



Study of thermodynamic properties of adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drug naproxen on prepared activated carbon

Lubna Amir Hazem
Noha Mohamed Yahya

Article Information

Article history:

Received: July 4.2024

Reviewer: July 22.2024

Accepted: August 4.2024

Key words : adsorption, activated carbon (SAC), naproxen removal, thermodynamics.

Correspondence:

Abstract

In this study, a new adsorbent material (chemically treated activated carbon) was prepared from an environmentally friendly, inexpensive and available plant source, namely pine tree cones. Naproxen was chosen as a model drug to study the performance of adsorption process. Thermodynamic functions were calculated for adsorption of naproxen on surface of prepared chemically treated activated carbon. Analytical method was used to achieve standard calibration curve for drug naproxen in order to calculate the amount of drug adsorbed and residue in solution, following Beer-Lambert law, and using spectroscopic method to measure optical spectrum in ultraviolet region. Then calculate thermodynamic functions for adsorption process (ΔH , ΔG° , ΔS°) within an experimental range of temperatures ranging from (338 - 288 K). Results of thermodynamic study showed that adsorption of naproxen is a heat-emitting process through the values of (ΔH) that were negative with fixed concentration and at range of temperatures used, where the values of (ΔG°) were negative and indicate that adsorption process is spontaneous in nature and increases spontaneously with an increase in temperature with concentration and adsorbent being constant. This indicates that physical adsorption is dominant and that values of (ΔS°) are Negative, meaning it is less regular in stages of adsorption process compared to its equilibrium state, and it has a high degree of freedom on surface of adsorbent..

دراسة الخواص الثرموديناميكية لامتماز دواء النابروكسين للمضادات الالتهابات

الغير الستيرويدية على الكاربون المنشط المحضر

لبنى امير حازم نهى محمد يحيى

مستخلص البحث

في هذه الدراسة تم تحضير مادة مازة جديدة (كاربون منشط المحضر المعالج كيميائياً) ومن مصدر نباتي صديقة للبيئة وغير مكلف ومتوفر وهو مخروط شجرة الصنوبر، لقد تم اختيار النابروكسين باعتباره دواء نموذجي دراسة أداء عملية الامتماز. تم تحقيق أعلى ازالة للنابروكسين في عملية الامتماز بنسبة 97.25% في ظل الظروف المثلى 0.18g من الكاربون المنشط المحضر المعالج كيميائياً لامتماصه محلول النابروكسين 25mg/L بسرعة رج ١٠٠ دورة بالدقيقة الواحدة للحمام المائي الهزاز. تم حساب الدوال الديناميكية الحرارية لامتماز دواء النابروكسين على سطح الكاربون المنشط المحضر المعالج كيميائياً. وقد تم استخدام الطريقة التحليلية لتحقيق منحنى المعايرة القياسي لدواء النابروكسين من اجل حساب كمية الدواء الممتزة والباقي في المحلول وقف قانون بير - لامبرت وباستخدام الطريقة الطيفية لقياس الطيف الضوئي في المنطقة الفوق البنفسجية. تم حساب الدوال الديناميكية الحرارية لعملية الامتماز ($\Delta H, \Delta G^\circ, \Delta S^\circ$) ضمن نطاق تجريبي من درجات الحرارة التي تتراوح بين 238 K - 288 فقد اظهرت نتائج الدراسة الديناميكية الحرارية ان الامتماز لدواء النابروكسين هو عملية باعثة للحرارة عن طريق قيم ΔH السالبة مع التركيز المثبت وعند مدى درجات الحرارة المستخدمة حيث تكون قيم ΔG° سالبة واطارة الى ان عملية الامتماز تلقائية في طبيعتها وتزداد تلقائية بارتفاع درجة الحرارة مع ثبوت تركيز المادة المازة وهذا يشير الى ان الامتماز الفيزيائي هو السائد وان قيم ΔS° تكون سالبة أي أقل انتظام في مراحل عملية الامتماز مقارنة بحالتها عند التوازن ولها درجة عالية من الحرية على سطح المادة المازة.

الكلمات المفتاحية: الامتماز، الكاربون المنشط المحضر (SAC)، إزالة النابروكسين، الثرموديناميكية.

Introduction

١- المقدمة:

ينتمي النابروكسين (NAP) الى العلاجات المسماة بمضادات الالتهابات الغير الستيرويدية شيوعا (NSAIDS). ويستخدم (NAP) خافض للحرارة ومسكن للألم والتهابات الحلق والام الاسنان. النابروكسين هو مركب كيميائي وهو عبارة عن مادة صلبة باوذر ذات لون ابيض صيغتها الكيميائية $C_{14}H_{14}O_3$ وله قابلية ذوبان في الايثانول والماء [١]. في الوقت الحالي اصبح وجود المستحضرات الصيدلانية في المياه السطحية والمياه الجوفية ومياه الصرف الصحي مسبباً أثراً خطيراً على حياة الانسان والحيوان والنبات، وان المستحضرات الصيدلانية مثل (NAP) ليس لها تأثيرات ضارة بحد ذاتها ولكن اذا ترسبت وتجمعت في المياه والتربة فتسبب تأثيرات سامة على المدى الطويل [٢] و [٣]. فقد تم استخدام طريقة أفضل لإزالة (NAP) من الماء وهي الكربون المنشط المحضر المعالج كيميائياً [٤].

٢- الجزء العملي:

Experimental part

1.2- المواد الكيميائية: ان المواد الكيميائية التي تم استخدامها في البحث مجهزة من شركات (Fluke ، Spain) وهي: Hydrochloric acid ، Sodium Hydroxide ، Ethanol ، sodium carbonate ، potassium carbonate.

٢.٢- الأجهزة المستعملة:

Instruments of Use

1. جهاز المطياف الفوتومتري للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (Shimadzu, Japan موديل-UV)

Visible 1800 PC لقياس الطول الموجي (λ_{max}) استخدم خلايا كوارتز ببعده 1 cm ولمدى 200-800 nm.

٢. حمام مائي هزاز: تم استخدام هزاز المبرمج من نوع ST402 مزود بحمام مائي لغرض ضبط وتنظيم درجة الحرارة عند دراسة الامتزاز (Adsorption).

٣. جهاز الطرد المركزي: نوع (LDZ4-2MEDICAL Low SPEED CENTERFUGE) كوري المنشأ.

٤. فرن التجفيف الكهربائي: نوع (memmert) ذو مدى من درجات حرارية ($20-220C^{\circ}$).

٥. فرن الحرق: تم استخدام فرن الحرق من نوع (Labor gerate GmbH) من منشأ تركي ذو مدى من الدرجات حرارية يصل الى ($1100 C^{\circ}$).

٦. جهاز قياس الدالة الحامضية: pH-meter مجهز من شركة Jenway وموديل (3510 pH meter) تم ضبط معايرية الجهاز باستخدام محاليل منظمة (pH 4, 7, 9).
٧. منخل: من نوع ASTM E 11-70 وبحجم $63 \mu\text{m}$.
٨. جهاز المحرك المغناطيسي: Magnetic Stirrer من نوع Labtech بمواصفات (2W, 12A, 220V and 50 HZ) كوري المنشأ.

٣.2- تحضير المحلول القياسي لدواء النابروكسين:

حضر المحلول القياسي (stock solution) بتركيز (1000ppm) وبوزن (0.025g) في 25ml بإذابة دواء قيد الدراسة للنابروكسين بالإيثانول [1] بتحضير تراكيز مخففة باستخدام قانون التخفيف ($N_1V_1=N_2V_2$) وقياس الطول الموجي لأفضل امتصاص (λ_{max} (nm)) للدواء باستعمال كل ما هو موجود في المحلول ماعدا الدواء كمحلول مرجعية (Blank).

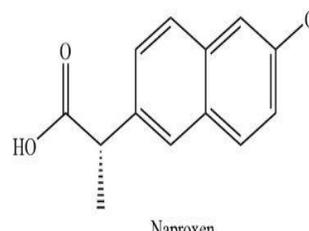
٤.٢- الكربون المنشط من مخروط الصنوبر:

Synthesized Activated Carbon (SAC) from Pine Cone

استخدام مخروط الصنوبر (Pine cone) كمادة أولية في عملية تحضير نموذج من الكربون المنشط باستخدام عامل كيميائي (كربونات البوتاسيوم) ،حيث تم جمع المادة الأولية (مخروط شجرة الصنوبر) بتهيئتها الطبيعية من الأشجار (محافظة نينوى - العراق) وبعد تقطيعها تم غسلها بالماء لإزالة الغبار، وتجفيفها في الهواء الطلق ثم وضعت في الفرن الكهربائي عند درجة حرارة ($110-100^\circ\text{C}$) لمدة ٤٨ ساعة، ومن ثم تم طحن النبات للحصول على مسحوق ناعم جداً ثم تجفيفها وحرقتها في جهاز الحرق بعملية الكربنة الأولية وبدرجة حرارة (450°C) لمدة ساعة وربع .

تم التنشيط الكيميائي لوزن 10g من مسحوق الفحم الناعم المحضر في الخطوة السابقة (الفحم الغير المنشط) وإضافة كربونات البوتاسيوم بنسبة (K_2CO_3 : فحم) وبنسبة (١:١) إذ يمزج المحتوى بإضافة ماء المقطر ونقعه لمدة يوم كامل في الدورق. وضع المزيج بفرن الحرق الى درجة (750°C) لمدة ساعة. وتعتبر عملية التنشيط هذه الكربنة النهائية. تم تبريد الكربون المنشط الى درجة حرارة المختبر. ومن ثم غسله بالماء المقطر عدة مرات للتخلص من بقايا الشوائب ومعادلة الدالة الحامضية. بعده مرر المسحوق الناتج من خلال منخل ذو مسامات بحجم ($63 \mu\text{m}$) للحصول على مسحوق من الفحم المنشط المحضر الناعم، تم تجفيف الكربون المحضر لمدة أربع ساعات بدرجة (150°C) باستخدام فرن كهربائي وحفظه داخل عبوة محكمة السد مجففة معزولة عن الهواء والرطوبة للدراسة اللاحقة [5].

الجدول (1): الخواص الفيزيائية والكيميائية لدواء النابروكسين مع الصيغة التركيبية له.

رمز الصيغة	Naproxen	الصيغة التركيبية
العائلة الكيميائية	مضاد التهاب غير ستيرويدي	 <p style="text-align: center;">Naproxen</p>
الاسم التجاري	Naproxen, Napain, Aleve, Naprosyn, Naprelan	
الاسم العلمي	2-(6-methoxy-2-naphthyl) propanoic acid	
الصيغة الكيميائية	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	
رمز الدواء	NAP	
اللون	ابيض شفاف	
الشركة المجهزة	شركة ادوية سامراء	
الوزن الجزيئي g/mole	230.25900	
الذالة الحامضية pH	4.4	
درجة الانصهار C°	153	
λ _{max} (nm)	272	

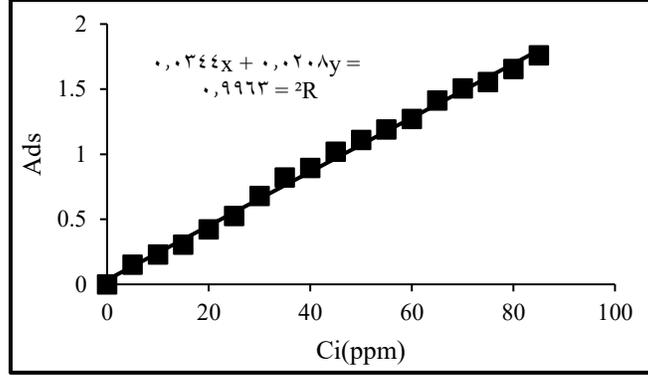
Results

النتائج والمناقشة:

& Discussion

1.3 - تحديد الطول الموجي الأعظم ومنحنى المعايرة:

تعتبر الطريقة الطيفية في المنطقة فوق البنفسجية التي تقع ضمن المدى (200-400 nm) الطريقة الأنسب والأفضل في الحساب لقياس ما تبقى من المادة الممتزة على سطح المادة المازة بعد الامتزاز. ولقد أقيم تعيين أعظم طول موجي ($\lambda_{max} = 272 \text{ nm}$) عند أفضل قراءة لامتصاصية المحاليل من دواء النابروكسين عن طريق تسجيل طيف الامتصاص لمحلول الدواء عند أي تركيز ونطاق مدى الجهاز وعند عدة أطوال موجية والتي من خلالها تم تحديد أفضل طول موجي مناسب لمحلول دواء النابروكسين عند قراءة أعلى قيمة لامتصاصية [6] ، يبين الشكل (1) منحنى المعايرة لدواء النابروكسين.



الشكل (١): منحنى المعايرة لدواء النابروكسين.

اظهرت منحنيات المعايرة خطوطاً مستقيمة في مدى واضح من التراكيز وكذلك معاملات امتصاص مولارية جيدة وبقيمة معامل تحديد (R^2) قريبة من الواحد. وباستخدام عملية الامتزاز الدفعي لإزالة النابروكسين تم تحديد تأثيرات (كمية المادة المازة، وزمن التلامس، والتراكيز المختلفة لمحلول النابروكسين ودرجة الحرارة والذالة الحامضية للمحلول).

٢.٣ - دراسة العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز

١.٢.٣ - تأثير كمية المادة المازة:

تم دراسة تأثير كمية المادة المازة بوزن 0.18g، بتركيز محلول 85 ppm وزمن ٦٠ دقيقة وحجم المحلول 25ml وسرعة رج ١٠٠ دورة بالدقيقة الواحدة كما مبين بالجدول الاتي الهدف منها لإيجاد أفضل كمية من المادة المازة [7] وحسب المعادلات التالية:

$$100 \times \% \text{Adsorption} = \frac{ci - ce}{ci} \quad (1)$$

أو بثبوت الاتزان الذي يمثل النسبة بين كمية المادة الممتزة وكمية المادة المتبقية في المحلول عند الاتزان، وعند هذه الحالة يزداد أيضاً سعة الامتزاز والتي يعبر عنها بالمعادلة التالية:

$$qe(\text{mg/g}) = \frac{ci - ce}{m} \times V \quad (2)$$

حيث ان Ci تمثل التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)، Ce تمثل تركيز المادة المتبقية في المحلول (mg/L)،

حيث ان $Ci - Ce$ تمثل كمية المادة الممتزة (mg/L)، m تمثل وزن كمية المادة المازة (g)، V حجم المحلول المستخدم (L).

الجدول (٢): تأثير كمية المادة المازة في كفاءة وسعة الامتزاز لدواء النابروكسين عند درجة حرارة 25°C وزمن 60min وحجم المحلول 25ml وسرعة رج ١٠٠ دورة بالدقيقة الواحدة.

نوع المادة المازة	C_i mg/L	كمية المادة المازة (g)	C_e mg/L	% للامتزاز	q_e mg/L
SAC	85	0.01	15.557	81.696	173.605
		0.02	13.923	83.619	88.846
		0.04	11.903	85.995	45.685
		0.06	10.317	87.861	31.117
		0.08	9.115	89.276	23.713
		0.1	6.855	91.934	19.536
		0.12	4.884	94.253	16.690
		0.14	3.490	95.893	14.555
		0.16	3.009	96.459	12.810
		0.18	2.336	97.251	11.481

نلاحظ تفسير هذه النتيجة من الجداول (٢) أعلاه أن مع زيادة كمية المادة المازة أن عدد من المواقع المؤهلة للامتزاز ستزداد وان هذه الزيادة تزيد من كفاءة الامتزاز بشكل طردي، أما سعة الامتزاز فعلى العكس فقد انخفضت بسبب زيادة كمية المادة المازة سوف تعمل على تخلف مواقع فارغة فعالة للامتزاز [8]. وعند استخدام تراكيز ثابتة من دواء النابروكسين فأن المعيار الاساسي لاختبار كمية المادة المازة (SAC) تحقق نسبة مناسبة لإزالة الدواء لإنجاز متطلبات البحث وأجراء الحسابات الترمودينمكية وتطبيق النماذج الحركية والأيزوثيرمية للامتزاز.

٢.٢.٣ - تأثير التركيز الابتدائي:

يعد عامل تأثير التركيز الابتدائي للدواء من أهم العوامل لغرض المسيرة لعملية الامتزاز ولان الجزيئات المنتقلة بين الطورين الصلب (سطح الامتزاز) والسائل (محلول الدواء) تخضع للمقاومة لكون الجزيئات كبيرة الحجم وتحتوي على مجاميع فعالة مما يؤدي إعاقة انتقالها الى السطح، وبدراسة تأثير التركيز الابتدائي وثبت جميع المتغيرات الأخرى [9]. ورج حجم معين من محلول كل دواء بسرعة ثابتة (١٠٠ دورة بالدقيقة)

الجدول (3): تأثير التركيز في كفاءة وسعة الامتزاز لدواء النابروكسين عند زمن 60min وحجم المحلول 25ml وكمية المادة المازة لكلا المادتين 0.18 g وسرعة رج ١٠٠ دورة بالدقيقة الواحدة.

نوع المادة المازة	Ci mg/L	Ce mg/L	% للامتزاز	qe mg/g
SAC	65	0.269	99.585	8.990
	70	0.894	98.722	9.598
	75	1.423	98.102	10.219
	80	1.759	97.800	10.866
	85	2.336	97.251	11.481
	90	2.721	96.976	12.122
	95	3.442	96.376	12.716
	100	3.826	96.173	13.357
	105	4.548	95.668	13.951

نلاحظ من الجدول (3) أنه كفاءة الامتزاز تقل مع زيادة التركيز ولجميع المواد الممتزة بسبب إن زيادة التراكيز في بداية الامتزاز يؤدي الى زيادة عدد الجزيئات المتاحة مع مرور الزمن حيث يزداد التنافس فيما بين جزيئات الدواء بالارتباط بعدد ثابت من المواقع المؤهلة الفعالة المنشطة المتبقية على سطح المادة المازة مع ثبوت كمية الفحم المستخدمة مع زيادة التركيز يؤدي الى حدوث كمية أكبر من المادة المازة في المحلول مما يؤدي الى أن كمية المادة المتبقية في المحلول أكبر مع زيادة التراكيز فيعمل على تقليل كفاءة الامتزاز أما سعة الامتزاز فيزداد مع زيادة التراكيز بسبب إن زيادة التراكيز يعمل على اشغال جميع المواقع الفعالة في المادة المازة بثبوت كمية الفحم المنشط [10].

٣.٢.٣- تأثير زمن التماس:

أن زمن التماس الذي تبقى فيه جزيئات دواء النابروكسين في حالة تماس مع سطح المادة المازة المستعملة (SAC) له تأثيراً هائلاً في تحديد الشكل والنوع وطبيعة نظام الامتزاز ومعرفة حدود قابلية امتزاز النابروكسين من محاليلها المائية إلى السطح الصلب الماز لها، وبإيجاد معدل سرعة الامتزاز وأفضل زمن لبقاء المادة المازة مع المحلول الذي يتضمنه الدواء الى ان يصل إلى حالة الاتزان بعد أن تم تثبيت كافة العوامل المؤثرة الأخرى [11].

الجدول (٤): تأثير زمن التماس في كفاءة وسعة الامتزاز لدواء النابروكسين عند درجة حرارة 25°C وحجم محلول الدواء 25ml وكمية المادة المازة لكلا المادتين 0.18 g وتركيز ابتدائي 85 ppm وسرعة ١٠٠ دورة / دقيقة.

نوع المادة المازة	Time (min.)	Ce mg/L	% للامتزاز	qt mg/g
SAC	10	6.278	92.613	10.933
	20	5.173	93.914	11.087
	30	4.740	94.423	11.147
	40	4.115	95.158	11.233
	50	3.346	96.063	11.340
	60	2.336	97.251	11.481
	70	2.192	97.420	11.501
	80	2.192	97.420	11.501

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها في الجداول (٤) والخاصة بتأثير الزمن التماس إذ تدل على أن عملية الامتزاز في بداية من الدقائق الأولى تكون بسرعة فائقة جداً وبعدها تبدأ بالتباطؤ تدريجياً إلى أن يتم وصول الامتزاز إلى حالة الاتزان إذ إن عملية الامتزاز تبقى ثابتة تقريبا عند وصول عملية الامتزاز إلى السرعة التي يحدث فيها ارتباط جزيئات المادة الممتزة (الدواء) بسطح المادة المازة مساوياً لسرعة رجوع جزيئات أخرى من السطح الماز إلى المحلول وهذا ما يسمى بحالة الاتزان الذي يستغرق وقت يتراوح بين 60-70min، ويحدث تفاوت في سرعة الامتزاز يرجع إلى وفرة المواقع الفعالة الفارغة التي توجد على سطح المادة المازة والتي تؤهله للارتباط بالمادة الممتزة في ابتداء عملية الامتزاز فضلاً عن ان تركيز المادة الممتزة في بداية الامتزاز يكون عالياً، والذي ينجز بسهولة عملية انتقال جزيئات المادة الممتزة للدواء إلى سطح المادة المازة (SAC)، ومع مرور الوقت سيقبل عند المواقع المؤهلة الفعالة للامتزاز ويزداد معها التنافس بين جزيئات الدواء للارتباط بها وينتج عن ذلك تناقص في تسارع حدوث عملية الامتزاز إلى أن يتم وصول النظام إلى حالة الاتزان [6].

4.2.3- تأثير درجة الحرارة:

إن تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز يعد من الدراسات المهمة جداً والتي تزود الباحث بمعلومات واسعة وشاملة تتعلق بالنظام المدروس بحيث يساعد على إيجاد وتقدير الدوال الترموديناميكية (ΔH° و ΔS°) والتي توضح نوع القوى التي تربط المادة الممتزة بالسطح الماز وتقدير نوع عملية الامتزاز وطبيعته ولهذا المسببات تم دراسة تأثير درجة الحرارة على دواء النابروكسين في نطاق من درجات الحرارة

($15-65^{\circ}\text{C}$) وباستعمال حجم ثابت من محلول الدواء 25ml وبسرعة رج ثابتة بمقدار 100 دورة / دقيقة ، والجدول (5) يبين النتائج التي تم الحصول عليها :

الجدول (5): تأثير درجة الحرارة في كفاءة وسعة الامتزاز لدواء النابروكسين عند كمية المادة المازة لكلا المادتين المازتين 0.18 g وتركيز ابتدائي 85 ppm وزمن 70 دقيقة.

نوع المادة المازة	درجة الحرارة K	C_e mg/L	% للامتزاز	q_e mg/g
SAC	288	1.230	98.552	11.634
	298	2.192	97.420	11.501
	308	3.875	95.441	11.267
	318	6.086	92.839	10.960
	328	8.634	89.841	10.606
	338	10.653	87.466	10.325

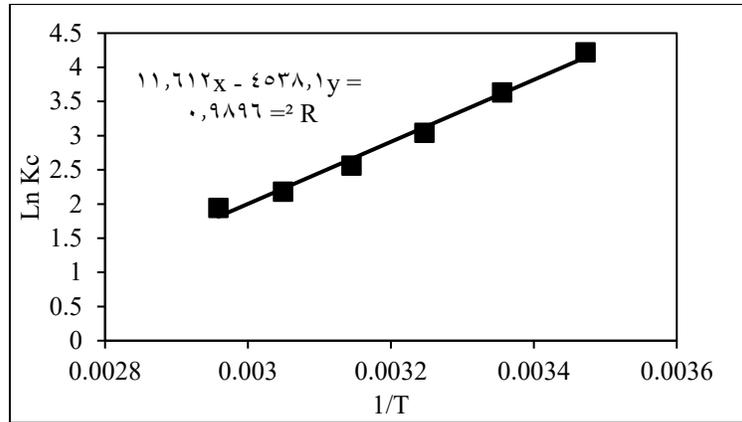
تشير النتائج المدرجة في الجدول (5) على أنه ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى انخفاض كفاءة الامتزاز (النسبة المئوية) وسعة الامتزاز في جميع المواد قيد الدراسة فزيادة درجة الحرارة ستؤدي إلى زيادة في عملية رجوع جزيئات المادة الممتزة من سطح المادة المازة إلى المحلول [12] Desorption وذلك نتيجة تكسر القوى الرابطة بين (المادة الممتزة والسطح الماز)، وهذا يدل على أن عملية الامتزاز باعثة الحرارة (Exothermic) مما يشير إلى الطبيعة الفيزيائية للامتزاز وأن هذا الكلام يتماشى تماماً على قاعدة (لي شاتلية) [13].

3.3- حساب الدوال الترمودينمكية:

من أجل الوصول إلى هذه المؤثرات والخروج بالمعلومات التي تفسر طبيعة النظام للدواء (كاربون منشط) تم حساب الدوال الترمودينمكية له بالاعتماد على التغير الذي حصل أثناء دراسة تأثير درجة الحرارة على قيمة ثابت الاتزان وعند تثبيت كل الظروف الأخرى التي تؤثر على كفاءة الامتزاز حسب معادلة فانن هوف بأخذ \ln للطرفين كما يلي:

$$\ln K_c = \ln K_0 - \frac{\Delta H}{RT} \dots \dots \dots (4)$$

حيث ان ΔH تمثل الأنتالبي حرارة الامتزاز، K_c تمثل ثابت الاتزان، R ثابت الغاز (8.314 J/mol.K).



الشكل (٢): حساب الدوال الثرموداينمكية للنابروكسين.

يمثل الشكل (٢) العلاقة بين $\ln K_c$ مقابل $1/T$ لحساب الدوال الثرموداينمكية للنابروكسين وقد تم ادراج النتائج التي تم حسابها بهذه الدراسة (K_c و ΔS° و ΔH° و ΔG°) في الجدول (٦)، أما الاشكال التي تمثل العلاقة الخطية الناتجة من رسم $\ln K_c$ مقابل $1/T$ عبر معادلة فان ت هوف.

$$C_{ads} = C_i - C_e \dots\dots\dots (5)$$

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \dots\dots\dots (6)$$

حيث ان C_{ads} يمثل التركيز الممتز من المادة (mg/L)، C_i يمثل التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)، C_e يمثل التركيز الغير ممتز من المادة (mg/L).

أما القيم الثرموداينمكية فتحسب من المعادلات التالية:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \dots\dots\dots (٧)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots (٨)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{(\Delta H - \Delta G^\circ)}{T} \dots\dots\dots (٩)$$

الجدول (٦): ثوابت الاتزان والدوال الثرموداينمكية عند الاتزان لدواء النابروكسين.

نوع المادة المازة	Temp K	K_c	ΔG° KJ.mol ⁻¹	ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS° J.mol ⁻¹ . K ⁻¹
SAC	288	68.062	-10.105	-37.729	-95.917
	298	37.771	-8.997		-96.417
	308	20.935	-7.788		-97.212
	318	12.965	-6.774		-97.344
	328	8.844	-5.944		-96.907
	338	6.978	-5.459		-95.473

استخدمت الرسومات المبينة في الشكل (٢) للبيانات العملية لأنظمة المدروسة عن الاتزان من خلال استخدام معادلة فان ت هوف لحساب قيم (ΔH) ، وعند النظر إلى قيم الدول الترموداينمكية وكذلك قيم ثوابت الاتزان والتي تم توضيحها وإدراجها بالجدول (٦) نلاحظ تغيرها على النحو الآتي: -

١- إن قيم ثوابت الاتزان (Kc) تتناقص مع زيادة درجة الحرارة والذي يتفق مع ما تم إيجاده مسبقاً إذ إن كفاءة الامتزاز تتناقص مع زيادة الحرارة والذي يدل على أن القوى المسؤولة عن عملية الامتزاز هي قوى فيزيائية إذ إن الزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى تكسيرها ومن ثم عودة الجزيئات الممتزة إلى المحلول.

٢- إن قيمة التغير في الانتالبي (ΔH) التي تم حسابها في مدى من الدرجات الحرارية وفق فرضية فان ت هوف توضح قيمة (ΔH) تكون ثابتة في مدى معين من درجات الحرارة، حيث كانت ذات إشارة سالبة مما يدل على أن عملية الامتزاز هي باعثة للحرارة، بينما تشير قيمتها إلى نوع وطبيعة القوى المسؤولة عن عملية الامتزاز وهي ذات طبيعة فيزيائية إذ إن جميع قيمها التي تم الحصول عليها أقل من (40 KJ.mol^{-1}) وهو ضمن مدى طاقة الأواصر الفيزيائية [6]. أن معظم القوى التي يرتبط فيها الدواء مع السطح الماز (الكاربون) هي من نوع قوى الأواصر الهيدروجينية التي تتراوح طاقتها $(10-0)$ كما ان قيم (ΔS°) السالبة تعطي إشارة على حالة الانتظام في النظام، لوحظ تغير طفيف بالعشوائية مع زيادة درجة الحرارة والتلقائية تقل بشكل ملحوظ، مما يجدر الإشارة إليه أن قوة التداخل وأفضلية حدوث الامتزاز على الابتزاز كون قيمها ضمن مدى معين ومقاربة عند جميع الدرجات الحرارية وهذا يدعم بأن النظام ذي طبيعة فيزيائية، وأن دور التغير بالانتروبي محدود في التأثير على سير عملية الامتزاز ، وتدعم هذه النتائج قيم التغير في الطاقة الحرة (ΔG°) حيث تشير قيمها إلى التناقص في تلقائية الامتزاز مع الزيادة في درجة الحرارة .

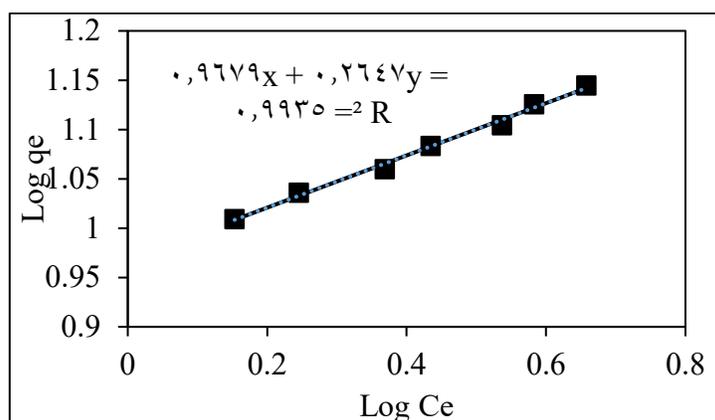
4.3- ايزوثرمات الامتزاز:

1.4.3 Adsorption Isotherm--أيزوثيرم فرندلخ Freundlich isotherm

من أجل معرفة مدى نجاح فرندلخ في وصف عملية الامتزاز فقد تم تطبيق البيانات العملية للامتزاز على المعادلة الرياضية لفرندلخ عن طريق رسم العلاقة البيانية بين $\log q_e$ مقابل $\log C_e$ ، وعن طريقها تم حساب قيم ثوابت فرندلخ (K_f, n) وقد تم حساب قيم (n) من ميل الخط المستقيم وقيم (K_f) من المقطع وكما موضح بالرسم البياني في الشكل (3) حسب المعادلة الآتية :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \dots \dots \dots (10)$$

حيث ان K_f , n تمثلان ثوابت فريندلخ، q_e فتمثل قيمة كمية المادة الممتزة لكل غرام من المادة المازة والتي تعرف بسعة الامتزاز عند حالة الاتزان C_e ، (mg/g) تمثل قيمة تركيز المادة المتبقية الغير الممتزة عند الاتزان (mg/L).



الشكل (3): تطبيق فرندلخ على امتزاز لدواء النابروكسين.

الجدول (7) يوضح قيم ثوابت فرندلخ (K_f , n) ومعاملات الارتباط التي حصلت أثناء تطبيقها على البيانات لعملية لامتزاز النابروكسين.

نوع الكاربون المنشط	اسم الدواء	n	K_f	R^2
SAC	Naproxen	3.777	9.287	0.9935

تشير النتائج المدرجة في الجدول (7) على أن معادلة أيزوثيرم فرندلخ تنطبق على البيانات العملية لنظام الامتزاز المدروس بشكل جيد وذلك من خلال قيم معامل الارتباط القوية جداً القريبة من الواحد وهي (0.9935)، كما تشير قيم (n) المحصورة ضمن المدى (1-10) على أن نظام الامتزاز من النوع المفضل تحكمه قوى فيزيائية [15] و[14] وهذا يتفق مع ما بينته قيم (ΔH) ولقد أشارت دراسة [16] إلى أن قيم (n) الأقل من واحد تتضمن امتزازاً كيميائياً، بينما (n) التي تكون قيمتها أكبر من الواحد فإنها تعبر عن الامتزاز المفضل، أما قيم (K_f) فهي لها علاقة بسعة الامتزاز وهي قيمة طاقة وعامل يعتمد على طبيعة كل من المادة الممتزة والمازة.

2.4.3- ايزوثيرم لانكماير

Langmuir isotherm

إن هذا الأيزوثيرم هو الأكثر شيوعاً وتطبيقاً على البيانات العملية للامتزاز. إذ يتم عن طريقه الحصول على معلومات توضح مدى قابلية المادة المازة على استيعاب جزيئات المادة الممتزة والممثلة بأقصى سعة امتزاز نظرية (Q_{max} mg / g) التي من المفترض أن تكون بشكل طبقة واحدة على السطح، كما يعبر عن قوة ارتباطها بثابت لانكماير (K_L (L/mg)).

طبقت النتائج العملية لامتزاز الدواء على سطح المواد المازة عند حالة الاتزان باستخدام المعادلة الرياضية لأيزوثيرم لانكماير وذلك عن طريق رسم العلاقة البيانية بين ($\frac{C_e}{q_e}$) مقابل C_e ، وتم حساب ثابتي لانكماير (Q_{max}) و (K_L) من ميل ومقطع ذلك الخط المستقيم وكما موضح بالشكل (٤) حسب المعادلة الآتية:

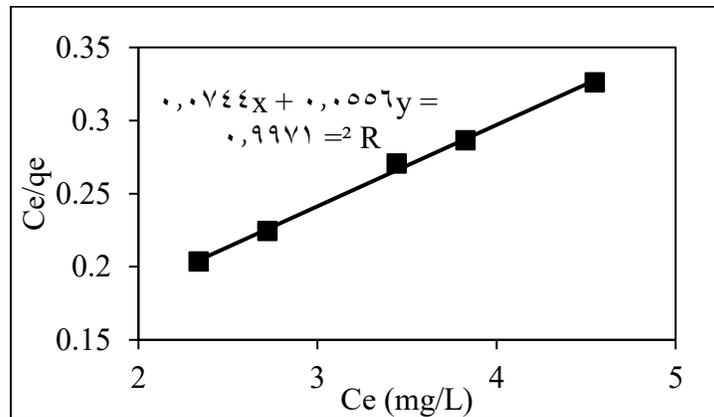
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{b \cdot Q_{max}} \left[\frac{1}{C_e} \right] \dots \dots \dots (11)$$

(١) نحصل على المعادلة بالشكل الآتي: -1 وبترتيب معادلة)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{C_e}{b \cdot Q_{max}} \dots \dots \dots (12)$$

$$K_L = b \cdot Q_{max} \dots \dots \dots (13)$$

حيث أن: b يمثل ثابت ايزوثيرم لانكماير (L/mg) والتي تشير إلى قوة ارتباط الدواء على السطح الماز، K_L يمثل ثابت ايزوثيرم لانكماير (L/mg)، Q_{max} : يمثل السعة القصوى للامتزاز (mg/g).



الشكل (٤): ايزوثيرم لانكماير لامتزاز النابروكسين.

الجدول (٨): قيم ثوابت لانكماير (Q_{max} , K_L) ومعاملات الارتباط التي تم الحصول عليها من خلال تطبيقها على البيانات العمليات لامتزاز الدواء .

نوع المادة المازة	اسم الدواء	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
SAC	Naprox en	17.985	0.747	0.9971

يظهر الشكل (٤) علاقات خطية جيدة من خلال قيم معامل الارتباط عالية (٠.٩٩٧١)، وبذلك يمكن التوصل إلى استنتاج من تطابق النتائج العملية للامتزاز مع هذا الأيزوثيرم في وصف عملية الامتزاز أكبر من انطباقها على فرنديخ. كما أن قيمة ثابت لانكماير (K_L) الذي له علاقة بقوة الترابط بين جزيئات المادة الممتزة بالسطح الماز وهي قليلة وهذا يعني أن القوة الرابطة ضعيفة والذي يدل على أن الامتزاز فيزيائي [17] كما تبين أن قيمة اقصى سعة نظرية للامتزاز (Q_{max}) هي (١٧.٩٨٥) والتي تتجاهل كل التداخلات التي تحدث بين جزيئات المادة المهاجمة فيما بينها وبين الجزيئات المرتبطة على السطح الماز فهي تتجاهل طبيعة المادة المازة بوحدها وانما على أمور أخرى التي تتعلق بطبيعة نظام الامتزاز منها طبيعة المادة الممتزة والمجاميع المرتبطة بها والمساحة السطحية والشكل الهندسي وطريقة ارتباطها بالسطح الماز وكذلك نوع التداخلات التي تحدد مدى ميول الجزيئة إلى السطح الصلب أو المحلول ، لذلك نجد دائماً أن قيمة (Q_{max}) تكون أعلى من قيمة q_e العملية حيث يشير إلى مدى قبول ونجاح نماذج أو شكل الأيزوثيرم المطبق من خلال القيم المقبولة والمفضلة له التي تكون ضمن مدى ($0 < R_L < 1$) والتي يعبر عنه بالمعادلة الآتية : $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i}$(14)

الجدول (٩): قيم عامل الفصل الخالي من الوحدات لدواء النابروكسين.

اسم الدواء	نوع المادة المازة	C_i (mg/L)	R_L
Naproxen	SAC	65	0.020
		70	0.018
		75	0.017
		80	0.016
		85	0.015
		90	0.014
		95	0.0135
		100	0.013
		105	0.012

تشير قيم (R_L) المدرجة في الجدول (٩) إلى أن جميعها تقع ضمن المدى $0 < R < 1$ وهذا يعطي دلالة على أن عملية الامتزاز هي من النوع المفضل أي ذات طبيعة فيزيائية وهذا يدعم ماتوصلنا إليه من دراستنا وهو يتوافق مع دراسات أخرى موجودة في الأدبيات [6] كما تشير قيم (R_L) في الجدول (٩) إلى أن زيادة التركيز يرافقه نقصان في قيم (R_L) وهذا الأمر يعد منطقياً إذ إن زيادة التركيز يعمل على زيادة التداخلات بين الجزيئات المازة مع بعضها من جهة ومع الجزيئات المرتبطة على السطح، هذا الأمر يضعف من قوة ارتباط الجزيئات مع السطح المازة وهذا يتوافق مع دراسة [17].

5.3- الدراسة الحركية

Pseudo

1.5.3- معادلة الرتبة الثانية

second order equation

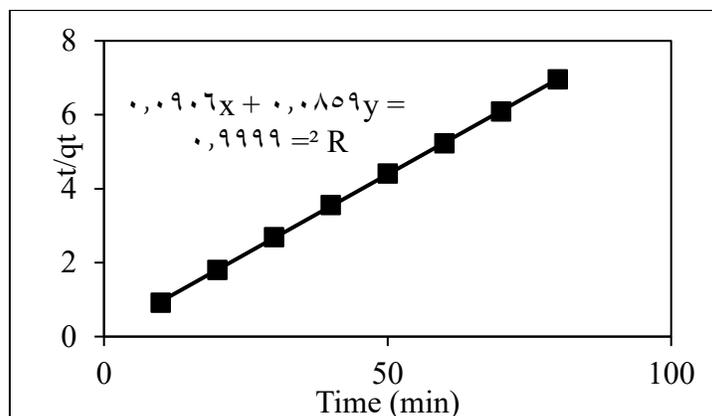
إن معدل سرعة الامتزاز في هذا النموذج يعتمد على سعة الامتزاز للمادة المازة الصلبة وليس على تركيز المادة الممتزة وأن هذه النموذج يختلف عن بقية النماذج الحركية الأخرى. وذلك لأنه يتنبأ بسلوك الامتزاز للمادة الممتزة على طول المدة الزمنية للامتزاز، كما أن الخطوة المحددة لمعدل سرعة الامتزاز تمثل ميكانيكية الامتزاز وطبقاً لهذا النموذج فإن القوى التي تنتج تكون من خلال المشاركة أو التبادل بالإلكترونات بين المادة الممتزة (NPX) والمادة المازة، ويعبر عن هذا النموذج الحركي طبق هذا النموذج من رسم العلاقة البيانية بين (t/q_t) مقابل الزمن ، لقد وجد أن تطابق النتائج العملية للامتزاز على هذا النموذج اعطى قيم عالية معامل الارتباط حيث بلغت (٠.٩٩٩٩) وأن القيمة النظرية لسعة الامتزاز (q) التي تم الحصول عليها من الرسم البياني تتوافق مع القيمة العملية لسعة الامتزاز. كما يمكن استعمال ثابت معدل سرعة الامتزاز (K_2) لإيجاد قيمة السرعة الابتدائية للامتزاز (h) من الرتبة الثانية الكاذبة عن طريق المعادلة (١٧)، وبالإمكان التعبير عن نموذج الرتبة الثانية الكاذبة بالمعادلة الآتية [18] :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (١٥)$$

حيث إن k_2 يمثل ثابت سرعة امتزاز النموذج من الرتبة الثانية الكاذبة ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) والشكل الخطي المتكامل للمعادلة أعلاه بعد تم إجراء التكامل للحدود من ($t=0$) إلى ($t=t$) ومن ($q=0$) إلى ($q=q_e$) بإعادة الترتيب فنحصل على المعادلة المتكاملة التالية:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \dots\dots\dots (١٦)$$

$$h = k_2 \cdot (q_e)^2 \dots\dots\dots (١٧)$$



الشكل (5): نموذج الرتبة الثانية الكاذبة لامتماز للنابروكسين.

الجدول (10): قيم ثوابت السرعة وسعة الامتماز العملية والنظرية للرتبة الثانية الكاذبة ومعاملات الارتباط الحاصلة من خلال تطبيقها على البيانات العملية لامتماز للنابروكسين.

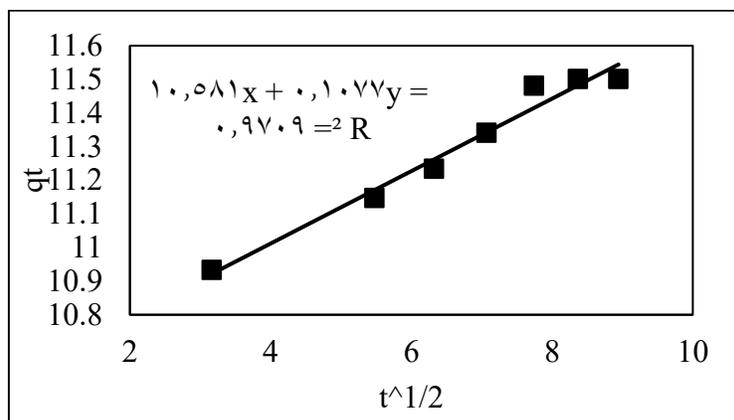
اسم الدواء	نوع المادة المازة	qe (E XP) (mg/g)	qe (Ca lc.) (mg/g)	K ₂ g.mg ⁻¹ .min. ⁻¹	h m g.g ⁻¹ .min. ⁻¹	R ²
Nap roxen	SA C	11.501	11.641	0.0814	1.0772	0.9999

تبين من الشكل (5) ان العلاقة الخطية لتطبيق نموذج الرتبة الثانية الكاذبة ذات معامل ارتباط عالي جداً حيث بلغ (0.9999) وقد تم تحقيق شرط انطباق هذا النموذج لحركية الامتماز على النتائج العملية للامتماز وذلك من خلال تطابق وتقارب القيم العملية لسعة الامتماز عند حالة الاتزان q_eEXP (11.501) مع قيم q_eCalc (11.641) التي تم حسابها نظرياً من تقاطع الخط المستقيم للرسم البياني ولأجل ذلك يمكن القول بأن النتائج العملية للامتماز تخضع لنموذج الرتبة الثانية الكاذبة وعلى طول المدة الزمنية المحددة لعملية الامتماز [19]، وقد يكون من أسباب خضوع النتائج العملية للامتماز مع النموذج هو وجود القوى المؤثرة التي حددت سرعة الامتماز مثل تركيز المادة الممتزة وطبيعة عملية الامتماز ، فضلاً عن المسار الذي تتخذه جزيئات المحلول الممتزة في عملية انتقالها من المحلول إلى سطح المادة المازة وانتشارها خلال مساماته الداخلية ، أما قيم (h) البالغة (10.772) والذي يطلق عليه معدل سرعة الامتماز الابتدائية ، تشير إلى أنه كلما كانت كفاءة الامتماز عالية لدواء النابروكسين فإن سطح المادة المازة سوف يشغل جزيئات المادة الممتزة بشكل أسرع والذي يؤدي إلى تباطؤ سرعة عملية الامتماز بصورة أكبر وهذا يتفق مع ما تم ملاحظته عند دراسة تأثير الزمن على كفاءة الامتماز .

The intraparticle

٢.٥.٣ - معادلة الانتشار الجزيئي الضمني
diffusion model

يستخدم النموذج الجزيئي الضمني لدراسة الخطوة المحددة لمعدل سرعة امتزاز الدواء على سطح المادة المازة، وعبر عنه برسم العلاقة بين (qt) مقابل ($t^{1/2}$) والتي تم توضيحها بالشكل (٦)، وأن النتائج التي تم الحصول عليها من خلال تطبيق هذا النموذج على البيانات العملية لنظام الامتزاز قيد الدراسة أدرجت بالجدول (١١).



الشكل (٦): نموذج الانتشار الجزيئي الضمني لامتزاز النابروكسين.

الجدول (١١): قيم ثوابت الانتشار الجزيئي الضمني ومعاملات الارتباط الحاصلة من خلال تطبيقها على البيانات العملية لامتزاز النابروكسين.

اسم الدواء	نوع المادة المازة	C _i (mg/L)	K _{diff} (mg.g ⁻¹ .min. ^{-1/2})	C (mg.g ⁻¹)	R ²
Naproxen	SAC	8	0.107	10.58	0.9709

تبين من النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول (١١) الموضحة في الشكل (٦) إن ميكانيكية الانتشار الجزيئي الضمني سوف تكون الميكانيكية الوحيدة المسيرة لعملية الامتزاز فقط عندما يعطي رسم العلاقة بين (qt) مقابل ($t^{1/2}$) خطاً مستقيماً يمر في نقطة الأصل، وبما أن هذا الأمر لا يحصل لهذا يستدل على ذلك بأن عملية الانتشار الجزيئي الضمني تلعب دور مهم في عملية إزالة الدواء من محاليلها المائية بواسطة الكربون المنشط وإن النتائج التجريبية تقترح بأنها ليست الميكانيكية الوحيدة المتحكمة والمسيطر عليها على امتزاز الدواء كما هو مبين مسبقاً ولقد أظهرت النتائج المدرجة بالجدول (١١) أن الزيادة في تركيز الدواء يؤدي إلى زيادة القوة الدافعة للامتزاز وبذلك يؤدي إلى زيادة معدل انتشار الدواء [20].

يتراوح زمن التلامس بين (0-80min)، وتم اختيار قيم الرقم الهيدروجيني لمحلول NAP على أنها (2,4,4,6,8,10,12) تم إجراء تعديل الرقم الهيدروجيني باستخدام (NaOH 0.1M) و (HCl 0.1M) وكانت تركيزات NAP الأولية تتراوح بين (65-105ppm)، ولقد أجريت هذه التجارب الديناميكية الحرارية لنظام الامتزاز في ست درجات حرارية مختلفة (288,298,308,318,328,338) المطلقة، وكذلك تم تطبيق العوامل المؤثرة لأيزوثرمات (لانكماير وفرندلخ) في عملية الامتزاز ، وتم استخدام معاملات عند درجات حرارة مختلفة لإجراء التحليل الديناميكي الحراري لأنظمة الامتزاز.

٣- الاستنتاجات:

Conclusion

١. إمكانية استغلال مخروط شجرة الصنوبر كمادة أولية في تحضير نوع مختلف من الكربون المنشط.
٢. أعطت نتائج ايزوثرمات الامتزاز فرندلخ ولانكماير وتيمكن علاقة خطية جيدة ومعامل ارتباط جيد.
٣. أعطت نتائج حركية الامتزاز على إمكانية تطبيق معادلات الرتبة الثانية الكاذبة ومعادلة الانتشار الجزئي الضمني علاقة خطية جيدة.
٤. تبين قيم ΔS° السالبة على ان عملية الامتزاز تقلل من عشوائية النظام وبالنتيجة يزيد من انتظام الدواء الممتز على السطح الماز.
٥. تدل قيم ΔG° السالبة على تلقائية نظام الامتزاز على السطح الماز عند الاتزان.
٦. تدل قيم ΔH السالبة على ان عملية الامتزاز باعثة للحرارة.
٧. ان الكربون المنشط المحضر تبين ان دواء النابروكسين عند وزن 0.18 g كانت النسبة تساوي ٩٧.٢٥% اي كان يعطي كفاءة عالية أما السعة أعطت تساوي ١١.٤٨١يدل على ان السعة للامتزاز جيدة.

٤- المصادر:

References

- [1] Mokhtarpour, M., Shekaari, H., Martinez, F. and Zafarani-Moattar, M.T., 2019. Performance of local composition models to correlate the aqueous solubility of naproxen in some choline based deep eutectic solvents at T= (298.15-313.15) K. *Pharmaceutical Sciences*, 25(3), pp.244-253.
- [2] Kurtulbaş, E., Bilgin, M., Şahin, S. and Bayazit, Ş.S., 2017. Comparison of different polymeric resins for naproxen removal from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 241, pp.633-637.

- [3] J.R. Domínguez-Vargas, T. Gonzalez, P. Palo, E.M. Cuerda-Correa, Removal of Carbamazepine, Naproxen, and Trimethoprim from Water by Amberlite XAD-7: A Kinetic Study, *CLEAN – Soil, Air, Water*. 41 (2013) 1052–1061. doi:10.1002/clen.201200245.
- [4] Z. Yu, S. Peldszus, P.M. Huck, Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—Naproxen, carbamazepine and nonylphenol—on activated carbon, *Water Res.* 42 (2008) 2873–2882. Doi: 10.1016/j.watres.2008.02.020.
- [5] Abdullah A. M. (2019) “A study of adsorption of a nanomaterial prepared from lemon leaves in the medical and industrial fields” M.Sc. Thesis, college of education, Samarra University/ Iraq.
- [6] AL - Sayd Toohee , H.T. (2019) . Thermodynamic and kinetic study of the adsorption of Azo dyes derived from (4 - aminoantipyrine) 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.
- [7] Tun, H. and Chen, C.C., 2021. Isothermic heat of adsorption from thermodynamic Langmuir isotherm. *Adsorption*, 27(6), pp.979-989.
- [8] Bulut, Y., Gözübenli, N. and 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.
- [9] Ng, K.C., Burhan, M., Shahzad, M.W. and Ismail, A.B., 2017. A universal isotherm model to capture adsorption uptake and energy distribution of porous heterogeneous surface. *Scientific Reports*, 7(1), p.10634.
- [10] Hesas, R.H., Arami-Niya, A., Daud, W.M.A.W. and Sahu, J.N., 2013. Preparation and characterization of activated carbon from apple waste by microwave-assisted phosphoric acid activation: application in methylene blue adsorption. *BioResources*, 8(2), pp.2950-2966.
- [11] Cao, Y., Nakhjiri, A.T. and Ghadiri, M., 2021. Numerical investigation of ibuprofen removal from pharmaceutical wastewater using adsorption process. *Scientific reports*, 11(1), p.24478.
- [12] Wu, C.H., 2007. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of hazardous materials*, 144(1-2), pp.93-100.
- [13] Ngernyen, Y., Petsri, D., Sribanthao, K., Kongpennit, K., Pinijnam, P., Pedsakul, R. and Hunt, A.J., 2023. Adsorption of the non-steroidal anti-inflammatory drug (ibuprofen) onto biochar and magnetic biochar prepared

- from chrysanthemum waste of the beverage industry. RSC advances, 13(21), pp.14712-14728.
- [14] 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.
- [15] Bulut, Y., Gözübenli, N. and 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.
- [16] Al-Dabouni, S.A. (2018). " Study thermodynamic and kinetic of the adsorption of a number of Azo dyes on different types of thermally activated clays". PhD thesis, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul/ Iraq.
- [17] Abd Elhafez, S., El-Maghraby, A., & Taha, N. (2021). Adsorption Studies of Cationic Dye on Raw And Modified Sugarcane Bagasse from Aqueous Solutions: Kinetic and Isotherm Aspects. Egyptian Journal of Chemistry, 64(3), 1593-1600.
- [18] Fadzail, F., Hasan, M. and Mokhtar, Z., 2021. Adsorption of ibuprofen using activated carbon derived from Dillenia Indica peels. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 646, No. 1, p. 012031). IOP Publishing.
- [19] Ngernyen, Y., Petsri, D., Sribanthao, K., Kongpennit, K., Pinijnam, P., Pedsakul, R. and Hunt, A.J., 2023. Adsorption of the non-steroidal anti-inflammatory drug (ibuprofen) onto biochar and magnetic biochar prepared from chrysanthemum waste of the beverage industry. RSC advances, 13(21), pp.14712-14728.
- [20] Al-Hyali, E.A.S., AL-Memary, K. A.O., and AL-Sayd Toohi, H. T.S., (2020), 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, Pp.233-241.