

Mechanism, Kinetic And Thermodynamic For Transport Of Citric Acid Ions To Removal By Adsorption Using Electrical Conductivity, Potential Difference And Acidity Function

Dr.Khaleel-Ibraheem-AL-Niemi

Department of Chemistry-College of Education of pure science
University of Mosul

Received
26/09/2018

Accepted
03/12/2018

Abstract

In this research used the electrical conductivity, potential difference, acidity function and the probability Sticking on surface were used to detected the mechanism of Ions transportation of citric acids by adsorption from the solution to the surface of solid particles using anew adsorptent clay. The kinetics model (pseudo first and second order, Eleovich kinetic and Intraparticle diffusion) applied on the experimental results of adsorption as well as Freundlich and Tempkin isotherms, this study arrived to that the a high transportation of acid ions to the surface to form a surface complexation model with solid particles happened at low concentrations and temperatures, the result of adsorption obeyed the pseudo first order kinetic, and the Intraparticle diffusion occurred was a controlled process , the constants K_F , K_T for isotherms used to calculated the thermodynamic functions $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ for adsorption process.

Key words: Mechanism , Kinetic , Thermodynamic , Citric Acid , Adsorption

ميكانيكية وحركية وثرموداينميكية انتقال ايونات حامض الستريك لإزالته بعملية الامتزاز باستعمال التوصيلية الكهربائية وفرق الجهد والدالة الحامضية

د. خليل إبراهيم عبد الله أنعمي

قسم الكيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة الموصل

تاريخ الاستلام 2018/09/26
تاريخ القبول 2018/12/03

الخلاصة

استعملت في هذا البحث ولأول مرة قيم التوصيلية الكهربائية وفرق الجهد والدالة الحامضية واحتمالية الالتصاق على السطح للكشف عن ميكانيكية انتقال ايونات حامض الستريك بعملية الامتزاز من طبقة المحلول إلى سطح الصلب باستعمال مادة مازة جديدة، تم تطبيق النماذج الحركية للامتزاز (رتبة اولى وثانية كاذبة وحركية اليوفيج والانتشار الدقائق الضمني) على النتائج العملية للامتزاز فضلا عن ايزوثيرمي فرنلخ وتيمكن، اظهرت هذه الدراسة انتقالية عالية لهذا الحامض لتكوين معقد السطح عند التراكيز المخففة ودرجات حرارية منخفضة وانطباقها على حركية الرتبة الاولى الكاذبة وحصول انتشار دقائق ضمني مسيطر عليه لهذه الايونات واستعمل ثابت فرنلخ وتيمكن للحصول على الدوال الثرموداينميكية $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ لعملية الامتزاز.

الكلمات المفتاحية : ميكانيكية , حركية , ثرموداينميكية , حامض الستريك , امتزاز

المقدمة

نظرا لأهمية حامض الستريك من الناحية الحياتية والفيولوجية وهي نواتج حياتية ذات فعالية مهمة [1] , فضلا عن الأهمية الصناعية [2] كمواد غذائية وأملاحها عند تغذية الحيوانات [3], وفي مجال التربة [4], وفي تكوين معقدات عضوية مع العديد من العناصر الفلزية [5], في المحاليل المائية لتكوين معقدات بشكل دايمر او حلقي لغرض ابتزاز الفلزات من التربة أو المحاليل المائية لها [6] ان هذا الحامض هو مركب كيميائي تجاري ويستهلك حول العالم بصورة رئيسه في الأغذية [2] و عمليات التخمر وهو حامض موجود في الفواكه ويضاف إلى الأطعمة والمشروبات وكمضاد للأكسدة.

وبناءً على هذه الأهمية فقد أجريت هذه الدراسة بصورة معمقة لفهم الظروف المهمة والأفضل في إزالة هذا الحامض والعوامل المؤثرة في ذلك لقد لاحظنا من خلال مراجعتنا للدوريات أهمية هذا الحامض في تكوين معقدات مع الكثير من العناصر وهذا ايضا ممكن مع الاكاسيد الفلزية الموجودة في محتويات الرمل المستعمل كمادة مازة في هذه الدراسة كونه يحتوي على أكثر من مجموعه كربوكسيلية ومجموعه هيدروكسيل كحولية ذات صفة حامضية ضعيفة

تقبل الشحنة السالبة اي توفر مجاميع متعددة قابله للارتباط مع الاوكسيد الفلزي. لقد استعمل في هذه الدراسة ولأول مره بعض الخصائص الكهربائية مثل التوصيلية الكهربائية وفرق الجهد ودرجة التفكك و ثابت التأين لاستنباط ميكانيكيه الانتقالية الأيونية لهذا الحامض من المحلول إلى السطح لأنه كما هو معروف إن الجهد كميته عدديه ليس له اتجاه ولا يعتمد على الطريق الذي تسلكه الشحنة عند نقلها إلى نقطة معينة ومجموع الشحنات التي تحملها الايونات الموجبة والسالبة ينتج عنها جهد يساوي مجموع الشحنات، والفولت هو الفرق في الجهد بين نقطتين وإذ ان المحلول الحامضي يحتوي هذه الايونات بشحناتها والجسيمات الصلبة للرمل تحوي الاكاسيد الفلزية الحاملة للشحنات إذ تواجدها سوية يؤدي إلى إنشاء فرق في الجهد بين طبقة المحلول والطبقة الصلبة.

ان دراسة حركية الامتزاز مهمة لقياس معدل سرعة ازالة الملوثات من المحاليل المائية إلى السطح الصلب للجزيئة الحامضية بعد تغلبها على التداخلات الجزيئية التي تعيق وصولها إلى دقائق السطح الصلب إذ ان معدل سرعة التفاعل يعطي معلومات عن كفاءة المادة المازة والفتها مع المادة الممتزة فضلا عن تحديد ميكانيكيه الامتزاز من خلال تأثير زمن التماس وهذه تتم بمراحل ثلاثة، وتتوفر في الادبيات العديد من النماذج الحركية التي يمكن استعمالها [7-12] ولغرض وصف نظام الامتزاز عند حالة التوازن والعلاقة بين المادة الممتزة والسطح تستعمل نماذج من ايزوثيرمات الامتزاز لتطبيقاتها على النتائج العملية للامتزاز وتتجز باستعمال محاليل بتركيز مختلفة او ثابتة وكمية ثابتة من المادة المازة والمشهور من هذه النماذج هو فريندلخ وتيمكن

$$\text{Log } q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{نموذج فريندلخ})$$

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{نموذج تيمكن})$$

ان استعمال ثابت فريندلخ (K_f) وتيمكن (K_T) كثوابت اتران لسعة الامتزاز وثابت توازن التأصر وهي تشير إلى اقصى طاقة تأصر في ايزوثيرم تيمكن في حساب القيم الترموداينميكية $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ التي تصف نظام الامتزاز من إذ التلقائية وطبيعة الامتزاز فيزيائي او كيميائي من خلال قيم ΔH واشارتها وفي دراسة عشوائية نظام الامتزاز وانتظام الجزيئات في المحلول والسطح الماز [13]

المواد وطرائق العمل

1-المواد الكيميائية: استعملت المواد الكيميائية حامض الستريك، بوتاسيوم هيدروجين فثاليت، هيدروكسيد الصوديوم مجهزة من شركة BDH,Fluka بدون تنقية اضافية، دليل الفينوفثالين، ماء مقطر.

2-المادة المازة المستعملة في الامتزاز:

تم تجميع مادة الرمل من منطقة تسمى عين صغيرة في المنطقة الغربية من العراق وحفظ في حاويات نظيفة ثم اجريت عليه عملية النخل باستعمال منخل خاص (75 مايكروميتر) جفف الرمل المنخول للتخلص من الماء ان وجد.

3-الاجهزة المستعملة:

A- جهاز هزاز كهربائي يحتوي على حمام مائي نوع (Julabo sw 23) لغرض اجراء عملية الامتزاز وضبط درجة حرارة المحاليل الحامضية

B- جهاز قياس التوصيلية الكهربائية لقياس توصيلية المحاليل الحامضية وقياس الدالة الحامضية وفرق الجهد باستعمال جهاز من نوع (JEN WAY 3510 pH meter).

C- جهاز قياس الدالة الحامضية وفرق الجهد: تمت القياسات باستعمال جهاز من نوع (pH meter / HANNA instruments.code pH 211 SIN: 52058 I, LOT 11061, Romania)

وضبطت الدالة الحامضية باستعمال محاليل منظمه (pH4, pH9) بطريقه خاصة بهذا الجهاز .

D- تحضير المحاليل: تم تحضير محلول أصلي (0.1) مولاري لكل حامض ثم حضرت تراكيز مختلفة منه بمقدار (0.01, 0.03, 0.05, 0.065, 0.08, 0.1) مولاري واستعمل منها 50 مل من كل تركيز لأجراء عملية الامتزاز، تم تسحيح المحاليل الحامضية بعد الامتزاز بمحلول هيدروكسيد الصوديوم الذي تم ضبط عيارتيه باستعمال محلول هيدروجين بوتاسيوم فتاليت والفينوفثالين كدليل.

E- الدراسات الحركية: انجزت عن طريق استعمال 50 مل من الحوامض في ستة دوارق عند الظروف المثالية لأمتزاز عند تركيز مثالي ثابت إذ تم ترشيح محتويات الدوارق بعد عملية الامتزاز في ازمان مختلفة (3, 5, 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60) دقيقة بعد وضع فاصل زمني كافٍ بين الدوارق لأجراء عملية التسحيح إذ تم تقدير كميته الممتزة عند كل زمن ثم طبقت النماذج الحركية الاولى والثانية الكاذبة وحركية اليوفيج فضلا عن السرعة الابتدائية للانتشار الدقائق الضمني.

F- دراسة الايزوثيرم: طبقت النتائج العملية للأمتزاز عند الظروف المثالية على نموذج ايزوثيرم فرنلدخ وتيمكن لحساب ثوابتها العملية التي تفسر طبيعة العلاقة بين المادة المازة والممتزة عند درجات حرارية مختلفة او تراكيز مختلفة.

G- الظروف المثلى للامتزاز:

- 1- وزن الرمل كمادة مازة: 0.1 غرام / النسبة المئوية للامتزاز 96%
- 2- التركيز الابتدائي: 0.01 مولاري / النسبة المئوية للامتزاز 97%
- 3- زمن التماس: 15 دقيقة / النسبة المئوية للامتزاز 99%
- 4- درجة الحرارة المثلى: 45 °م / النسبة المئوية للامتزاز 78.5%

النتائج والمناقشة

ان تفسير ميكانيكيه الامتزاز وكيفيه حصوله والعوامل المؤثرة فيه امر مهم لاختيار افضل الظروف لتصميم نماذج الامتزاز و الحصول على نتائج مهمة في عمليات ازاله الملوثات بطريقه الامتزاز والأهمية الاقتصادية لها وفي هذا البحث امران مهمان هما استعمال ماده مازة طبيعية وهي الرمل واستعمال وسائل مهمة وجديدة للوصول إلى فهم واضح عن طبيعة الامتزاز بصورة معمقة ومن هذه الوسائل التي اعتمدت ولأول مره هو استعمال النتائج التي اعتمدت على التوصيل الكهربائي للمحلول الحامضي فضلا عن فرق الجهد والدالة الحامضية التي تدعم تصورنا عن كيفيه انتقال الايونات من المحلول إلى سطح المادة المازة الصلبة وهل هو انتقال ايوني ام جزيئي والعوامل المؤثرة على هذا الانتقال وسنوضح هذه الوسائل مع دراسات اخرى تدعم النتائج التي تم الحصول عليها.

1- استعمال قياسات التوصيل الكهربائي وفرق الجهد والدالة الحامضية في تفسير ميكانيكيه الامتزاز

حامض الستريك: -

من المعروف ان التوصيلية الكهربائية في المحاليل تنتج من حركة ايونات حرة في المحلول ونعتقد ان التوصيلية الكهربائية في المحاليل الحامضية قيد الدراسات سببها توصيلية ايون (H^+) الصغير الحجم والسريع الحركة الناتج من تأين الحامض أما الايون السالب للحامض فان توصيلته قليلة و صعوبة بسبب كبر حجم الايون بالمقارنة مع (H^+) وكما وضحنا ان هذه الايونات تحمل شحنات كهربائية موجود داخل المحلول وتعطي جهداً كهربائياً هو كمية عدديه [14] وليس له اتجاه ولا يعتمد على الطريق الذي تسلكه الشحنة عند نقلها إلى نقطة معينة و ينتج عن مجموع الشحنات التي تحملها الايونات جهداً يساوي مجموع جهد الشحنات النقطية وهذا الجهد بمقدار الفولت وهو الفرق في الجهد بين نقطتين إذ يتطلب طاقة عند نقل شحنة صغيرة من نقطة إلى اخرى والسطوح الصلبة ايضا تمتلك شحنات مستقطبة بفعل وجود الاكاسيد الفلزية في تركيبة الرمل والشحنات دائما تحاول ان تتساب على الجسم نحو الموضع الذي تكون فيه طاقته الوضعية أوطأ وإذا كان هناك فرق في الجهد فان الشحنات تستمر في الانسياب حتى يتوفر شرط الاتزان الذي عنده تتوقف الشحنات عن الانسياب حتى الوصول إلى تساوي الجهد بين النقطتين [14] وعلى هذا المبدأ ووجود محلول حامضي حاو على ايونات حاملة للشحنات الكهربائية موجبة وسالبة وبوجود سطح الرمل المشحون كهربائياً وسينشأ فرق في الجهد بين المحلول والسطح إذ تم قياس فرق جهد المحلول قبل الامتزاز ثم بعد الامتزاز بوجود الرمل وعند ملاحظه النتائج في الجدول (1) و(2) نتوصل إلى الاستنتاجات الآتية:

1- زيادة التوصيل الكهربائي لمحلول حامض الستريك قبل الامتزاز جدول (1) مع زيادة التركيز يرافقها

انخفاض بالدالة الحامضية بسبب زيادة ايونات (H^+) الناتجة من تفكك الحامض مع انخفاض في درجة التفكك والتأين بسبب ان زيادة التركيز يزيد من التداخلات الجزيئية بتكوين الاواصر الهيدروجينية بين جزيئات الحامض [15] كما ان فرق الجهد يزداد بزيادة تركيز المحلول الحامضي.

2- عند ملاحظة النتائج في الجدول (2) بعد الامتزاز إذ وجود سطح الصلب (الرمل) يتبين لنا انخفاض في

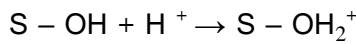
التوصيلية الكهربائية للمحلول يرافقها زيادة في الدالة الحامضية وانخفاضاً في فرق الجهد للقيم في الجدول (2) عن القيم في الجدول (1) وهذا يعطي مؤشراً مفاده حصول نقص في الايونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي نتيجة حصول تقييد لها ونعتقد وبناءً على النتائج التي تم الحصول عليها يمكن ان نبين سبب ذلك هو حصول ميكانيكية الانتقال الآتية:

A- حصول انتقال لأيونات (H^+) من المحلول إلى سطح الاجسام الصلبة المشحونة الملامسة للمحلول

الحامضي والتي تحمل شحنة معاكسة للشحنات التي يحملها ايون (H^+) في المحلول ومعاكسة للشحنة السالبة التي يحملها الايون الحامضي السالب وهذا الانتقال ادى إلى انخفاض التوصيل الكهربائي للمحلول وارتفاع الدالة الحامضية وانخفاض في فرق الجهد بين المحلول والسطح الصلب وان ارتفاع قيمة الدالة الحامضية يعني انخفاضاً في ايونات (H^+)، وهذا قد حدث عند التركيز الأول المخفف إذ ان الايونات والجزيئات متباعدة عن بعضها البعض إذ يكون تأثير التداخلات الجزيئية والتجاذبات الكهروستاتيكية قليلا وهذا يعطي حرية لأيونات للتوصيلية الالكتروليتيية والانتقال الى السطح ونلاحظ انه كلما زاد التركيز صحيح

فإنه يؤدي الى زيادة عدد الايونات في المحلول وتزداد التوصيلية الكهربائية الا ان حركتها تكون ضمن حدود المحلول فقط إذ لا تستطيع الانتقال الى السطح للامتزاز ولهذا نلاحظ الفرق في الدالة الحامضية قبل وبعد الامتزاز يقل كلما زاد التركيز وتحصل محدودية للانتقال . كما ان زيادة التركيز تعمل على مقاومة حركة الانتقال الكتلي للمادة الممتزة بين الطور السائل والصلب [16].

B- ان انتقال ايون (H^+) يكون سريعاً لسببين هما: الاختلاف بين شحنة السطح والمحلول مع وجود فرق بالجهد بينهما يحصل انتقال لأيون (H^+) إلى السطح حتى الوصول إلى حالة التوازن بإذ يكتسب السطح الصلب وبوجود المذيب الماء الذي تتواجد معه الشحنة الموجبة [17][18][19]. ان التفاعل الكيميائي الذي يحدث بعد تداخل أكسيد فلزي - ماء مهم جداً وان مجموعته الهيدروكسيل على سطح الاوكسيد الفلزي هي امفوتيري في طبيعته وان تفاعل تأين السطح يحدث بالاعتماد على الدالة الحامضية للمحلول كوسط [20].



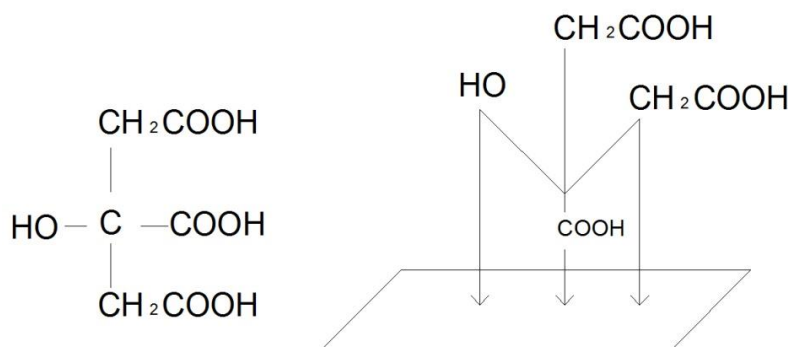
إذ يحدث تداخل قوي للمادة الممتزة مع المادة المازة من خلال مجموعة هيدروكسيل السطح وخصوصاً سطح أكسيد الألمنيوم الذي يتداخل مع الماء مكوناً عدد من المواقع بطاقة ارتباط مختلفة.

C- بعد اكتساب السطح الصلب الشحنة الموجبة سيتم انتقال جزيئة الحامض بشكلها الايوني إلى السطح بالتجاذب الكهرو ستاتيكي (امتزاز فيزيائي) قد يتحول إلى كيميائي وهذا سيبينه النتائج اللاحقة عند دراسة قيم (S^*) وعند حصول الامتزاز سيتحول المحلول الحامضي من محلول غير مستقر كهربائياً بفعل وجود فرق جهد عال في المحلول إلى محلول فيه استقراره كهربائية بعملية الامتزاز وانخفاض فرق الجهد ومن الجدير بالذكر ان درجة تفكك الحامض يحصل لها انخفاض واضح وهذه اشارة إلى انخفاض في عدد الايونات الحرة في المحلول التي تقوم بعملية التوصيل الكهربائي (H^+) ويصاحب هذا الانخفاض انخفاض في ثابت التأين الذي يمثل (عدد الايونات الحرة والمقيدة في المحلول) بعد عملية الامتزاز بشكل واضح.

ان النتائج السابقة تدعمها نتائج دراسة زمن تماس الحامض مع السطح الصلب إذ اظهرت ان نسبة عالية من انتقال الايونات الموجبة ثم السالبة يحدث في خلال (12) دقيقة إذ تصل نسبة الامتزاز إلى (99.36%) وتبقى هذه النسبة او تنقص قليلاً إذ تبقى نسبة الامتزاز ثابتة بمقدار 82.73% لحد (60) دقيقة ،ان عملية انسحاب الايونات الموجبة إلى السطح حتى حصول التوازن إذ تتعادل الشحنات الموجبة والشحنات السالبة على السطح وتتداخل مع طبقة من جزيئات الماء لتكوين سطح حامل للشحنة الموجبة [20,21] وبعد انتقال الأنيون السالب أيضاً ستتكون على السطح طبقة متعادلة من الايونات بالامتزاز الفيزيائي وهي طبقة ساكنة غير متحركة وحسب نظرية هيلومتزكوي Heleometze koy [18] وان وجود ايونات غير ممتزة في المحلول وهي قليلة تمثل الطبقة المتحركة وبعد عملية الامتزاز سينشأ نوعان من الجهد يمثل الجهد الكلي وهو الجهد بين الطبقة غير المتحركة من الايونات ودقائق السطح الصلب والجهدان هما: الجهد الكهروحركي وهو جهد بين الطبقة غير المتحركة من الايونات وطبقة الايونات المتحركة والآخر هو جهد كهروكيميائي وهو جهد يختلف من طبقة إلى اخرى والجهد عبر اي نقطه في الطبقات الأيونية من سطح الدقائق الرملية في المحلول وبعد عملية الامتزاز وتوقف تحرك الشحنات نحو السطح وانخفاض التوصيل الكهربائي وفرق الجهد فأن الجهد الكهروكيميائي بعد الامتزاز سيمثل الجهد الكلي.

ان نسبة الامتزاز العالية لحامض الستريك بسبب وجود أكثر من موقع واحد في الجزيئة له القابلية على الامتزاز وهذا

ملاحظ عند دخول حامض الستريك مع الانزيم المحفز [1] إذ تكون جزيئة حامض الستريك بشكل رباعي السطوح ترتبط فيها المجموعة الحامضية (COOH) والكحولية (OH) ومجموعة (CH₂COOH) على مواقع ثلاثة. ان ارتباط حامض الستريك مع مجاميع السطح يكون نموذج لمعقد السطح بإمتزاز قد يكون فيزيائي او كيميائي وقد يكون تعدد المجاميع القابلة للارتباط مع مجاميع السطح هي السبب في الحصول على نسب امتزاز عالية كلما زاد زمن الامتزاز وتبقى ثابتة بعد حالة التوازن عند نسب جيده والملاحظ ايضا ان كفاءة الامتزاز تكون عالية في المحاليل المخففة (0.01) مولاري.



جدول (1) التوصيلية الكهربائية، الدالة الحامضية، درجة التفكك وثابت التآين لحامض الستريك عند تراكيز مختلفة قبل الامتزاز (25 م°).

Conc.(M)	التوصيلية الكهربائية S.CM ⁻¹	pH	فرق الجهد (mv)	درجة التفكك α	ثابت التآين Ka
0.01	115	3.22	219.0	0.9829	0.5649
0.03	297	2.73	245.0	0.8461	0.1395
0.05	374	2.60	253.4	0.6393	0.0566
0.065	400	2.58	255.3	0.5259	0.03791
0.08	409	2.57	256.0	0.4369	0.0271
0.1	466	2.54	257.2	0.3982	0.0263

جدول (2) التوصيلية الكهربائية، الدالة الحامضية، درجة التفكك وثابت التآين لحامض الستريك عند تراكيز مختلفة بعد الامتزاز (25 م°).

Conc.(M)	التوصيلية الكهربائية S.CM ⁻¹	pH	فرق الجهد (mv)	درجة التفكك α	ثابت التآين ka	%Ads
0.0056	60	4.30	156.9	0.90799	0.0501	44
0.0280	210	3.72	191.8	0.6355	0.0310	6.6
0.0490	259	2.97	231	0.4479	0.01781	2.0
0.0546	285	2.80	231.5	0.4423	0.01915	16
0.063	286	2.96	232.9	0.3847	0.01515	21

0.0826	334	2.89	237.2	0.3426	0.01464	17.4
--------	-----	------	-------	--------	---------	------

2- دراسة مقدار تغطية حامض الستريك بتركيز ودرجات حرارية مختلفة: - درست مقدار التغطية عند تراكيز مختلفة والنتائج مدرجة في الجدول (3) إذ تزداد مقدار التغطية بزيادة التركيز لوجود مواقع مؤهلة لامتزاز الايونات ولحد تركيز (0.05) مولاري إذ بعد هذا التركيز يحصل انخفاض في مقدار التغطية عند استعمال (0.05) غم من المادة المازة وزمن تماس مقداره (60) دقيقة ودرجة حرارة (30 م°) وعند الدالة الحامضية الطبيعية ان انخفاض مقدار التغطية بزيادة التركيز يعني انخفاضاً في عدد المواقع المؤهلة، وزيادة التنافس بين الأيونات السالبة للامتزاز على مواقع محدودة على السطح لذلك يقل مقدار التغطية والعامل الأخير الذي يقلل من انتقال الايونات عند زيادة التركيز هو زيادة التداخلات الجزئية [15] والتجاذبات الكهروستاتيكية مع اقتراب الايونات الحامضية والجزئيات من بعضها البعض فيقل عدد الايونات المنتقلة للسطح عند ثبوت العوامل الأخرى المؤثرة فتقل التغطية أما تأثير درجة الحرارة على مقدار التغطية يمكن ملاحظتها في الجدول (3) ايضاً إذ أن زيادة درجة الحرارة يصاحبه زيادة في مقدار التغطية باستمرار عند ثبوت (التركيز 0.01 مولاري ، 0.05 غم مادة مازة والدالة الحامضية الطبيعية) لان زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة الطاقة الحركية للأيونات في المحلول وزيادة تأين الحامض وإزالة التداخلات الجزئية (كسر الاواصر الهيدروجينية)[15].

جدول (3) مقدار التغطية لحامض الستريك على سطح الرمل عند تراكيز ودرجة حرارة مختلفة.

Conc.(M)	مقدار التغطية θ	Temp c°	مقدار التغطية θ	وزن مادة مازة (غم)	مقدار التغطية θ
0.01	0.56	20	0.078	0.02	0.04
0.03	0.933	25	0.104	0.05	0.20
0.05	0.980	30	0.128	0.07	0.36
0.065	0.840	35	0.275	0.09	0.55
0.08	0.78	40	0.327	1.0	0.68
0.1	0.75	45	0.378		

اما مقدار التغطية عند تغير كميته المادة المازة فالملاحظ من الجدول (3) ان قيمة (θ) تزداد بزيادة كميته المادة المازة بسبب الزيادة المستمرة في عدد المواقع المؤهلة للامتزاز (تثبيت كافة العوامل المؤثرة في الامتزاز).

3- دراسة احتمالية الالتصاق S^* على السطح وطاقة التنشيط الظاهرية لحامض الستريك: -

لغرض الوصول إلى نتائج دقيقة تمكننا من فهم طبيعة ميكانيكيه الامتزاز (فيزيائي ام كيميائي) تم تطبيق معادلة ارهينوس المطورة [22]

$$S^* = (1 - \theta) e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad \theta = \text{مقدار التغطية على السطح}$$

$$\ln(1 - \theta) = \ln S^* - \frac{Ea}{RT}$$

لغرض الحصول على قيم ل (S^*) احتماليه الالتصاق على السطح ونوعه وطاقة التنشيط الظاهرية ترسم العلاقة

البيانية للحصول على مقطع يمثل $\ln S^*$ والميل $= -\frac{Ea}{R}$ إذ كانت قيمة ($S^*=1.001$) وهذا يعطي استنتاجاً مفاده ان ميكانيكية امتزاز حامض الستريك هي مزيج من ميكانيكية الامتزاز الفيزيائي والكيميائي و هي السائدة ونعتقد ان الامتزاز الكيميائي يحصل بين مجاميع السطح المانحة للإلكترونات (الأكاسيد الفلزية) والايون السالب لحامض الستريك بعد ان يحصل امتزاز فيزيائي لأيون (H^+) وجزيئات الماء أي ان الخطوة الأولى هي تهيئة سطح الامتزاز بتحويله الى شحنات مستقطبة موجبة ونظرا لاحتواء الحامض على أكثر من مجموعة حامضية قابلة للتأين و(OH) الكحولية ذات الصفة الحامضية الضعيفة [23] والذي هو اقل حامضية من الماء وسرعة حركة (H^+) في المحلول وهذا ادى إلى الحصول على توصيلية كهربائية جيدة ونسب امتزاز عالية.

اما طاقة التنشيط الظاهرية (appereant activation energy) ذات قيمة جيدة ($Ea=806.20$ j/mole) وهذا يشير إلى حاجه نظام الامتزاز إلى طاقة لاسيما المرحلة الاولى منه وهو الامتزاز الكيميائي لأيون (H^+) على السطح وزيادة الطاقة الحركية للأيون السالب لحامض الستريك بالامتزاز الفيزيائي والذي يؤكد هذه النتائج ان زيادة درجة الحرارة لحد (50° م) إذ تزداد كفاءة الامتزاز عندها.

من المعروف ان لحامض الستريك القابلية على تكوين معقدات فلزية مع الفناديوم والرصاص والنحاس وغيرها إذ تزال هذه العناصر بامتزازها من المحاليل المتواجدة فيها [24,6,5].

ان قيمة طاقة التنشيط تشير إلى احتمالية تكوين معقد السطح بين الحامض والاكاسيد الفلزية الموجودة في الرمل وقد يكون هذا سبب الحصول على نسب عالية تصل إلى أكثر من 99% وتم الحصول على ($R^2=0.90$).

4-دراسة حركية امتزاز حامض الستريك على سطح الرمل: -

حركية الامتزاز عملية معقدة تجري بمراحل متعددة وبطاقات تنشيط مختلفة تتضمن انتقال الجزيئات من الطور السائل بعد التغلب على التداخلات الجزيئية بين المادة الممتزة والتجاذبات الكهروستاتيكية او الاواصر الهيدروجينية بين جزيئات المادة نفسها او مع المذيب وهذه الحركية ليست كحركية التفاعلات البسيطة المتضمنة طاقة تنشيط ثابتة وسرعة محدودة.

تتوفر في الأدبيات العديد من النماذج الحركية مثل حركية الرتبة الأولى والثانية الكاذبة إذ يمكن الاستفادة من سعة الامتزاز عند أزمان تماس مختلفة تتضمن الدقائق الأولى من عملية الامتزاز حتى الوصول إلى حالة التوازن، إن انطباق النموذج الحركي يمكن تحقيقه بالحصول على علاقة خطية جيدة عند تطبيق النموذج الحركي وتكون سعة الامتزاز العملية عند حالة التوازن مقارنة لسعة الامتزاز النظرية المحسوبة من تقاطع الخط المستقيم والحصول على معامل ارتباط عال باقترابها من قيمة الواحد. ان تطبيق نموذج حركية الرتبة الأولى الكاذبة على نتائج الامتزاز العملية اظهر الحصول على علاقة خطية بمعامل ارتباط مقداره ($R^2=0.95$) وكما مبين في جدول (4)

جدول (4) نتائج تطبيق حركية الرتبة الاولى والثانية الكاذبة بدرجة حرارة (25° م) لحامض الستريك

Citric Acid	qe(mg/gm) Experimental	Pseudo First order model			Pseudo Second order model
	0.009936	$K_1 \text{ min}^{-1}$	qe(mg/gm) Theoretical	R^2	لا تنطبق النتائج للامتزاز على هذا النموذج مطلقا
		0.3039	0.01356	0.96	

وعند تطبيق نموذج الرتبة الثانية الكاذبة فإنه لا ينطبق نهائياً إذ يتم الحصول على خط مستقيم عند رسم العلاقة الخاصة بالنموذج وبميل صفر.

5- تطبيق النتائج العملية للامتزاز على نموذج اليوفيج الحركي لحامض الستريك: -

ان حركية الامتزاز ذات صلة كبيرة في تقييم كفاءة الامتزاز وتفاصيل عن ميكانيكيته. طبقت النتائج العملية لامتزاز حامض الستريك على هذا النموذج باعتباره ملائماً للأنظمة غير المتجانسة بصوره عامه [25], ان عملية الامتزاز في نظام (سائل/صلب) تتضمن عملية انتشار دقائق ضمني [12] [intra particle diffusion] ومن الدراسة الحركية أيضاً يتم الحصول على السرعة الابتدائية لعملية الانتشار الدقائق الضمني المحسوبة من معادلة خاصة [26] ومن علاقة بيانية التي تعطي وصفاً لعملية الانتشار الدقائق ومدى السيطرة عليها ان قيم (K_i) العالية تشير إلى ان هناك تعزيزاً في سرعة الامتزاز وهي عملية انتشار مسيطر عليها وان الخطوة المحددة لسرعة الامتزاز هي (الانتقال الكتلي للدقائق الضمنية) [27,26] (intra particle mass transfer)

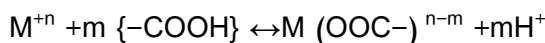
لقد تم الحصول على قيمة (α) وهي السرعة الابتدائية للامتزاز و(β) ثابت الابتزاز وهي معاكسة للامتزاز و(k_i) التي تمثل ثابت سرعة الانتشار الدقائق الضمني ان الانتشار الدقائق الضمني في نظام سائل / صلب تتضمن الانتشار الغشائي وتحدد معدل السرعة الكلية بوساطة الخطوة الابطأ وعندما يكون الانتشار الدقائق الضمني هو الميكانيكية الوحيدة المؤثرة على معدل سرعة التفاعل فإن العلاقة البيانية (q_t) مقابل ($t^{1/2}$) تعطي خطاً مستقيماً يمر بنقطة الأصل لقد اظهرت النتائج العملية لحامض الستريك بإعطاء خط مستقيم يمر بنقطة الأصل ولو كانت هناك ميكانيكيات مؤثرة أخرى فإنه سيتم الحصول على علاقة خطية بمقطع (C) ويتكون أكثر من خط واحد وان قيمة (C) دليل على سمك الطبقة الخارجية لحدود المحلول وان القيمة العالية ل (C) تشير الى تأثير اكبر لهذه الطبقة وكما موضح في الجدول (5) ان قيم (α و β) تتغير كدالة للتركيز الابتدائي للمادة الممتزة.

جدول (5) قيم (α و β و k_i) لحامض الستريك عند درجة حرارة (25 م°)

اسم الحامض	α m.mole/g.min	β g/m mole	R^2	k_i mg/g min ^{1/2}	R^2
Citric Acid	1.0001	380	0.91	0.00304	0.98

نلاحظ من النتائج جدول (5) ان قيمة (β) اكبر من قيم (α) وهذا يشير الى حصول سحب للجزيئات الحامضية من السطح الى المحلول والسرعة الابتدائية للامتزاز تكون عالية نظراً لتوفر مواقع امتزاز كثيرة فارغة قادرة على استيعاب الايونات المنقلة من المحلول للسطح حتى الوصول الى حالة التوازن إذ تتساوى سرعة الامتزاز مع سرعة الابتزاز وعند مقارنة قيمة السرعة الابتدائية لهذا النموذج الحركي مع ثابت معدل سرعة الامتزاز (K_1) لنموذج الرتبة الاولى الكاذبة ستعطي صورة واضحة على ان سرعة الامتزاز عالية بصورة عامة من إذ انتقال ايونات (H^+) والانيون السالب للحامض وتكوين معقدات خلال فترة زمنية قصيرة لا تتجاوز (12) دقيقة وهذا يشير الى كفاءة الازالة بنسب عالية وخلال فترة زمنية قصيرة وان النتائج التي تم الحصول عليها تتفق مع الادبيات [25,26,28]. اما قيمة (K_i) فانها تشير الى ان عملية انتشار الايونات السالبة والموجبة على سطح الرمل عملية مسيطر عليها وهي على السطح وهي عملية انتقال كتلي (انتشار خارجي) وتوجد احتمالية لانتشار جزء من الايونات من السطح الى المواقع الداخلية (الانتشار المسامي) بتكوين معقدات [27] عندئذ ستكون الخطوة المحددة لسرعة الانتشار تسيطر عليها عوامل اخرى

مثل انتشار المذاب في المحلول الى المحيط بالدقيقة الصلبة (السطح) و ثم حصول انتشار خارجي ثم الانتشار من السطح الى المواقع الداخلية وبعده ميكانيكيات الفيزيائية والكيميائية وكلها تؤثر على سرعة الانتشار وقد تكون بخطوات تصل الى (3) خطوات [26,29] وهي سريعة جدا وان تكوين معقد السطح [26] مع الاكاسيد الفلزية الموجودة في الرمل قد تحصل بشكل اخر اذا كان التفاعل الامتزازي بين الاوكسيد الفلزي والحامض مباشرة وهو اقل احتمالا:



ايون فلزي بشحنة $n+$

عدد البروتونات المزاحة

لأنه في هذه الحالة ستزداد عدد ايونات (H^+) في نظام الامتزاز مع وجود ايونات اصلا من تأين الحامض هذا يعني زيادة في التوصيل الكهربائي وانخفاضاً في الدالة الحامضية لمحلول الامتزاز ولكن هذا لم يحدث.

6-تطبيق ايزوثيرمات الامتزاز: -

ان تطبيق ايزوثيرمات الامتزاز مهم لمعرفة طبيعة العلاقة بين المادة المازة والممتزة عند درجة حرارة ثابتة وتتوفر في الادبيات العديد من هذه النماذج والمستعمل في هذه الدراسة هو ايزوثيرم فرنديخ وتيمكن. فنوابت فرنديخ (n, K_f) إذ الاول يعكس سعة الامتزاز والثاني شدته اي مدى انتشار المادة الممتزة بين السطح والمحلول عند حالة التوازن ان قيم (n) تفضل عندما تكون (1-10) لان هذه القيمة تعطي اشارة على وجود الامتزاز الفيزيائي في نظام الامتزاز مفضلة هذه القيمة حتى يمكن استرجاع المادة المازة بسهولة كذلك في ايزوثيرم تيمكن فانه مهم لعلاقة ثوابته بسعة الصلب على الامتزاز لكل وحدة طاقة - اصره طبقت هذه النماذج على النتائج العلمية للامتزاز عند تركيز ثابت ودرجات حرارية مختلفة وعند تراكيز مختلفة ودرجات حرارية مختلفة والنتائج مدرجة في الجدول (6).

جدول (6) قيم ثوابت فرنديخ وتيمكن عند تراكيز ودرجات حرارية مختلفة لحامض الستريك

ثوابت تيمكن بدرجات حرارية مختلفة		ثوابت تيمكن عند تراكيز مختلفة		ثوابت فرنديخ بدرجات حرارية مختلفة		ثوابت فرنديخ عند تراكيز مختلفة	
B_T	K_T	B_T	K_T	K_f	n	K_f	n
0.0001	2.8	0.0025	1.0181	1.0403	161.34	1.00656	50
$R^2=0.85$		$R^2=0.75$		$R^2=0.80$		$R^2=0.95$	

يتبين من الجدول (6) ان قيم K_f اكبر من الواحد في الحالتين وهي تعكس سعة الامتزاز اما قيمة (n) فقد كانت عالية وان شدة الامتزاز تكون اعلى عند ثبوت درجة الحرارة وفي مدى تركيز عملي مستعمل وهذه القيم تشير الى وجود امتزاز كيميائي فضلا عن الفيزيائي وان قيمة (n) بدرجات حرارية مختلفة اقل منها عند تراكيز مختلفة إذ يظهر تأثير زيادة التركيز الذي تدخل فيه عوامل التداخلات الجزيئية وتأثيرها على الامتزاز وعلى اية حال ان ثابتي فرنديخ يتأثران بالصيغة التركيبية للحامض من ناحية التفرع وطول سلسلة الجزيئة الحامضية [30]. وهذا ملاحظ جيدا في الحوامض المتعددة الكاربوكسيل بالمقارنة مع الحوامض الاحادية الكاربوكسيل إذ ان الجزيئة الحامضية مستقطبة جزيئاً

من النهاية وهي نفسها تهاجم المواقع الفعالة على السطح الصلب كلما كانت السلسلة الجانبية للحامض قليلة كلما كان التأثير الاستقطابي للمجموعة الكربوكسيلية عبر هذه السلسلة فعالا والعكس صحيح [30] وهذا يؤثر على شكل الايزوثيرم وهذا يتفق مع استنتاجاتنا السابقة حول ميكانيكية الامتزاز , وان هذا سيساعد في تكوين طبقة احادية على السطح تكون فيه الجزيئات الممتزة متعامدة مع السطح.

ان ثوابت فرندلخ بدرجات حرارية مختلفة أعطت معامل ارتباط جيد اما ثابت فرندلخ عند تراكيز مختلفة فإن معامل ارتباط قليل مما قد يشير الى عدم انطباق ثابت فرندلخ على النتائج العملية عند تراكيز مختلفة وانطباعه عند تركيز ثابت و نعتقد انه اكثر انطباقا مع النتائج العملية , اما بالنسبة لثوابت تيمكن التي لها علاقة بطاقة التاصر عند درجات حرارية وتراكيز مختلفة فقد كان معامل ارتباط قليل مما يشير عدم انطباق هذا الايزوثيرم مع النتائج العملية للامتزاز .

وان قيمة سعة السطح الصلب لكل وحدة طاقة-اصرة عند ثبوت درجة الحرارة و تراكيز مختلفة كانت اكبر اما ثابت تاصر التوازن K_T فقد كانت اقصى طاقة تاصر عند درجات حرارية مختلفة اكبر منه عند تراكيز مختلفة ودرجة حرارية ثابتة لأنه من المعروف ان قيمة حرارة الامتزاز تتناقص خطيا مع زيادة التغطية للجزيئات الممتزة للسطح الصلب إذ يزداد التنافس بين الجزيئات للارتباط على المواقع المتبقية ويزداد التنافر بين الجزيئات الممتزة وغير الممتزة مؤديا الى ضعف قوة الارتباط للجزيئات الممتزة مع السطح فنقل حرارة الامتزاز [31] [32]. وتم الحصول على ثابت اخر لتيمكن وهو (T_K) إذ يمكن الحصول عليه من العلاقة الاتية :

$$(T_K = B_T * K_T)$$

$$T_K = (0.002545) \text{ ثابت تيمكن الثاني عند تراكيز مختلفة}$$

$$T_K = (0.0028) \text{ ثابت تيمكن الثاني عند درجات حرارية مختلفة}$$

7- حساب الدوال الثرموداينميكية لأمتزاز حامض الستريك من ثابتي فرندلخ وتيمكن :-

ان قيمة (K_f) التي تتعلق بسعة الامتزاز والتي تمثل نسبة انتشار او توزيع الجزيئات الحامضية بشكلها الايوني بين السطح والمحلول عند حالة الاتزان وهو يكافئ ثابت اتزان الامتزاز وان حساب قيمة K_f عند درجات حرارية مختلفة يمكن استعماله كثابت اتزان لحساب الدوال الثرموداينميكية لعملية الامتزاز وهذا الثابت المحسوب يختلف عن ثابت الاتزان الاعتيادي الذي يمكن حسابه عند تركيز ثابت ولكن عند درجات حرارية مختلفة اما ثابت الاتزان (K_f) يحسب لعدد من التراكيز عند كل درجة حرارية وفي هذه الدراسة تم حساب هذه الدوال $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ عند تركيز ثابت و درجات حرارية مختلفة وكذلك عند تراكيز مختلفة ودرجات حرارية مختلفة و كما وضحنا انفا, وقيم $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ مدرجة في جدول (7) لحامض الستريك عند تركيز ثابت ودرجات حرارية مختلفة.

جدول (7) قيم $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ لحامض الستريك عند تركيز ثابت ودرجات حرارية مختلفة باستعمال (k_f) كثابت اتزان عند (0.01)

مولاري.

Temp.K°	ΔG	ΔH	ΔS
298	-16.02		- 4.8285
303	-475.61		-3.2320
308	-878.06		-1.8730

313	-1239.72	-1.4549	-0.6876
318	-1570.97		+0.3648
323	-1878.72		+1.3119

يتبين من الجدول (7) ان القيم السالبة لـ (ΔG) تشير الى ان عملية الامتزاز تلقائية وتزداد قيمها السالبة بزيادة درجة الحرارة مما يشير الى زيادة التلقائية في عملية الامتزاز , اما قيمة (ΔH) فان قيمها اقل من (40 كيلو جول/مول) وهذا يدل على ان الامتزاز ذو طبيعة فيزيائية ويكون باعث الحرارة ولكن بقيمة قليلة في حين أن قيم ΔS السالبة تدل على ان زيادة عملية الامتزاز تقلل من عشوائية نظام الامتزاز وبزيادة درجة الحرارة عند (318 و323) كلفن تزداد قيم ΔS بالاتجاه الموجب اي زيادة العشوائية للنظام وكانت قيمة (R^2) لهذه العلاقة بقيمة ($R^2=0.95$) .

اما استعمال قيم K_f عند تراكيز مختلفة ودرجات حرارية مختلفة تحسب لمدى من التراكيز في كل دفعة ثم تعاد التجربة عند درجات حرارية مختلفة وتم استعمال المدى نفسه من التراكيز والدرجات الحرارية لأغراض المقارنة، والنتائج مدرجة في الجدول (8).

جدول (8) قيم $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ لحمض الستريك بتراكيز مختلفة ودرجات حرارية مختلفة باستعمال الثابت (K_f) .

Temp.K ^o	ΔG J/mole	ΔH kJ/mole	ΔS J/mole.K ^o
298	-97.86	-0.890	-2.6581
303	-556.73		-1.0999
308	-962.57		+0.2356
313	-1325.86		+1.3925
318	-1658.22		+2.4157
323	-1965.72		+3.3304

يتبين من الجدول السابق ان قيم (ΔG) تشير الى تلقائية الامتزاز وزيادتها مع زيادة درجة الحرارة و باعث للحرارة فيزيائي وتؤكد النتائج في الجدول (8) ان قيم (ΔG) هنا اكبر وقيمة (ΔH) اقل وزيادة في العشوائية وان معامل الارتباط R^2 للعلاقة السابقة كان اقل ($R^2=0.85$) وهذا يشير الى ان استعمال K_f كثابت اتزان عند تراكيز ثابتة ودرجات حرارية مختلفة هو افضل للحصول على النتائج التي تصف عملية الامتزاز. وايضا حسبت قيم $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ باستعمال ثابت تيمكن عند تركيز ثابت ودرجات حرارية مختلفة والنتائج مدرجة في الجدول (9).

جدول (9) قيم $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ باستعمال ثابت تيمكن كثابت اتزان لحمض الستريك عند تركيز (0.01) مولاري ودرجات حرارية مختلفة .

Temp.K ^o	ΔG J/mole	ΔH kJ/mole	ΔS J/mole.K ^o
298	-2550.90	-1.50113	+3.527
303	-3052.94		+5.121
308	-3497.93		+6.483
313	-3902.38		+7.671
318	-4276.16		+8.726

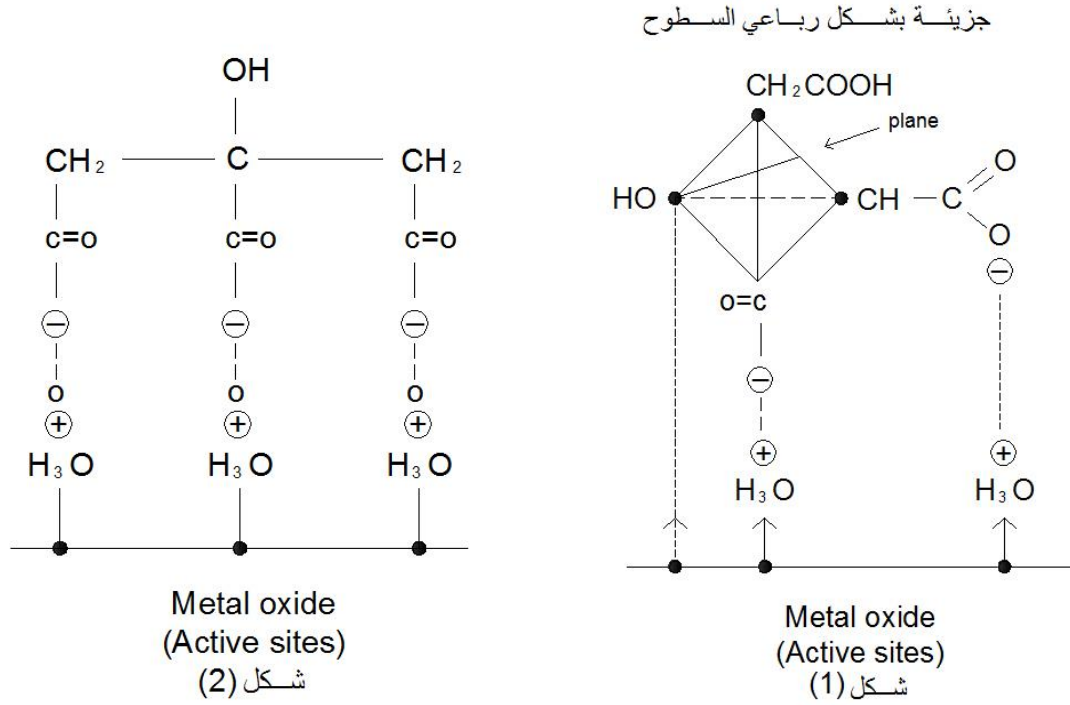
323	-4626.17		+9.675
-----	----------	--	--------

عند مقارنة النتائج في الجدول (9) مع النتائج في الجدول (7) نلاحظ انه يشير ايضا الى التلقائية وعملية الامتزاز باعثة للحرارة ولكن قيم ΔG اعلى بكثير في حين قيم ΔS في الدرجات الحرارية المستعملة كانت زيادة في العشوائية تشير الى ان الامتزاز حصل مع الايونات بعد تحررها إذ تحرر H^+ تعمل على زيادة العشوائية للنظام المدروس بينما استعمال K_f كثابت اتزان تكون العشوائية اقل وقيمتها اقل . وعند حساب الدوال الثرموداينميكية باستعمال تراكيز مختلفة ودرجات حرارية مختلفة عند كل تركيز والجدول (10) يوضح ذلك.

جدول (10) قيم $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ لحامض الستريك عند تراكيز ودرجات حرارية مختلفة باستعمال (K_T) كثابت اتزان .

Temp.K ^o	ΔG J/mole	ΔH kJ/mole	ΔS J/mole.K ^o
298	-44.42	-1.48464	-4.8329
303	-504.45		-3.234
308	-907.20		-1.8748
313	-1269.65		-0.6868
318	-1601.11		+0.36662
323	-1909.06		+1.3139

نلاحظ من الجدول (10) ان قيم ΔG مقارنة للقيم نفسها في الجدول (8) وهذا يدل على امكانية استعمال ثابتي K_T, K_f للتعرف على طبيعة نظام الامتزاز قيد الدراسة وطبيعة القوى التي تتحكم فيه . بينما قيمة ΔH قيمة متقاربة جدا او متساوية في كل الحالات المحسوبة فيها عدا الموجودة في جدول (8) العائدة للثابت K_f عند تراكيز ودرجات حرارية مختلفة فهي اقل من الواحد كيلو جول والنتيجة التي يمكن ان نحصل عليها عند تدقيق القيم هي ان جميع النتائج تتفق على نظام الامتزاز باعثة للحرارة (ΔH سالبة) وان القوى المهيمنة على عملية الامتزاز هي قوى ضعيفة ذات طابع فيزيائي بصورة عامة وان عملية الامتزاز تلقائية كما ان قيم ΔS كانت متغيرة وعدم ثبات قيمها في المدى الحراري المستعمل مما يشير الى ان طبيعة الامتزاز ليست فيزيائية فقط بل قد تكون ذات طبيعة كيميائية وهذه النتائج جميعها تتفق مع دراسة [26] سابقة واخيرا يمكن وصف ارتباط الجزيئة الحامضية مع الاكاسيد الفلزية الموجودة في الرمل قد تكون بأحد الأشكال الآتية :



8- حساب معامل التوزيع عند تراكيز ودرجات حرارية وأوزان مختلفة لحمض الستريك:-

حسب معامل التوزيع تحت ظروف مختلفة ونلاحظ ان زيادة تركيز الحامض يؤدي الى انخفاض قيمة (K_d) بسبب ان زيادة تركيز الحامض يؤدي الى زيادة عدد الجزيئات القابلة للانتقال الى السطح بوجود وزن ثابت من المادة المازة ودرجة 25 °م اي ان عدد مواقع الامتزاز ثابت وعدد الجزيئات كبير مما يؤدي الى التنافس على هذه المواقع وزيادة التنافر بينها، والنتائج مدرجة في الجدول (11).

جدول (11) قيم معامل التوزيع عند تراكيز ودرجات وأوزان مختلفة من المادة المازة لحمض الستريك.

Conc. M	K_d	Temp. C°	K_d	وزن المادة (gm)	K_d
0.01	0.7857	20	1.6480	0.02	0.04116
0.03	0.07142	30	2.0669	0.05	0.02040
0.05	0.0204	40	2.6412	0.07	0.5625
0.065	0.2698	50	5.4724	0.09	2.125
0.08	0.2106	60	2.2362	1.0	1.155

وهذا بطبيعة الحال سيقبل من توزيعها على السطح اما عند ادخال عامل زيادة درجة الحرارة فانه سيزيد من الطاقة الحركية للأيونات المنتقلة الى السطح وسرعة توزيعها ولكن ضمن حد معين حيث تظهر النتائج زيادة في قيم (K_d) مع زيادة درجة الحرارة ولحد 50 °م ثم انخفض كثيرا عند 60 °م وهذه اشارة الى حصول رجوع لأيونات جزيئة الحامض من السطح الى المحلول وانخفاض في معامل توزيعها. ان زيادة وزن المادة المازة يعني توفر مواقع جديدة

باستمرار يمكن ان يحصل امتزاز عندما يكون تركيز الحامض ثابتا فضلا عن درجة الحرارة إذ يزداد معامل التوزيع مع زيادة هذه المواقع ولكن نصل الى حد ان عدد المواقع كبير وعدد الايونات الممتزة ثابتا او قليلا بالنسبة لهذا العدد لذلك يحصل انخفاض في معامل التوزيع عند الاوزان العالية.

الاستنتاجات

ان لقيم التوصيلية الكهربائية وفرق الجهد والدالة الحامضية قبل وبعد الامتزاز ذات أهمية كبيرة في إعطاء صورة واضحة عن طبيعة الامتزاز حيث يتم من خلالها الوصول الى الميكانيكية الصحيحة لانتقال الايونات من الطور السائل الى الطور الصلب ونوع هذه الايونات وبالتالي يمكن الوصول الى تصميم افضل للظروف المناسبة لعملية الامتزاز برمتها .

المصادر

1. West; Todd; mason; van Bruggen " Text book of Biochemistry " fourth edition,the MacMillan company collier-macmillan limited/London, (1966).
- 2- A- Maria.J.A. and Bernhard; L,"sheath-flow Fourier transform infrared spectrometry for the simultaneous determination of citric malic and tartaric acids in soft drinks",*analyica Chimica acta*,vol 417,Issue 1, (2000).
B- marin B; matic. L; " Citric acid production"**Biotechnology annual review**, vol. 13, (2007) .
3. Packman.E.w; Abbotl.D.D, HARRISSO. J.E.W, "Toxicology and applied pHarmacology, vol. (5), Issue (2) ,(1963).
4. Jiewen.Y. and Laiyuan;Zhong.L,"Coupling of tartaric acid-promoted soil dissolution and Cr V redutation in an oxisol" *journal of Geochemical Exploration* ,volume 125, pp 138-143, (2013).
5. Tamas.K. and peter.B;Daniele.S; Giovanni.M Patrick.D "Oxo vanadium IV complexes of citric and tartaric acid " *Inorganica chimica Acta* vol 239 , Issues 1-2, (1995).
6. Wong .k.k. and Klee.c;Slow.k, "Removal of Cu and pb by tartaric acid modified rice husk from equeous solutions" *chemospHere*, volum (50), Issue 1, (2003).
7. Amin . N.K, "Removal of direct blue – 106 dye from aqueous solution using new activated carbons developep from pomegranate peel : Adsorption equilibrium, kinetics" *J.Hazard* , 165 (1-3) pp 52-62, (2009).
8. Lagergren.s,"about theory of so-called adsorption soluble substances", der sog enanntn adsorption geloster kungliga svenska svenska vetenska pasalka de miens handling ar,24,pp 1-39, (1898).
9. Ho.Y.S. and Mckay.G. , "pseudo-second order model for position process" *biochemist* ,34,pp,415-455 , (1999).
10. Weberst.W.J. and morris. J.C, " kinetics of adsorption on carbon from solution" *J. saint ,Eng. Div. Am, Soc. Civ.Eng*, 89 . pp 31-60 , (1963).
11. Inbarag. B.S. and Chien.J. T; HO.G.H; Yang; chen .B.H, " equilibrium and kinetic studies on sorption of basic dyes by anatural biopolymer poly (α - glutamic acid" , *J.biochemistry and Eng* .31.pp. 209-211, (2006).

12. Hui.Q. and Ln Lv ; Bing.c , "Critical review in adsorption kinetic models" *Journal of Zhejiang university science* (A) ,10 (5) :716-724, (2009).
13. Knaebel.k, "Adsorbent selection" Adsorption Research, Inc., Dublin, ohio, 43016, pp .1-23, (2003).
14. Yehea. A.H, Yehea.N.A.J " physics for medicine and biology students ", Al-jammah press – university of Mosul (1982) , (In Arabic) .
15. A-pimental . and Mecellean G.C , "The hydroge bond" Freeman. w. H. San Francisco, (1960).
B- Kovacevic.D. and kobal.I;kallay.N , "Adsorptipm of organic acids on metal oxides. "The umberell effect "*croatica chemica Acta* 71,(4),1139-1153 , (1998).
16. Michael .H . and Jur; Ayebeami.I;Spiff "Effect of temperature of sorption of pb⁺² and Cd⁺² from aqueous solution by caladium bio color (wild cocoyam) bio mass"*Electronic journal of Biotechnology*,V.8, NO.2 ,pp 162-169, (2005).
17. Vikram.p. and Vimal .C; Srivastova "Adsorption of Benzoic acid and Salicylic acid onto Granular Activated carbon" *International conference on chemical civil and Environment engineering* (ICCEE 2012), Dubai March 24-25,2012.
18. Joon.T . and Michael.K "A study of adsorption of simple organic molecules onto organic soil components using DRIFTS, world congress of Soil Science, soil solution for a changing world1-6 August, Brisbane, Australia,(2010).
19. Luiz.N,“Adsorption of Silica, alumina and related surface" *Encyclopedia of surface and colloid Science* by Marcel Dekker, Inc,(2004).
20. Karama.M.E. and Antelmis.D.A; Pashley.R.M, "The production of stable hydrophobic surface by the adsorption of hydrocarbon and fluoro carbon carboxylic acids onto alumina substrates" *Colloids surf, a physiochem.Eng.Asp.*182,285-298,(2001).
21. Tombacz.E. and Barany.S.Ed. "**Role Interfaces in Environmental protection**" Kluwer academic press, Amsterdam, P.397,(2003).
22. Manash.R.D. and Sekh. M "**kinetic and adsorption behavior of benzoate and phthalate at the alumina-water interface**:Influence of functionality colloids and surfaces *Aipphysicochem.Eng.Aspects* 264,90-100,(2005).
23. Mohammed . N,Khalid. M,Marwan . Z. " Organic chemistry " Dar Alkottob for printing and publisher , Mosul – Iraq , first Edition , 1982, (In Arabic) .
24. Javier.P. and Estebon.S.C, "Chemical speciation and mobilization copper and in naturally contaminated mine soils with citric and tartaric acids" **chemosphere**, volume.90,Issue(2),PP276-283,(2013).
25. Ho.Y.s. and Mckoy.G, "application of kinetic model to the sorption of copper on the part" **adsorption science and technology**,Vol.20,No.8,(2002).
26. Yakout.S.M.and Elsherif.E "Batch kinetics, isotherm an thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solution onto low cost rice-strawbased carbons" **Applied science Innovations** pvt.Itd.India carbon-Sci.Tech.1PP144-153,(2010).
27. Igwe.J.C. and Abia.A.A "adsorption kinetics and intraparticalate diffusivities for biore mediation co, fe and cu ions from waste water using modified and unmodified Maize cob." *International Journal of physical Science*, Vol.2(5) PP119-127.(2007).
28. Safari.S. and Ali.A;Sedri.S, "Effect of sterilization and temperature on the

- decrease kinetic of phosphorus Bio Availability in two different soil types" *J.soil.Sci.plant Nutr.*11(2):109-122-(2011).
29. Chie.S.H. and Clayton.W.R, "Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate and sorption in soil" *Journal soil science of America*, Vol.44.No.3.PP265-268,(1980).
30. Afzal.M. and Naseer.A, "Adsorption of organic acids from aqueous solution on charcoal" *Pakistan J.Sci,Ind.Res.*Vol.15,No.3,(1972).
31. Abdelwahab.o "Kinetic and isotherm studies of copper removal from waste water using various adsorbent"Egyptian.*J.Aqu.Res.*33P136,(2007)
32. Aiman.sh " study the effect of some substituents on adsorption of a number of azo dyes derived from anilin-B-Naphthol by different adsorbent" **Msc.Thesis**-University of Mosul,(2012)