتصادي في البلاد فضلا عن كونها يمكن ان تستخدم في مكافحة التلوث من خلال تحضير كاربون منشط منها.
- 2- اثبت الكاربون المنشط المحضر في هذه الدراسة انه ذا كفاءة عالية في ازالة التلوث بالادوية .

### المصادر

- 1- الملاحسن، احمد محمود محمد،(2023)، دراسة ائزان وحركية وثرموداينميكية لامتزاز عدد من المبيدات على سطح الفحم المنشط المحضر والتجاري، رسالة ماجستير، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل.
- 2- محمد، نجلة عجيل، رجب، اسراء موفق،(2017)، 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 Zn<sup>2+</sup> 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, abasic dye from aqueous solutions by adsorption using teak tree(*Tectona grandis*) bark powder”,*Int.J.Envi.Sci.*,Vol.1,No.5.
- 9- محمد، ابراهيم يونس،(2022)،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.

- 14- الجبوري، ذياب غانم حسين شبيب،(2023)،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 ( $\gamma$ -glutamic acid). *Biochemical Engineering Journal*, 31(3), pp.204-215. [https://doi.org/ 10.1016/ j.bej.2006.08.001](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).
- 23- الطائي، سيماء ابراهيم خليل،(2017)، تحضير أنواع جديدة من الكربون المنشط واختبار كفاءتها من خلال امتزاز بعض الأصباغ عليها، دراسة ثرمودايناميكية وحركية، اطروحة 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-aminoantiparerine) 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 .

29- الدبوني، صفوان عبدالستار محمد علي، (2018)، " دراسة ثرمودانيميكية 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., Bouberka, 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>