



جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة

حركية وثرموداينمكية امتزاز بعض الصبغات الغذائية الصناعية
باستخدام مواد مازة مختلفة ودراسة استقراريتها والعوامل
المؤثرة عليها

عبير قيس يونس عبدالله

أطروحة دكتوراه في
الكيمياء

بإشراف

الاستاذ الدكتور خليل ابراهيم عبدالله الأستاذ المساعد الدكتور محمد محمود
النعمي حسين النعمي

الخلاصة

تضمنت الأطروحة على محورين أساسيين: المحور الأول تضمن دراسة مفصلة لعملية امتزاز الصبغات الملونات الغذائية (E102، E151، E124، E123، E122، E127) والعوامل المؤثرة عليها كونها تستخدم بصورة واسعة في الصناعات الغذائية المختلفة وفي صناعة الأدوية وتُعد تلك الصبغات مواد كيميائية معقدة ذات اوزان جزيئية عالية تحوي في تركيبها على مجاميع فعالة مختلفة.

دُرست الظروف المثلى لإنجاز عملية امتزاز جزيئات الصبغات الغذائية من محاليلها المائية باستخدام طريقة الوجبة الواحدة من خلال العوامل المؤثرة عليها (التركيز الابتدائي وكمية المادة المازة ودرجة الحرارة والذالة الحامضية وأخيراً زمن التماس).

أُعمدت الطريقة التحليلية الطيفية (مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية) لأنجاز منحني المعايرة القياسي لكل صبغة غذائية والذي من خلاله يمكن حساب التركيز المتبقي من الصبغة الغذائية في المحلول، استخدمت ثلاثة مواد كسطوح مازة (الكاربون المنشط الحبيبي التجاري ومسحوق ورق العنب المعالج كيميائياً ومزيج من الألومينا والكاربون المنشط الحبيبي) لأمتزاز كل صبغة.

دُرست عملية الأمتزاز عند درجات حرارية مختلفة لأجل التوصل الى الدرجة الحرارية المثلى لعملية الامتزاز فضلاً عن حساب الدوال الترموداينميكية لها حيث حُسبت قيم الانتالبي (ΔH) من معادلة (فانت هوف) بإستخدام قيم ثابت الاتزان عند مدى حراري ($298-318^\circ\text{K}$) إذ كانت تلك القيم موجبة وللصبغات الغذائية كافة وتباينت في قيمتها في اشارة واضحة الى أن عملية امتزازها على سطوح المواد المازة ماصة للحرارة وتعطي بصورة عامة دلالة على أن الأمتزاز عملية فيزيائية في طبيعتها.

وكانت قيم (ΔG°) سالبة وقليلة في اشارة الى ان عملية الامتزاز تلقائية في طبيعتها وتزداد تلك التلقائية بارتفاع درجة الحرارة.

إن قيم كلاً من (ΔS° و ΔS) كانت موجبة وبقيم متقاربة وقيم (ΔS°) كانت اكبر من قيم (ΔS) للصبغات الغذائية كافة، وهذا يدل على ان جزيئات الصبغات الغذائية عند حالة الأتزان أكثر انتظاماً من المراحل الأخرى في عملية الأمتزاز.

أنجزت حركية امتزاز الصبغات الغذائية الملونة بأستخدام أربعة نماذج حركية (الرتبة الأولى الكاذبة والرتبة الثانية الكاذبة ونموذج الوفيج والانتشار الدقائق الضمني) وكانت النتائج العملية للأمتزاز في توافق مع نموذج الرتبة الثانية الكاذبة دون نموذج الرتبة الأولى الكاذبة الذي

يمكن حصول توافق معه في احدى مراحل الامتزاز. إن نموذج حركية الوفيج بين أن ثابت الامتزاز (α) ذو قيم عالية مقارنة مع قيم ثابت الابتزاز (β) مما أشار الى ان امتزاز جزيئات الصبغات الغذائية اكبر من حالة ابتزازها (رجوعها الى المحلول) من سطوح المواد المازة الثلاثة. أما نموذج الانتشار الدقائقي الضمني فوضح لنا بأنه لا يمثل الميكانيكية الوحيدة المهيمنة على عملية امتزاز جزيئات الصبغات الغذائية على سطح كل المواد المازة المستخدمة في هذه الدراسة بل توجد ميكانيكيات أخرى مؤثرة. كما حسبت قيم احتمالية الألتصاق لجزيئات الصبغات الغذائية على سطح المادة المازة (S^*) من معادلة ارهينوس المطورة. إذ كانت النتائج في المدى المفضل في عملية الامتزاز ($1 < S^* < 0$) والتي تؤكد على وجود امتزاز فيزيائي لجزيئات الصبغات الغذائية على سطح المادة المازة في حين أشارت قيم طاقة التنشيط الظاهرية الى ان عملية الامتزاز هي انتشار مسيطر عليه ويفضل الدرجات القليلة والتي استخدمت ضمن مدى معين في هذه الدراسة.

المحور الثاني تضمن تحضير معقدات الأزو الأروماتية الناتجة من تفاعل اقتران خمسة من الأصباغ الغذائية الملونة مع كاشف البارانايترو أنيلين المؤزوت (DPNA). تم تشخيص المركبات الناتجة فيزيائيا بظهور لون جديد مختلف خاص بالمعقد الملون الناتج ومختلف عن ألوان المواد المتفاعلة، فضلا عن تشخيصها بوساطة قياس الأطوال الموجية لمحاليلها باستخدام جهاز الأطياف الالكترونية والحصول على طول موجي جديد (λ_{max}) مختلف عن الأطوال الموجية للمتفاعلات وذلك بحصول غالبا إزاحة حمراء له.

ثم تعيين العوامل المؤثرة على ثابت الاستقرار عند درجات حرارية مختلفة وعند الدالات الحامضية الطبيعية لكل المركبات الملونة، والتي تستوجب ايجاد الظروف المثلى لكل معقد مُتكوّن، والتي هي:

- 1- أفضل طول موجي (λ_{max}) بدائي للمعقد الملون الناتج قبل تعيين الظروف المثلى، الذي يعطي اعلى امتصاصية للمعقد.
- 2- افضل حجم للكاشف (بارانايترو أنيلين) المؤزوت المستخدم .
- 3- افضل حجم للملح القاعدي: من المعلوم ان الأزوتة تتم في وسط حامضي، اما الاقتران فيتم في وسط قاعدي، وهذا يتم عن طريق ايجاد الدالات الحامضية المناسبة. أما في دراستنا هذه فتمت الدراسة عند الدالات الحامضية الطبيعية لكل صبغة.
- 4- ايجاد تسلسل الإضافة الأفضل.
- 5- تعيين زمن الظهور والاستقرار.

6- أفضل طول موجي (λ_{\max}) الذي يعطي اعلى امتصاصية للمعقد الملون الناتج عند الظروف المثلى.

7- تعيين نسب مكونات المعقد بإحدى الطرائق المعروفة، وتم استخدام طريقة النسبة المولية لكافة المركبات قيد الدراسة، وحصلنا على نسبة (1:1) للمعقدات الخمسة المدروسة كافة.

أما المحور الثالث في دراستنا تضمن العوامل المؤثرة في قيم ثوابت استقرار المعقدات الخمسة الملونة الناتجة، ووجد أنها تعتمد على عاملين: الأول هو درجة الحرارة: إذ تم حساب ثوابت الاستقرار بمدى حراري يتراوح بين (273-313 °K) مما اتاح لنا معرفة ان تفاعلات التكوين هذه جميعها تلقائية وباعثة للحرارة وذلك من القيم السالبة لـ (ΔH° و ΔG°) على الترتيب ، فضلاً عن قيمة (ΔS°) السالبة التي تدعم ما ذكر سابقاً، والتي تتفق مع الدراسات النظرية. أما العامل الثاني فهو: تأثير الهياكل التركيبية للأصباغ الغذائية الملونة المتفاعلة: حيث تبين أن تأثير واضح على قيم ثوابت استقرار المعقدات الخمسة الملونة الناتجة، من خلال التباين في قيم ثوابت استقرار المعقدات.

Abstract

The thesis was based on two main aims: The first included a detailed study of the process of adsorption of food coloring dyes and the factors affecting them, as they are widely used in various food industries and in the pharmaceutical industry. These dyes are complex chemicals with high molecular weights, and they contain different active groups. The optimal conditions for the adsorption process of food coloring dye molecules from their aqueous solutions were studied using the one-batch method through the factors affecting it (initial concentration, amount of adsorbent substance, temperature, acidity function and finally contact time).

The spectrophotometric analytical method (Ultraviolet-Visible spectroscopy) was adopted to achieve the standard calibration curve for each food dye, through which the remaining concentration of the food dye in the solution can be calculated. Three materials were used as adsorbent surfaces for the dye molecules (granular activated carbon, chemically treated grape leaf powder, and finally a mixture of alumina and granular activated carbon) to adsorb each dye. The adsorption process was studied at different temperatures in order to reach the optimal temperature for the adsorption process as well as calculating the thermodynamic functions for it, where the enthalpy values (ΔH) were calculated from the Van-Hoff equation using the values of the equilibrium constant at a temperature range (298, 303, 308, 313, 318 °K) as these values were positive for all food dyes it varied in value, in a clear indication that the process of adsorption on the surfaces of the adsorbent materials is endothermic and generally gives an indication that adsorption is a physical process in nature. The values of (ΔG°) were negative little, indicating that the adsorption process is spontaneous in nature, and that spontaneously increases with the increase in temperature. The (ΔS°) and

(ΔS) values were positive with close values, and the (ΔS°) values were greater than the (ΔS) values for all food dyes, and this indicates that the food dye molecules at equilibrium state are more regular than the other stages in the adsorption process. The adsorption kinetics of food dye was achieved using four kinetic models (Pseudo first order, Pseudo second order, Elovich model and intra particle diffusion) and the experimental results of adsorption were in agreement with the Pseudo second order model without the Pseudo first order model that can occur with it in one of the adsorption stages. The (α) adsorption constant has a high values compare to the values of the (β) desorption constant, which indicates that the adsorption of food dye molecules is greater than the desorption state (return to solution) from the surfaces of the three adsorbent while the intra particle diffusion model explained to us that it does not represent the only mechanism that dominates the process of adsorption of food dye molecules on the surface of the adsorbents used in this study, but there are other influencing mechanisms. The values of the sticking potential of food dye molecules on the surface of the adsorbent were also calculated from the developed Arrhenius equation, as the results were in the preferred range in the adsorption process, which confirmed the presence of physical adsorption, while the apparent activation energy values indicated that the process of adsorption is diffusion controlled and preferably low temperatures which were used to a certain extent in this study.

The second aim of this thesis focused on the preparation of aromatic azo complexes resulting from the coupling reaction of five colored food dyes with the diazotized para-nitro-aniline (DPNA) reagent. The resulting compounds were diagnosed physically by the appearance of a new different color for the resulting colored complex and different from the

colors of the reactants, as well as being diagnosed by measuring the wavelengths of their solutions using the electronic spectrophotometer (UV and Visible) and obtaining a new wavelength (λ_{\max}) different from the wavelengths of the reactants, by often obtaining a red shift for each of them.

All of the foregoing of the preparation of the colored resulting compounds and the methods of their identification is a preparation process to reach the essence of the study, which is to find the stability constants for the five colored azo complexes prepared from the coupling reaction of colored food dyes, which are the donor of electrons with the diazotized reagent (DPNA), which is naturally the acceptor of those electrons and follow-up Interaction by spectral analysis methods, and then determining the factors affecting the stability constant at different temperatures and at the natural pH functions for each of them, which necessitate finding the optimal conditions for each formed complex, which are:

- 1- The initial optimum wavelength (λ_{\max}) for the colored complex produced before setting the optimal conditions, which gives the highest absorbance of the complex.
- 2- The optimum volume of the reagent (DPNA).
- 3- The optimum volume of the basic salt: It is known that the azotization reaction takes place in an acidic medium, while the coupling reaction takes place in a basic medium, and this is done by finding the appropriate acidity functions (pH). In our study, the study was done at the natural pH for each dye.
- 4- Finding the optimum of addition.
- 5- Determine the appearance and stability time.

- 6- Finding the optimum of wavelength (λ_{max}), which gives the highest absorbance of the colored complex produced at optimal conditions.
- 7- Finding the ratios of the components (stoichiometric ratios) of the complex by one of the known methods, and the mole-ratio method was used for all the compounds under study, and we got a ratio (1:1) for all the five studied complexes.

As for the last part of our study, it included the factors affecting the values of the stability constants of the resulting five colored complexes, and it was found that they depend on two factors: The first is the temperature: the stability constants were calculated with a thermal range between (273-313°K), which allowed us to know that all these formation reactions are spontaneous and exothermic, from the negative values of (ΔG° and ΔH) respectively, in addition to the negative (ΔS°) value that supports what was previously mentioned, and which agrees with theoretical studies. As for the second factor, it is: the effect of the structures of the colored food dyes: as the study proved that changing the structures of the colored food dyes also has a clear effect on the stability constant values of the five colored complexes produced, and this was proven through the variation in the values of the stability constants of the products.

**University of Mosul
College of Education
For Pure sciences**



**Kinetic and Thermodynamic of the adsorption
for a number of food coloring dyes by using
different adsorbent materials and studying their
stability and the factors affect on them**

Abeer Qais Younes Abdullah

Ph.D Thesis in

Chemistry

Supervised by:

**Prof. Dr. Khaleel Ibrahim A.
Al-Niemi**

**Assist. Prof. Dr. Mohammad
Mahmoud Hussein Al-Niemi**

2023 A.D.

1444 A.H.