Isothermic Adsorption and Applications of Kinetics Models, Thermodynamics Functions ,Probability Sticking for Benzoic Acid and Some Substituted by Using Anew Adsorbent Substance

Khaleel-Ibrahim Al-Neimi Ahmed Ghanem Ahmed
Department of Chemistry, College of Education for pure science, University of Mosul
alnuaimi5310@yahoo.com

Received **Accepted**

03/03/2014 **08/05/2014**

Abstract

The research including used anew adsorbent substance collected from sandstorms which arrived to Mosul city to study adsorption of Benzoic acid and some substituted and application of kinetics Models (pseudo first and second order reaction) Elovich model kinetics and determination of thermodynamic function for adsorption process as well as the probability sticking for acids molecules on surface (S^*)and the appareant activation energy , the isothermic constants were determined for frendlich ,Langmir,Tempkin at different temperature and factors affecting on adsorption process ,the results gives indicates that the physical mechanism which predominate and some times physical and chemical the adsorption was increased and desorption decreased ,this process non spotonous and need lower energy to happened

Key wods: Carboxylic acid,adsorption , isotherm,New Clay,kinetic

الأمتزاز الأيزوثيرمي وتطبيق النماذج الحركية والدوال الثرموداينيميكية واحتمالية الالتصاق لحامض البنزويك وبعض معوضاته باستخدام مادة مازة جديدة

د.خليل ابراهيم النعيمي – أحمد غانم احمد

قسم الكيمياء – كلية التربية – جامعة الموصل

تاريخ الاستلام **تاريخ القبول**
2014/03/03 **2014/05/08**

الخلاصة

تضمن البحث استخدام مادة مازة جديدة تم جمعها من العواصف الرملية القادمة الى مدينة الموصل لدراسة امتزاز حامض البنزويك وبعض معوضاته عليها وتطبيق النموذج الحركي للرتبة الاولى والثانية الكاذبة وحركية الوفيج وحساب الدوال الثرموداينيميكية لعملية الامتزاز فضلا عن احتمالية الالتصاق لجزيات الحامض على السطح(S^*) وطاقة التنشيط الظاهرية ، وايجاد الثوابت الايزوثيرمية لنموذج فرندلخ ولانكمير وتيمكن بدرجات حرارية مختلفة والعوامل المؤثرة في عملية الامتزاز. والنتائج العملية اعطت مؤشرا على ان ميكانيكية امتزاز هذه الحوامض هي فيزيائية واحيانا فيزيائية كيميائية وزيادة عملية الامتزاز وانخفاض ابتزاز الجزيئات الحامضية وهي عملية غير تلقائية وتحتاج الى القليل من الطاقة لحدوثها.

الكلمات المفتاحية :حامض كاربوكسيلي،امتزاز ،ايزوثيرم ,طين جديد,حركية

المقدمة

يعتبر حامض البنزويك ومعوضاته مواد ملوثة كونها تستخدم في الصناعات الغذائية والدوائية وحقل الصناعة (3,2,1) وهذا الأستخدام الواسع أدى الى البحث عن مواد طبيعية متوفرة ورخيصة الثمن لأغراض ازالتها .ان هذه الحوامض هي حوامض اروماتية ضعيفة واستخدمت العديد من المواد لازالتها(5,4) بالامتزاز. وفي هذه الدراسة استخدم الرمل (clay) الذي يحتوي بتركيبته على العديد من الاكاسيد الفلزية ذات الكفاءة العالية حيث تحدث تداخلات باشكال بينها وبين حامض البنزويك ومعوضاته ،ان طبيعة التداخلات تتحكم فيها العديد من العوامل مثل نوع المجاميع المستقطبة الموجودة على السطح والتي بدورها ستحدد كون عملية الأمتزاز فيزيائية عن طريق التداخلات الكهروستاتيكية ،او تكون ذات طبيعة كيميائية ولكن في كل الأحوال تبدأ فيزيائية ،ان تغير الدالة الحامضية للمحلول الحامضي تلعب دورا مهما في عملية امتزاز هذه الحوامض(7,6) وقد تكون غير مفضلة في عملية ازالتها بالأمتزاز، لقد اظهرت العديد من الدراسات(10,9,8) ان ارتباط جزيئة الحامض على السطح يكون بشكلها الأيوني. ولأجل الحصول على معلومات اضافية عن طبيعة التداخل بين المادة المازة وهذه الحوامض والتوصل الى افضل النتائج العملية وميكانيكية الأمتزاز فقد طبقت بعض النماذج الحركية للأمتزاز (الرتبةالاولى والثانية الكاذبة، وحركية لمعادلة اليوفيلج)(12،11) .ولغرض وصف العلاقة بين المادة المازة والممتزة عند درجة حرارية ثابتة حيث تطبق النتائج العملية للامتزاز على العديد من نماذج الايزوثيرم(13) مثل لانكمير، فرندلخ وتيمكن للحصول على ثوابت عملية لها تعكس سعة الامتزاز وشدته وأفضليته او الثوابت التي لها علاقة بحرارة الامتزاز وطاقة التأصر بين المادة المازة والمادة الممتزة . ان لطبيعة جزيئة الحامض الكربوكسيلي القطبية واستقرارية الانيون بالريزوناس(14) ستؤثر كثيرا في عملية امتزازها من المحلول الى السطح . ان لتطبيق زيادة درجة الحرارة على محلول الامتزاز يعتبر عاملا مهما يصبح من خلاله بمقدورنا الحصول على الدوال الثرموداينيميكية لعملية الامتزاز والتي تعطي الصورة الواضحة عن طبيعة عملية الامتزاز.

المواد وطرائق العمل

1-المواد الكيمياوية:

ان المواد الكيمياوية والمذيبات التي استخدمت في هذه الدراسة مجهزة من شركتي(Fluka) و(BDH). وقد استخدم قسم من هذه المواد كما هي بعد التاكد من نقاوتها من خلال قياس درجة انصهارها.

2-المادة المازة المستخدمة في عملية الامتزاز

لقد جمعت مادة الرمل (clay) من العواصف الرملية القادمة الى مدينة الموصل عن طريق تهيئة اواني دائرية بلاستيكية قطرها(60) سم نظيفة ومتعددة حيث يجمع الرمل الجاف من هذه الاواني مباشرة ويحفظ في حاويات نظيفة ثم تجرى عليه عملية النخل بواسطة منخل (75مايكرومتر) وتجفيفه للتاكد من خلوه من الماء. وتم قياس المساحة السطحية له بواسطة جهاز بلين(plaine) في المعهد الفني قسم الصناعات الكيميائية وكانت ($3434cm^2/gm$) فضلا عن قياس مكوناته من قبل معمل سمنت بادوش باستخدام جهاز فلورة الاشعة السينية وكانت مكوناته حسب مامدرج في الجدول رقم (1).

جدول (1)المكونات الكيميائية للرمل (clay)

pH	8.87
MgO	3.47
Al_2O_3	5.91
SiO_2	19.71
SO_3	0.48
CaO	37.36
Fe_2O_3	1.89

3 – الاجهزة المستخدمة:

A – قياس درجة الانصهار:- استخدم جهاز نوع(Electrothermal melting point 9300)

B – الهزاز ذي الحمام المائي:استخدم جهاز الهزاز المبرمج من نوع (Julabo sw23) والذي يحتوي بداخله على حمام مائي لغرض ضبط وتنظيم درجات الحرارة عند دراسة الامتزاز.

C – جهاز قياس الدالة الحامضية : استخدم جهاز pH meter من نوع (JEN WAY 3510) تم ضبطه ومعايرته باستخدام محاليل منظمة (pH_9،pH_4) وقياس فرق الجهد عند درجات حرارية (20،30،40،50،60) قبل عملية الامتزاز وبعدها.

D – فرن التجفيف:- جفف الرمل (clay) في فرن كهربائي للتاكد من خلوه من الماء.

E – تحضير المحاليل القياسية: حضر محلول قياسي للحوامض بتركيز(0.013M) باستخدام مذيب ماء−5% ايثانول بمقدار(100) مل لتحضير محاليل اقل تركيزا من الحامض واستخدم محلول هيدروكسيد الصوديوم الذي تم ضبط تركيزه باستخدام محلول هيدروجين بوتاسيوم فثاليت الحامضية واستخدام دليل الفينولفثالين .

دراسة العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز:-

1 – دراسة تاثير زمن التماس : درس زمن التماس بين السطح الصلب ومحلول الامتزاز لغرض تحديد زمن الاتزان ولانجاز الدراسة الحركية حيث تم تحضير سبعة محاليل بتراكيز متساوية (5×10^{-3}M) من الحامض والكمية نفسها من المادة المازة(0.04)غم وعند درجة حرارة ثابتة والرج المتواصل (100 دورة/دقيقة) رشحت المحاليل بازمان مختلفة (5،10 ،15 ،20 ،25 ، 30 ،40 ،50 ،60) دقيقة على التوالي وتم حساب الكميات الممتزة بتسحيحها مع هيدروكسيد الصوديوم باستخدام دليل الفينولفثالين .

2 - تاثير التركيز الابتدائي :-

حضرت خمس محاليل من كل حامض بتراكيز (5×10^{-3}- 13×10^{-3}) واستخدام (0.04)غم من الرمل (clay) لكل محلول، رجت المحاليل لمدة (60) دقيقة على هزاز مبرمج ثم تم ترشيحها وحسبت كفاءة الامتزاز .

3- تحديد كمية المادة المازة :-

استخدم تركيز ثابت من المحلول ألحامضي (5×10^{-3}) مولاري وزمن تماس ثابت لكل حامض مع تغير كمية المادة المازة تراوحت بمدى (0.01 غم – 0.06 غم) للوصول بنظام الامتزاز الى حالة التوازن.

4 - تاثير الدالة الحامضية :-

بعد تعيين الظروف المثلى لعملية الامتزاز عند الدالة الحامضية الطبيعية لكل حامض درس ثاثير تغير الدالة الحامضية للمحلول عند pH (4،7،9) على كفاءةالامتزاز وباستخدام(0.1N) هيدروكسيد الصوديوم و(0.1N) حامض الهيدروكلوريك لضبط الدالة الحامضية للمحاليل قبل اضافة المادة المازة وباستخدام جهاز (pH meter).

5- دراسة تاثير درجة الحرارة :-

تم تثبيت كافة الظروف المثالية لعملية الامتزازوتم تغيير درجة الحرارة لمحاليل الحوامض ثم حساب كفاءة الامتزاز عن المدى الحراري المستخدم (20م-60م) وباستخدام حمام مائي مبرمج وقياس درجة حرارة المحاليل باستخدام محرار زئبقي وتترك المحاليل قبل المزج لمدة اكثر من عشرة دقائق كي تستقر عند الدرجة الحرارية المطلوبة.

دراسة حركية الامتزاز:-

حضرت (50مل) من المحلول الحامضي بسبعة دوارق عند الظروف المثالية لامتزاز كل حامض وانجاز عملية الامتزاز وترشيح محتويات الدوارق في ازمان مختلفة (10،20،30،40،50،60،70) دقيقة، وتم تقدير كمية المادة الممتزة عند كل زمن وتم تطبيق النتائج العملية على النماذج الحركية المعرفة في الادبيات.

حساب الدوال الثرموداينيميكية:

تم اولا حساب ثابت توازن الامتزاز (K) عند درجات حرارية مختلفة عند حالة التوازن من النسبة بين تركيز المادة الممتزة والتركيز المتبقي لمحلول الحامض وحسبت قيم (ΔG،ΔH،ΔS) لعملية الامتزاز من معادلات معروفة في الادبيات .

تطبيق ايزوثيرمات الامتزاز:-

طبقت النتائج العملية للامتزاز على ايزوثيرم لانكمير، فرندلخ وتيمكن لحساب ثوابتهما من خلال رسم العلاقات البيانية فثوابت لانكمير (b) و(Qmax) التي تمثل السعة القصوى للامتزاز حسبت من رسم العلاقة البيانية (Ce/q_e) ضد Ce حيث ان

q_e = سعة الامتزاز ملغم/غم

Ce = التركيز المتبقي ملغم/لتر

اما ثوابت فرندلخ فقد حسبت من معادلة فرندلخ وهي من رسم العلاقة البيانية بين$\log q_e$ ضد logce.

اما ثوابت تيمكن فقد حسبت من رسم العلاقة بين q_e ضد lnCe والرسوم انجزت باستخدام برنامج (Excel) في الحاسوب.

النتائج والمناقشة

لقد استخدم الرمل (clay) الذي تحمله العواصف الرملية لاول مرة والهدف من ذلك هو معرفة الطبيعة التركيبية للرمل اولا ودراسة كفاءته كمادة طبيعية في ازالة المواد الملوثة سواء في الهواء أو الموجودة على سطح الارض ثانيا وخصوصا بعد نزول المطر واختلاطه مع الرمل ليتحول شكل طين ومحلول رملي حيث اثبتت هذه الدراسة بشكل قطعي الكفاءة العالية في ازالة المركبات العضوية بوجود كميات صغيرة من الرمل (0.04)غم للحصول على نسب امتزاز عالية تصل الى اكثر من 90%.

1 – زمن التماس من النتائج العملية للامتزاز :

يعد عامل مهم في تقييم كفاءة عملية الامتزاز حيث تكون سريعة في (10-15) دقيقة الاولى من زمن التماس[10،6] بسبب توفر المواقع الفارغة المؤهلة للامتزاز ثم تتناقص سرعة الامتزاز مع مرور الزمن حتى الوصول الى حالة الاتزان والاستفادة من هذه الدراسة في االنجاز

الدراسة الحركية، حيث كان افضل زمن تماس لحامض البنزويك هو(30) دقيقة حيث الحصول على كفاءة امتزازمقدارها 82% وتبقى ثابتة لحد (60) دقيقة ولمعوض (اورثو – هيدروكسي حامض البنزويك) كان زمن التماس بمقدار(40) دقيقة وتبقى الكفاءة ايضا ثابتة بعد هذا الزمن ونفس الحالة في معوض (بارا–هيدروكسي حامض البنزويك) كانت ايضا (40) دقيقة ولكن الاختلاف في كفاءة الامتزاز حيث كانت لمعوض اورثو(90.2%) بينما معوض بارا (74.0%) اما الاختلاف في زمن تماس حامض البنزويك عن المعوضين هو بسبب وجود اصرة هيدروجينية ضمنية[15] في معوض اورثو وبينية في معوض بارا ، هذه التداخلات الجزيئية تؤثر في سرعة امتزاز الحامض على سطح الرمل فضلا عن تاثير الاعاقة الفراغية (15).

2- تاثير التركيز الابتدائي :-

يؤثر التركيز الابتدائي للمادة الممتزة تاثيرا كبيرا في كفاءة الامتزاز عندما يكون المتغير الوحيد في نظام الامتزاز .ان زيادة التركيز البتدائي يزيد من سرعة انتشار الجزيئات في المحلول والوصول الى السطح الماز الصلب وتزيد كفاءة الامتزاز، وتشير النتائج التي تم الحصول عليها للوصول الى التركيز المثالي للامتزاز ان التركيز (0.005) مولاري هو الافضل للحوامض الثلاثة حيث تم الحصول على افضل كفاءة امتزاز والتي كانت 68% لحامض البنزويك، و75.5% لمعوض اورثو و74% لمعوض بارا .

3- تاثير كمية المادة المازة :

تستخدم لتحديد سعة امتزاز المادة المازة لاية مادة ممتزة عند تركيز ابتدائي معلوم، ان زيادة المادة المازة يعني زيادة عدد المواقع الفعالة المؤهلة للامتزاز وتزداد النسبة المئوية للامتزاز مع زيادة كمية المادة المازة ويرافق ذلك نقصان في سعة الامتزاز وقد كان افضل كمية مستخدمة هي (0.06)غم حيث كانت النسبة المئوية للامتزاز لحامض البنزويك (97%) ولمعوض اورثو(97.55%) ولمعوض بارا (92%).

4-تاثير الدالة الحامضية :-

توثر قيمة الدالة الحامضية للمحلول قي كفاءة عملية الامتزاز لتاثيرها في طبيعة المجاميع الفعالة الموجودة على كل من تركيب المادة الممتزة والسطح الماز لاحتوائها على مواقع ذات شحنات موجبة وسالبة تؤثر في عملية التجاذب والتنافر مع هذه المواقع فضلا عن تاثيرها في طبيعة تاين المجاميع الفعالة والجدول (2) يوضح تاثير الدالة الحامضية على كفاءة الامتزاز عند الدالات الحامضية المختلفة عند ظروف امتزاز مثالية .

جدول رقم(2) تاثير pHعلى كفاءة الامتزاز عند الدالات الحامضية المختلفة عند ظروف امتزاز مثالية

pH	%Adsorption		
	Benzoic acid	0-hydroxy benzoic acid	p-hydroxy benzoic acid
4	72	95.2	76
Natural	85.2	93.6	81.4
7	99.0	99.2	94
9	99.0	99.2	94

5- **تاثير درجة الحرارة** :-

يتفاوت تاثير درجة الحرارة تبعا لنوع الامتزاز وطبيعته ففي حالة الامتزاز الفيزيائي فان زيادة درجة الحرارة تعمل على زيادة طاقة الجزيئة الحركية مما يؤدي الى فك ارتباطها بالسطح وعودتها الى المحلول وهذا بدوره يؤدي الى انخفاض النسبة المئوية للامتزاز وعندما يكون الامتزاز كيميائيا فان زيادة درجة الحرارة تسبب في امتلاك اكبر عدد من الجزيئات طاقة تنشيط كافية للارتباط بالسطح كيميائيا فتزداد كفاءة الامتزاز وتم تطبيق تغير درجة الحرارة على نظام الامتزاز لغرض الحصول على الدوال الثرموداينيميكية . والجدول (3) يوضح قيم ΔG،ΔH،ΔS بدرجات حرارية مختلفة وتركيز (0.005) مولاري.

الجدول (3) يوضح قيم ΔS،ΔH،ΔG بدرجات حرارية مختلفة وتركيز (0.005)مولاري

Carboxyli cacid	Temp.k°	ΔG kJ/mol	ΔH KJ/mol	ΔS J/mol.k°
Benzoic acid	293	-3.69	5.4273	31.13
	303	-3.96		31.00
	313	-4.25		30.93
	323	-4.64		31.17
	333	-4.91		31.05
o-hydroxy benzoic acid	293	-5.35	11.1657	56.37
	303	-5.82		56.08
	313	-6.35		55.97
	323	-6.94		56.07
	333	-7.61		56.40
p-hydroxy benzoic acid	293	-2.5478	8.4553	37.55
	303	-2.90		37.4887
	313	-3.29		37.53
	323	-3.72		37.70
	333	-4.01		37.44

وتشير النتائج في الجدول(3) ان قيم ΔG قليلة وتحمل اشارة موجبة وهذا يدل على ان عملية الامتزاز غير تلقائية وتحدث عند درجات حرارية منخفظه وكانت قيم معوض اورثو اكثر قليلا من حامض البنزويك ومعوض بارا بسبب احتواء الاول على اصرة هيدروجينية ضمنية بحلقة سداسية مستقرة. اما قيم ΔH فهي ايضا موجبة وهذا يشير الى وجود عملية امتصاص فضلا عن عملية الامتزاز حيث ان زيادة درجة الحرارة لحدود معينة تزيد من سرعة انتشار جزيئات الحامض على السطح وزيادة الفعل المتبادل بين السطح والجزيئة الممتزة وتظهر تلك القيم عن قوة ارتباط الجزيئة الممتزة بالسطح الماز والطاقة اللازمة لاستعادة المادة الممتزة من السطح فضلا عن نوع الامتزاز حيث كانت القيم قليلة مما تشير الى حصول امتزاز فيزيائي لجزيئات الحامض وان قيم ΔH لمعوض اورثو اكبر من معوض بارا وهذا بدوره اكبرمن حامض البنزويك ونفس هذا التسلسل في قيم ΔS فقد كانت قليلة ومتقاربة.

تطبيق بعض النماذج الحركية على عملية الامتزاز:-

ان حركية الامتزاز عملية معقدة تجري بمراحل متعددة بطاقات تنشيط مختلفة تتضمن انتقال الايونات او الجزيئات من الطور السائل بعد التغلب على التداخلات الجزيئية وانتقالها الى السطح الصلب وان هذه الحركية ليست كحركية التفاعلات البسيطة التي تتضمن طاقة تنشيط ثابتة وسرعة محددة. حيث يمكن الاستفادة من تاثيرزمن التماس بين المادة المازة والممتزة على سعة الامتزاز في فترات زمنية تتضمن الدقائق الاولى من عملية الامتزاز حتى الوصول الى حالة التوازن حيث تم تطبيق نموذج الرتبة الاولى والثانية الكاذبة وحركية اليوفيج .

المعادلة الحركية للرتبة الاولى الكاذبة :-

$$\log(q_e-q_t)=\log q_e-k_1/2.303t$$

المعادلة الحركية للرتبة الثانية الكاذبة :-

$$t/q_t=1/k_2q_e^2+1/q_et$$

معادلة النموذج الحركي لليوفيج :-

$$q_t=1/\beta\ln(\alpha\beta)+1/\beta\ln t$$

حيث ان:-

q_e = سعة الامتزاز ملغ/غم

q_t = سعة الامتزازعند ازمان مختلفة ملغم/غم.

K_1 = ثابت سرعة الرتبة الاولى الكاذبة (min^{-1}).

K_2 = ثابت سرعة الرتبة الثانية الكاذبة ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)

α= السرعة الابتدائية للامتزاز(m.mole/g.min)

β= ثابت الابتزاز(g/m mole)

لقد طبقت الدراسة الحركية على الحوامض عند الظروف المثلى لعملية الامتزاز ،ان معرفة مدى انطباق النموذج الحركي على نظام الامتزاز قيد الدراسة يتحقق بشرطين وهو الحصول على قيم qeالعملية عند حالة التوازن ومقارنتها مع القيمة النظرية المحسوبة من الرسم البياني (المقطع) وكذلك تكون قيم معامل الارتباط (R^2) قريب من الواحد على طول الفترة الزمنية لعملية الامتزاز والنتائج في الجدول (4) توضح هذا التطبيق

جدول(4) تطبيق نموذجي الرتبة الاولى والثانية الكاذبة على النتائج العملية للامتزاز لحامض البنزويك ومعوضاته عند ظروف امتزاز مثالية ودرجة 25 م°

carboxylic acid	qe experimental mg/gm	First order Model			second order Model			
		$K_1(min)^{-1}$	q_e theortical mg/gm	R^2	K_2 $g.mg^{-1}.min^{-1}$	$q_e$theortical	R^2	h $mg.gm^{-1}.min^{-1}$
Benzoic acid	625.86	0.117	313.24	0.992	33×10^{-5}	1000	0.999	333.3
o-hydroxy Benzoic acid	778.65	0.087	280.05	0.984	5×10^{-4}	1000	0.998	500
p-hydroxy Benzoic acid	638.80	0.101	322	0.984	25×10^{-5}	1000	0.999	250

نلاحظ من النتائج في الجدول(4) مايلي:-

1-عند تطبيق نموذج الرتبة الاولى الكاذبة لوحظ اكتساب معوض اورثو هيدروكسي حامض البنزويك اعلى سرعة امتزاز ثم يليه معوض بارا ثم حامض البنزويك بفرق قليل وكما ذكرنا سابقا ان معوض اورثو بعد عملية تأين الحامض يكون انيون مستقر بحلقة سداسية كليتية بين مجموعة الكاربوكسيل السالبة ومجموعة OH في الموقع اورثو(15،16) وهذا يجعله اكثر سرعة في عملية الامتزاز كذلك فان قيم معامل الارتباط كانت ذات قيمة عالية تقترب من قيمة الواحد وهذا يدل على ان النتائج العملية للامتزاز تنطبق على هذا النموذج ولكن قيم qe العملية والنظرية لم تكن في حالة تطابق جيد .

2-عند تطبيق نموذج الرتبة الثانية فان قيم ثابت سرعة الامتزاز (k_2) اقل كثيرا من قيم (k_1) للرتبة الاولى وكانت اقل قيمة لمعوض اورثو ثم يليه معوض بارا ثم الحامض الغير معوض فضلا عن الحصول على قيم ارتباط(R^2) عالية جدا اما قيم qe العملية والنظرية فهي افضل مما تم الحصول عليه في نموذج الرتبة الاولى وخلاصة هو حصول ان عملية الامتزاز تتبع نموذج الرتبة الثانيه الكاذبة بصورة كبيرة وان نموذج الرتبة الاولى قد لاينطبق على كل الفترة الزمنية لعملية الامتزاز أي انطباقه جزئيا، اما الاختلاف بين قيم (q_e) العملية والنظرية في الرتبة الثانية (وجود فرق في القيم) قد يشير الى تفاوت في انطباق النموذج الحركي في بعض الفترات الزمنية ولكن العلاقة العالية وحصول على خط مستقيم للعلاقة على طول الفترات الزمنية يشير الى انطباق نموذج الرتبة الثانية اكثر من الرتبة الاولى الكاذبة .

3- ان الملاحظة الجديرة بالاهتمام هو تاثير المجاميع المعوضة على الحلقة الاروماتية للحامض على ثابت سرعة عملية الامتزاز اما معدل السرعة الابتدائية (h) فان اقل قيمة كانت لمعوض بارا ثم الحامض الغير معوض ثم معوض اورثو .

تطبيق النموذج الحركي لليوفيج:-

ان ثابتي حركية الامتزاز α،β لليوفيج يتغيران كدالة للتركيز الابتدائي للمادة الممتزة فضلا عن تغيرهما كدالة لدرجة الحرارة وهذه المعادلة ملائمة للانظمة الغير متجانسة(11،12،14) وتتضمن عملية الامتزاز انتشار دقائقي ضمني (Intraparticle diffusion) وان السرعة الابتدائية للانتشار الدقائقي الضمني تحسب من المعادلة ($qt = k_i t^{1/2} + c$) حيث (c) تمثل تقاطع الخط المستقيم و(k_i) ثابت سرعة الانتشار ويستخدم لتحليل النتائج العملية[14،17] والنتائج في الجدول (5) توضح العلاقات السابقة.

جدول(5) قيم (α) سرعة الانتشارو(β)سرعة الابتزاز وثابت سرعة الانتشار الدقائقي الضمني k_i

Carboxylic acid	α m.mol/g.min	β g/m.mole	k_i mg/g.min$^{1/2}$	R^2
Benzoic acid	2438	0.0105	50.43	0.994
o-hydroxy Benzoic acid	17045	0.0114	42.36	0.975
p-hydroxy Benzoic acid	1166.4	0.009	48.58	0.977

ويتضح من الجدول (5) ان قيم (α) كبيرة بينما قيم (β) صغيرة وهذا ينسجم مع الادبيات(11،12،18) ان زيادة قيم α يعني زيادة في عملية الامتزاز ونلاحظ ان معوض اورثو له قيمة(α)عالية ثم الحامض الغير معوض ثم معوض بارا اما قيمة بيتا القليلة مؤشر ان عملية الابتزاز قليلة جدا والمقصود هنا مغادرة الجزيئات الممتزة من السطح الى المحلول وان عملية الابتزاز في معوض اورثو اكبر ثم الحامض الغير معوض ثم معوض بارا وهذا التسلسل ينسجم مع عملية الامتزاز ان تطبيق نموذج اليوفيج يسهل الكشف عن ميكانيكية الانتشار خلال عملية الامتزاز والملاحظ ايضا ان قيم q_t التي تم الحصول عليها والتي حسبت منها النماذج الحركية ذات قيم عالية وهذايشير الى حصول ميكانيكية انتشار دقائقي ضمني جيد في عملية الامتزاز وتعتبر الخطوة المحددة لسرعة الامتزاز(18). ان حساب السرعة الابتدائية للانتشار (k_i) نستطيع من خلاله الكشف عن ميكانيكية الانتشار(17،18) ونلاحظ من النتائج في الجدول (5) ان معدل سرعة الانتشار لمعوض اورثو كانت الاقل ثم معوض بارا واعلى قيمة لحامض البنزويك وقد وضحنا سابقا ان وجود اصرة هيدروجينية ضمنية تشكل حلقة سداسية كليتية مستقرة ستؤدي الى تكوين حلقتين اروماتية وكليتية وهذا العامل يؤثر على سرعة انتشار جزيئة الحامض بتاثير الاعاقة الفراغية بينما في معوض بارا تكوين تداخلات جزيئية .

حساب احتمالية الالتصاق (S^*) وطاقة التنشيط الظاهرية:

ان الحصول على قيمة (S^*) يعطي مؤشرجيد عن طبيعة الامتزاز من ناحية حدوثه وهل هو فيزيائي ام كيميائي او مزيج منهما وافضلهما عندما تكون قيمة ($S^*=0$) او($0 < S^* <1$) فضلا عن طاقة التنشيط الظاهرية The apparent activation energy)التي تدعم الدراسة الثرموداينيميكية من ناحية حصول الامتزاز عند الدرجات الحرارية المفضلة للمحلول حيث تستخدم معادلة خاصة مطورة عن معادلة ارهينوس وبالشكل الاتي:

$$S^*=(1-\Theta)- Ea/RT$$

حيث Θ تمثل مقدار التغطية على السطح وتحسب عند درجات حرارية مختلفة وترسم العلاقة البيانية بين ln(1-Θ) ضد 1/T حيث ان مقدار المقطع تمثل (lnS^*) اما الانحدار فيعطي مقدار طاقة التنشيط . والنتائج مدرجة في جدول رقم (6).

جدول (6) قيم(S^*) وطاقة التنشيط الظاهرية لحامض البنزويك وبعض معوضاته بتراكيز مختلفة وعند درجة حرارة 25مْ

Conce(M)	Benzoic acid			o-hydroxy benzoic acid			p- hydroxy benzoic acid		
	S^*	Ea KJ/mole	R^2	S^*	Ea KJ/mol	R^2	S^*	Ea KJ/mol	R^2
0.005	0.028	-4.54	0.98	0.00149	-10.28	0.98	0.0175	-6.57	0.99
0.007	0.1397	-2.36	0.96	0.1742	-1.445	0.99	0.2576	-1.246	0.89
0.009	0.1926	-2.20	0.92	0.211	-1.677	0.98	0.366	-0.916	0.97
0.011	0.2797	-1.74	0.88	0.366	-0.716	0.96	0.394	-1.1340	0.96
0.013	0.256	-2.13	0.90	0.4690	-0.5045	0.99	0.5096	-0.663	0.97

وعند التدقيق في نتائج الجدول نلاحظ الاتي:

1- ان قيم (S^*) تزداد بزيادة تركيز المحلول الحامضي وهذا يشير الى ان الانتقال من الالتصاق المفضل بميكانيكية الامتزاز الفيزيائي الى علاقة امتزاز والتصاق خطية بين المادة المازة والممتزة بميكانيكية امتزاز فيزيائي وكيميائي (19).

2 ان طاقة التنشيط الظاهرية تحمل الاشارة السالبة وكما هو معروف علميا يجب ان تكون(Ea) موجبة ولكن هنا تمثل طاقة التنشيط الظاهرية التي تعطي توضيح مفادة ان درجة حرارة المحلول المنخفظة هي المفضلة لعملية الازالة بواسطة الامتزاز على السطح وان عملية الامتزاز هي عملية انتشار مسيطر عليها(18) والملاحظ

ان طاقة التنشيط تقل بزيادة التركيز أي توفر عدد كبير من الجزيئات يساعد على التنافس في الالتصاق والامتزاز على السطح من دون الحاجة الى طاقة اضافية للمحلول الحامضي وتحول الامتزاز من حالة امتزاز فيزيائي الى مزيج من فيزيائي وكيميائي.

3-الملاحظ ان قيم (S^*) لمعوض بارا اكبر من حامض البنزويك ومعوض اورثو وهذا يشير ان حامض البنزويك وبعده معوض اورثو تحاول فيه الجزيئات الى الوصول الى حالة امتزاز تكون فيها ميكانيكية الامتزاز الكيميائي هي السائدة وأن ألالتصاق على السطح قيمها جدا عالية وفيزيائية بينما معوض بارا تسود فيه الانزياح نحو مزيج من كلا الميكانيكيتين .

نتائج تطبيق ايزوثيرمات الامتزاز: لقد طبقت نماذج الايزوثيرم على الحوامض الثلاثة عند درجات حرارية مختلفة وعند ظروف امتزاز مثالية والنتائج مدرجة في الجدول (7).

جدول(7) قيم ثوابت ايزوثيرم فرندلخ،لانكمير، تيمكن عند درجات حرارية مختلفة وظروف امتزاز مثالية لحامض البنزويك ، معوض اورثو ، معوض بارا

Temp c°	ايزوثيرم فرندلخ			ايزوثيرم لانكمير				ايزوثيرم تيمكن		
	K_f	n	R^2	Qmax mg/gm	b	K_L	R^2	B_T	K_T	R^2
Benzoic acid										
20	404.5	11.11	0.91	1000	0.0169	16.9	0.99	62.68	172.97	0.89
30	395.3	10.10	0.95	1000	0.0181	18.18	0.99	70.03	73.24	0.94
40	403.6	10.20	0.96	1000	0.0192	19.2	0.99	70.53	80.95	0.95
50	396.2	9.523	0.88	1000	0.0163	16.3	0.98	77.63	39.55	0.86
60	356.45	7.692	0.91	1000	0.0140	14.08	0.98	98.41	7.02	0.88
o-hydroxy benzoic acid										
20	539.5	12.195	0.89	1000	0.0277	27.7	0.99	71.0	662.33	0.88
30	557.18	12.650	0.88	1000	0.030	30	0.99	68.98	1131.18	0.86
40	575.4	13.33	0.87	1000	0.033	33	0.99	66.68	2132.3	0.85
50	599.7	14.28	0.85	1000	0.035	35.7	0.99	62.91	5578.13	0.85
60	622.3	15.15	0.84	1000	0.04	40	0.99	59.65	14854.15	0.82
p-hydroxy benzoicacid										
20	442.5	13.8	0.89	1000	0.0212	21.27	0.998	49.68	2382.16	0.89
30	461.3	14.49	0.93	1000	0.0208	20.8	0.998	48.59	4460.2	0.93
40	487.5	16.12	0.95	1000	0.0222	22.2	0.998	45.08	45.08	0.94
50	523.6	18.51	0.87	1000	0.025	25	0.998	39.41	39.41	0.86
60	519.9	17.24	0.95	1000	0.0238	23.8	0.999	43.70	43.70	0.94

نلاحظ من النتائج في الجدول (7) ان قيم ثوابت فرندلخ k_f ،n واللتان تعكسان سعة الامتزاز وشدته على التوالي أي نسبة انتشار المادة الممتزة بين السطح والمحلول عند التوازن وتفضل قيمة (n)عندما تكون قيمتها اكبر من الواحد أي ان الامتزاز فيها فيزيائي وهو المفضل والنتائج تظهر ان نسبة انتشار المادة كبير ويزداد بزيادة درجة

الحرارة اما قيم (k_f) فتشير الى افضلية للامتزاز ويكون فيزيائي وهذه القيم ايضا تزداد بزيادة درجة الحرارة وان اكبر قيمة لـ(k_f) كانت لمعوض اورثو ثم بارا ثم الحامض الغير معوض وافضل قيم لـ(n) كانت لحامض البنزويك وهي المفضلة ثم معوض اورثو ثم بارا، اماقيم ثوابت لانكمير (Qmax) التي تمثل اعلى سعة امتزاز فقد كانت متساوية لكل الحوامض وهي ذات قيمة ثابتة عند الدرجات الحرارية كافة ، في حين كانت قيم (b) التي تمثل قوة ارتباط الجزيئة الممتزة على السطح الماز فانها في حامض البنزويك تزداد بزيادة درجة الحرارة لحد 40م ثم تنخفض وهذا يدعم حاجة نظام الامتزاز لدرجات حرارية قليلة لانجاز الامتزاز الفيزيائي وان زيادة درجة الحرارة عن هذه الحدود تؤدي ضعف قوة ارتباط الجزيئة بالسطح الماز بسبب زيادة الاهتزازات الجزيئية الناتجة من زيادة طاقتها وهذا يتسبب في فك ارتباط الجزيئة وعودتها الى المحلول وهذايدل على ان نظام الامتزاز ذو طبيعة فيزياوية والملاحظ من تطبيق النموذجين السابقين ان تطابق النتائج العملية للامتزاز كانت جيدة مع ايزوثيرم لانكمير للحصول على معامل ارتباط عالي جدا (R^2=0.998) وهذا التطابق بنسب اقل لايزوثيرم فرندلخ وتيمكن . ان قيم (B_T) التى لها علاقة بسعة الامتزاز تزداد بزيادة درجة الحرارة لحامض البنزويك في حين تنخفض في معوضي اورثو وبارا ،اما قيم (k_T) التي لها علاقة بطاقة التاصر فانها تنخفض بزيادة درجة الحرارة لحامض البنزويك بينما تزداد في معوضي اورثو وبارا وكانت قيم معامل الارتباط متفاوتة بين القيم الجيدة والواطئة والنتائج السابقة تتفق مع الادبيات.

الاستنتاجات

لقد تبين من خلال النتائج التي تم الحصول عليها كفاءة واهمية المادة المازة الجديدة وهو الطين الذي تم جمعه من العواصف الرملية القادمة الى مدينة الموصل وان سبب ارتفاع كفاءة امتزازه هو احتواءه على اكاسيد فلزية متعددة أي ان عدد المواقع المتاحة للامتزاز اكبر وتؤثر الدالة الحامضية للمحلول بصورة واضحة ومهمة على النسبة المئوية للامتزاز وان افضل دالة حامضية اكبر من (PH_7) وان طبيعة الامتزاز فيزيائية وبعملية تلقائية تتحول الى كيميائية وعملية الامتزاز سريعة في بدايتها وان تطبيق مختلف النماذج الحركية والايزوثيرمية تم الحصول عليه وان طاقة التنشيط الظاهرية بقيمتها واشارتها تدعم الدراسة الثرموداينيميكية .

المصادر

1 .Dhantaj.T.M,Kariya.k.p,Bhave.N.S. "Physico Chemical Studies of Resin Derived from p-hydroxy benzoic acid .Diamin Benzoic with Formaldehyde and it's electrical conductivity study " Chemistry Journal vol.1.Issue 1,pp(1-8),(2011).

2.Yin.x.,w,Yao.z,Feng.R,Du.B,Yan.L,Wei.Q."Adsorption of benzoic acid from aqueous solution by three Kind of modified bentonites " J.Colloid.Intersci.,vol 359 ,pp(499-504).(2010).

3.Andreozzi.R,Marotta.R,Nicklas"Pharmacenticals in STP effluents and their photodegradation in aquatic environment"Chemosphere,vol.50,pp1319-1330,(2003).

4.Chor.k,Bocquet.J.F,Colbeam Justin.c,"comparative studies of phenol and salicylic acid photo catalytic degradation influence of adsorbed oxygen "mater.chem-plys.,vol 86.pp 123-131,(2004).

5.Yang.M,XU.A.H.DU,San.c,Li.c,"Removal of salicylic acid on perovslcite –type oxide $LaFeO_3$ in catalytic wet air oxidation process" Hazard Mater J,vol.139 pp 86-92,(2007).

6.Davor.K,Ivan,K,N,Nikola.k,"Adsorption of organic acids on metal oxides "The Umbrella Effect "Croation chemical Acta ,1139-1153 ,7(4).(1998)

7.Khaleel.I.Al-Niemi,Safwan.A.A,Thuka.A.,"Effect of using MnO_2 As adsorbent substance on ionization constant and electrical conductivity for some aliphatic carboxylic acids contains hydroxyl group on (α) position, Al-Anbar university Journal for apure Science ,Vol(5).No(3),(2011)

8. Khaleel.I.Al-Niemi, Asmaa.M.A." Study the isothermic adsorption for some amino acids by using Manganize dioxide "The second scientific conference in chemistry university of Mosul , collage of science , chemistry Department.

9.Khaleel.I.Al-Niemi, Ibrahim.y.M," changing of electrical properties and adsorption mechanism for some dicarboxylic acids and factors affecting on it in presence of MnO_2 as adsorbent substance" Journal of Tikrit university for apure science ,accepted for publication 18/6/2013

10. Khaleel.I.Al Niemi. Mohammed.M.H.Al-Niemi" Study the effecting of Manganize dioxide as adsorbent substance on electrical conductivity and degree of discossition for some amino acid " accepted for puplication in Journal of Tikrit university for apure science .(17/6/2012)

11 .Ho.Y.S,Mckoy.G"Application of kinetic Models to the sorption of copper II on 4he peat " Adsorption science &Technology ,Vol .20 No.8,(2002).

12 .Ali,A.s.s,serveh .s."Effects of sterilization and temperature on decrease Kinetic of phosphorus Bio Avaliability in two different soils types"J.soil.sci. plant Nutr .11(2):109-122,(2011).

13-Mohammed .N.I,Khalid.M.D,Marwan.z"Organic chemistry "Dar alketab for puplication Iraq,Mosul,university of Mosul (1988)

14. Yakout.S.M,Elsheriff .E,"Batch kinetics ,isotherm and thermodynamic studies of adsorotion of strontium from aqueous solution onto low cost rice –straw based Carbon "applied science Innovations pvt.Ltd,India Carbon –sci.Tech.1,144-153 .(2010).

15.Baray.L.G,Dippy.J.F.,Hughes.S.R,Laxton.L.W,"chemical constitution and the dissociation constants of mono carboxylic acids. XVII,ortho-effects in substituted salicylic acids .J.Chem.Soc.,2404-8(1957).

16 . Pimental and Mecellean.G.C."The hydroqen Bond"Freeman w.H.san Francisco .(1960).

17.Hui.Q ,Ln,L.Bing.C"Critical review in adsorption Kinetic Models "Journal of univ.sci.A 10(5):716-724(2009).

18.Igwe.Jc,Abia.A.A"adsorption kinetics and intraparticle diffusivities for bio oremdiation of Co II ,Fe II ,and Cu II ion s from Waste water using modified and unmodified maize Cob "International Journal of physical sciences vol 2(5) p.p 119-126(2007).

19.Horsfan.M,A.I.S"Effects of temperature on the sorption of pb^{+2} from aqueous solution by caladium biocolor (Wild coccyaml bio mass"Electronic Journal of Technology vol 8,Num,2 pp 162-169(2005).