جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة

دراسة حركية وثرموداينميكية لامتزاز عدد من الصبغات الغذائية الصناعية باستخدام مواد مازة متنوعة

(الكاربون المنشط ونشارة الخشب)

ابراهيم يونس محمد

اطروحة دكتوراه

الكيمياء

باشراف

الاستاذ

الدكتور خليل ابراهيم عبدالله النعيمي

١٤٤٣ هـ

٢٠٢٢ م

الخلاصة

تضمت الاطروحة دراسة امتزاز بعض صبغات الملونات الغذائية الصناعية:
(E110 , E122 , E102 , E133 , E124 , E123 , E127)
المستخدمة بصورة واسعة كملونات في تصنيع الاغذية والعصائر والمشروبات وفي صناعة الادوية باستخدام الكاربون المنشط التجاري التجاري ونشارة الخشب المعالجة كيميائيا المعالجة كيميائياً كسطوح مازة . تميزت الصبغات المدروسة بانها مواد كيميائية معقدة ذات اوزان جزيئية عالية تحتوي على مجاميع فعالة مختلفة . تناولت الاطروحة دراسة الظروف المثلى لعملية الامتزاز تلك الصبغات من محاليلها المائية من خلال العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز باستخدام طريقة الوجبة الواحدة المتمثلة بـ (التركيز الابتدائي وكمية المادة المازة ودرجة الحرارة والدالة الحامضية واخيراً زمن التماس).

استخدمت الطريقة التحليلية الطيفية (مطيافية فوق البنفسجية – الاشعة المرئية) لعمل منحني المعايرة القياسية لكل صبغة غذائية ومن ثم تم حساب التركيز المتبقي من الصبغة ، ولأجل حساب الدوال الثرموداينميكية لعملية الامتزاز درست هذه العملية عند درجات حرارية مختلفة على سطحي الكاربون المنشط التجاري التجاري ونشارة الخشب المعالجة كيميائيا المعالجة كيميائيا . حسبت قيم (ΔH) من معادلة (فانت هوف) باستخدام قيم ثابت الاتزان عند مدى حراري (298,303,308,313, 318k) ، اذ كانت تلك القيم موجبة للصبغات الغذائية الصناعية كافة تباينت في قيمتها ، واشارت الى ان عملية امتزاز الصبغات الغذائية الصناعية ماصة للحرارة لم تتجاوز(40KJ/mole) باستثناء صبغة (E127) (52.437-63.6121KJ/mole) و صبغة (E122) (19.727-96.727KJ/mole) مما يدل على ان الامتزاز عملية فيزيائية في طبيعتها .

كما اشارت قيم (ΔG) السالبة والقليلة على ان عملية الامتزاز تلقائية والقيم الموجبة الى اللاتلقائية وتتحول الى تلقائية بارتفاع درجة الحرارة .

ان قيم كلاً من (ΔS , $\Delta \mathring{S}$) كانت موجبة وبقيم متقاربة ومعظم قيم ($\Delta \mathring{S}$) كانت اكبر من قيم (ΔS) للصبغات قيد الدراسة ، وهذا يؤكد على ان جزيئات الصبغات الغذائية الصناعية عند حالة الاتزان اكثر انتظاما من المراحل الاخرى في عملية الامتزاز. ولقد حسبت الدوال الثرموداينميكية (ΔH , $\Delta \mathring{G}$.ΔS, $\Delta \mathring{S}$) باستخدام ثوابت لانكماير وفريندلخ وتيمكن بدلا من ثابت الاتزان في معادلة (فانت – هوف) فضلاً عن استخدام معامل التوزيع (K_d) ايضا لحساب تلك القيم . كافة القيم التي تم الحصول عليها كانت في توافق مع قيم الدوال الثرموداينميكية المحسوبة من ثابت الاتزان .

انجزت الدراسة الحركية لامتزاز جزيئات الصبغات الغذائية الصناعية باستخدام اربعة نماذج حركية (الرتبة الاولى الكاذبة والرتبة الثانية الكاذبة ونموذج الوفيج والانتشار الدقائقي الضمني) وكانت البيانات العملية للامتزاز في توافق مع نموذج الرتبة الثانية الكاذبة دون نموذج الرتبة الاولى الكاذبة . ان نموذج حركية الوفيج يبين ان ثابت الامتزاز ذو قيم عالية مقارنة مع قيم ثابت الابتزاز . مما اشار الى ان جزيئات الصبغات الغذائية الصناعية في حالة امتزاز اكبر من حالة ابتزازها من سطح المادتين المازتين . اما نموذج الانتشار الدقائقي الضمني فوضح لنا بان جزيئات الصبغات الغذائية الصناعية على سطحي الكاربون المنشط التجاري ونشارة الخشب المعالجة كيميائيا المعالجة كيميائياً لاتمثل الميكانيكية الوحيدة المهيمنة على عملية الامتزاز.

كما حسبت قيم احتمالية الالتصاق (S*) من معادلة ارهينوس المطورة .اذ كانت النتائج في المدى المفضل في عملية الامتزاز (0 <S*< 1) والتي تشير الى وجود امتزاز فيزيائي لجزيئات الصبغات الغذائية الصناعية على سطح المادة المازة ، وان قيم طاقات التنشيط الظاهرية اشارت الى ان عملية الامتزاز هي انتشار مسيطر عليه والامتزاز يفضل الدرجات الحرارية الواطئة وهي ضمن المدى المستخدم في هذه الدراسة. كما تضمنت الدراسة حساب قيمة طاقة التنشيط الامامية والعكسية وحساب الدوال الثرموداينميكية التنشيطية لعملية الامتزاز عند درجات حرارية مختلفة .

الكلمات المفتاحية : الصبغات الغذائية الصناعية ، الامتزاز ، حركية الامتزاز .

Abstract

This thesis includes the study of adsorption of some food coloring dyes:
(E110 , E122 , E102 , E133 , E124 , E123 , E127)
It is widely used for the manufacture of food, juices and beverages, and in the pharmaceutical industry, which is thrown with water as waste in places of use and manufactured using commercial activated carbon and chemically treated sawdust as adsorbents. The studied dyes were characterized as complex chemicals with high molecular weights containing different active groups. The first step was to study the optimal conditions for the adsorption process of these dyes from their aqueous solutions through the factors affecting the adsorption process using the single meal method such as initial concentration , the amount of adsorbent, temperature, acidity function, and finally contact time.

The spectrometer photometric analytical method for visible - UV spectrophotometric be used to make standard calibration curve for each dye . The concentration of the residual dye was estimated this calibration curve and adsorbed substance from the food dye solution was calculated , and in order to calculate the thermodynamic functions of the adsorption process, this process was studied at different temperatures on the surfaces of commercial activated carbon and chemically treated sawdust. The values of (ΔH) were calculated from the (Vant- Hoff) equation using the values of the equilibrium constant at a thermal range (298-318 k̊), As those values were positive for all food dyes, they varied in their value and indicated that the adsorption process of food dyes is endothermic, so those values were few and did not exceed (40 KJ/ mole) except E127 (52.437-63.6121KJ/mole) and E122(19.727-96.625KJ/mole) are respectively . generally this is an indication that adsorption is a physical process in nature.

The low and negative (ΔG) values also indicated that the adsorption process is spontaneous and the positive values to non-spontaneous and turn to spontaneous with increasing temperature.

The values of (ΔS, Δ$\mathring{S}$) were positive with few values and most of the values of (Δ$\mathring{S}$) were greater than the values of (ΔS) for the dyes under study. Also, the values of each of them were close to each other, and this confirms that the food dyes molecules at equilibrium are more regular than other stages in the adsorption process. The thermodynamic functions (Δ$\mathring{S}$, ΔS. Δ$\mathring{G}$, ΔH) have been calculated using Langmuir , Freundlich and Temkin constants and can be used as equilibrium constants ,as well as, using the distribution coefficient (K_d) also to calculate these values. All the obtained values were in agreement with the values of thermodynamic functions calculated from the equilibrium constant.

The kinetic study of the adsorption of food dye molecules was completed using four kinetic models (pseudo first order, pseudo second order, Elovich model and implicit particulate diffusion). The adsorption experimental data were in agreement with the pseudo-second-order model without the pseudo-first-order model . The Elovich kinetics model shows that the adsorption constant has high values compared to the desorption constant values. Which indicated that the food dyes molecules are in a state of adsorption greater than the case desorption them from the surface of the adsorbent material. As for the intra particle diffusion model, it showed us that the food dye molecules on the surfaces of commercial activated carbon and chemically treated sawdust are not the only mechanism dominant in the adsorption process.

The values of the Probability Sticking (S*) were also calculated from the developed Arrhenius equation. The results were in the preferred range in the adsorption process ($1 < S^* < 0$), which indicates the presence of physical adsorption

of food dye molecules on the surface of the adsorbent material , and the values of the apparent activation energies It indicated that the adsorption process is a controlled diffusion and adsorption prefers low temperatures, which are within the range used in this study. The study also included calculating the value of the forward and reverse activation energy and calculating the activation thermodynamic functions of the adsorption process at different temperatures.

Key words: food dyes, adsorption, adsorption kinetics.

University of Mosul

College of Education

For Pure Science

Kinetic and Thermodynamic Study of The Adsorption for Number of Food Coloring dyes Employed by Using Miscellaneous Adsorbent Substances(Activated Carbon and Sawdust)

Ibrahim younus Mohammed

Ph.D . Thesis

Chemistry

Supervised by

Prof.

Dr. Khaleel Ibraheem A. Al-Niemi

2022 A.D. 1443 A.H.