



دراسة الامتزاز الايزوثيرمي لبعض الحوامض ثنائية الكربوكسيل باستخدام ثنائي اوksيد المنغنيز

خليل إبراهيم النعيمي إبراهيم يونس محمد صفوان عبدالستار الدبوني

جامعة الموصل - كلية التربية

الخلاصة:

درست عملية الامتزاز للحوامض ثنائية الكربوكسيل الالفاتية والاروماتية على سطح ثنائي اوksيد المنغنيز كمادة ملوثة للبيئة بشكل منتجات طبيعية من مصادر مختلفة. لقد أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الأنايون السالب للجزئية الحامضية الممتاز على السطح يعتمد على الدالة الحامضية للمحلول وعلى الشكل التركيبي للجزئية، وكانت الحوامض الالفاتية في توافق جزئي مع ايزوثيرم لانكماير وبشكل تام مع ايزوثيرم فرنديلخ بينما يتطابق الحامض الاروماتي (الفثاليك) تماما مع ايزوثيرم لانكماير فقط، وتم تطبيق نموذج حركية المرتبة الأولى والثانية الكاذبة على نظام الامتزاز ووجد تطابق مع المرتبة الثانية الكاذبة وخصوصا حامض الفثاليك ومع المرتبة الأولى الكاذبة. إن عملية الامتزاز ماصة للحرارة (عدا في حامض السكسينيك) غير تلقائية وطبيعة القوى بين جزيئات الحامض والسطح فيزيائية في طبيعتها والجزيئات في حالة حركة مستمرة على السطح وغير منتظمة (عدا حامض السكسينيك).

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 00/00/2013

تاريخ القبول: 2014/5/6

تاريخ النشر: 2022 / /

DOI: 10.37652/juaps.2014.122706

الكلمات المفتاحية:

الامتزاز الايزوثيرمي،
الحوامض ثنائية الكربوكسيل ،
ثنائي اوksيد المنغنيز.

المقدمة:

لقد اهتمت معظم الدراسات السابقة بدراسة الامتزاز على سطوح الكربون غير القطبية (3-1) إلا أن تطور الدراسات حول الامتزاز ساعد على دراسة عملية الامتزاز على سطوح الاكاسيد الفلزية والتي لا تقل أهمية عن الكربون وذات فعالية عالية ويظهر المسح في الأدبيات عن وجود دراسات (4) كثيرة حول هذا النوع من الامتزاز لمعالجة مشاكل التلوث في المياه الصناعية، ولقد استخدم ثنائي اوksيد المنغنيز MnO_2 والذي يسمى كمركب طبيعي بالبايروليسايت (Pyrolusite) (5) وهو أكثر المواد المؤكسدة فعالية الموجودة في التربة والرواسب (6) وتستخدم كحفاز في العديد من التفاعلات الكيميائية وإن الخطوة الأولى في عمله كحفاز هو حصول امتزاز على سطحه (7,6) وتكوين معقدات السطح لذلك فقد استخدم بصورة خاصة لإزالة العديد من المركبات الكيميائية كالحوامض العضوية والحوامض الامينية والأصباغ من محاليلها المائية (6-11) وتستخدم أيضا لأكسدة المركبات العضوية

الاروماتية (12)، وإن ميكانيكية تفاعل المادة الممتزة مع سطح MnO_2

يمكن حصولها بطرائق متعددة (10,13)، واستمرارا لهذه الدراسات العلمية فقد أنجزت هذه الدراسة لامتزاز بعض الحوامض العضوية ثنائية الكربوكسيل الالفاتية والاروماتية وهي مركبات حيائية مهمة تدخل كمركبات وسطية في العديد من التفاعلات الكيموحيوية (14)، فضلا عن استخدامها في العديد من المجالات والتي لم تحصل دراسة امتزاز حولها باستخدام MnO_2 وتمتاز هذه الحوامض باحتوائها على مجموعتي كربوكسيل قابلة للتأين (15) وهاتين المجموعتين يحصل بينهما تداخلات جزيئية ضمن الجزيئة أو بين الجزيئات بتكوين أوامر هيدروجينية ضمنية أو بينية (15) تؤدي إلى استقرارها وبدورها تؤثر في الخواص الفيزيائية لهذه المركبات وتواجدها بهيئة تختلف عن تركيبها الأصلي وهذا بطبيعة الحال يؤثر سلبا أو إيجابا في عملية امتزازها على سطح MnO_2 بتكوين معقدات السطح وهذا يعطي صورة عن ميكانيكية

* Corresponding author at: University of Almosul , Collage of Education
E-mail address:

البدايي عند حالة التوازن بإضافة (0.5)غم من MnO_2 إلى (50)مل من المحلول المائي للحامض الكربوكسيلية (المالونيك والسكسينيك) و (0.7)غم إلى (50) مل من المحلول المائي لـ (الماليك والفتاليك) واستعمال أفضل سرعة رج ب (100) دورة بالدقيقة لجهاز الهزاز الكهربائي بالفترة الزمنية لكل حامض (أفضل زمن تماس) ثم تم ترشيح المحتويات واستخرجت كمية الحامض الكربوكسيلية بطريقة الوجبة حيث يتم حساب كفاءة الامتزاز عند أفضل تركيز من خلال النسبة المئوية للامتزاز وذلك لتطبيق العلاقة الآتية:

$$\% \text{ Adsorptin} = \left(\frac{C_i}{C_o} \right) \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

حيث أن

C_i = تمثل التركيز المولاري الممتز للحامض الكربوكسي.

C_o = تمثل التركيز المولاري البدائي للحامض الكربوكسي. كما أن قيمة معامل التوزيع (K) (Distribution Coefficient) حسبت عند درجات حرارية مختلفة بتطبيق العلاقة الآتية:

$$K_{\text{Adsorption}} = \left(\frac{C_i}{C_o - C_i} \right) = \frac{C_{\text{ads}}}{C_e} \dots \dots \dots (2)$$

C_e = تركيز الحامض الكربوكسيلي غير الممتز في المحلول عند حالة التوازن.

أما قيمة سعة الامتزاز Q_e فقد تم حسابها من الفرق بين التركيز البدائي والتركيز من حالة التوازن وكما يأتي:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V_{\text{sol}}}{m} \dots \dots \dots (3)$$

V_{sol} = حجم المحلول (التر)

m = جرعة الامتزاز (غم)

ب- تأثير زمن التماس بين المادة المازة والممتزة:

استخدمت عدة نماذج من الحامض الكربوكسيلي بحجم (50)

مل وتركيز (0.01) مولاري وأضيف إليه الوزن المثالي من MnO_2 لكل نموذج بدرجة حرارة المختبر (25°C) ووضعت النماذج على هزاز

امتازها تختلف عن الحوامض الأحادية الكربوكسيل. إن الدالة الحامضية للمحلول تلعب دورا مهما في عملية الامتزاز وقد أجريت دراسة سابقة (19) لامتزاز بعض هذه الحوامض باستخدام كاربون منشط محضر بالمعالجة الكيميائية وتطبيق معادلة ايزوثيرم وفرندلخ على النتائج العملية للامتزاز ، كذلك لوحظت زيادة كمية الحامض الممتزة عند انخفاض التركيز وأن قابلية تأين الحامض تزداد بزيادة التركيز وبذلك تزداد طاقة الامتزاز وتقل الكمية الممتزة منه بسبب القوى الجزيئية والأواصر الهيدروجينية في التراكيز العالية، وتوصلت الدراسة إلى أن الامتزاز يقل في الحوامض الكربوكسيلية الأليفاتية بزيادة التركيز وعدم تأثر كمية الحامض الممتزة بطول السلسلة إلا قليلا وكان تأثير المجاميع الكربوكسيلية ضئيلا.

إن ايزوثيرمات الامتزاز تستخدم بصورة واسعة لوصف العلاقة بين المادة الممتزة وسطح الامتزاز حيث يوجد نموذجان مشهوران لهذا الوصف وهما (فرندلخ ولانكمير Freundlich, Langmuir) فإن العلاقة بين كمية المادة الممتزة على السطح الصلب وتركيزها عند درجة حرارة ثابتة تسمى ب ايزوثيرم الامتزاز (20-21)، فضلا عن استخدام الدراسات الحركية في الامتزاز للوصول إلى معرفة جيدة عن كفاءة الامتزاز حيث يطبق نموذج من الأدبيات للرتبة الأولى والثانية الكاذبة باستخدام معادلتى (Lagergren) (22,23) وإن حساب المتغيرات الترمودانيميكية لعملية الامتزاز تساعد في إعطاء معلومات عن اتجاه عملية الامتزاز ونوع القوى التي تسيطر عليها ونظام الامتزاز من الناحية الترمودانيميكية (8).

الجزء العملي:

الدراسة العملية للعوامل المؤثرة على عملية الامتزاز

أ- تأثير التركيز البدائي:

حضرت خمسة نماذج بتركيز مختلفة ضمن مدى (0.01-

0.09) مولاري للحوامض قيد الدراسة بالماء المقطر ودرس تأثير التركيز

تبعاً لنوع الامتزاز وطبيعته فعندما يكون الامتزاز فيزيائي فان زيادة درجة الحرارة تسبب زيادة الطاقة الحركية للجزيئة الممتزة على السطح وبالتالي فك ارتباطها بالسطح الماز وعودتها إلى المحلول لكون الأصرة الفيزيائية المتكونة بين المادة المازة والممتزة ضعيفة وهذا يسبب في نقصان كفاءة الامتزاز وهذه الصفة تكون المتغلبة عندما تكون عملية الامتزاز لنظام معين باعثة للحرارة وعلى العكس من ذلك عندما تكون الأصرة كيميائية في عملية الامتزاز (امتزاز كيميائي) فان زيادة درجة الحرارة تزيد من كفاءة

تنشيط تكفيها للامتزاز على السطح وعادة يكون في هذا النوع من نظام الامتزاز عملية امتصاص حرارة، فقد درس هذا التأثير بتثبيت كافة الظروف المثلى للامتزاز بتركيز ودرجات حرارية مختلفة. الامتزاز عن طريق امتلاك عدد اكبر من الجزيئات طاقة

النتائج والمناقشة:

إن ثنائي اوكسيد المنغنيز المستخدم كعامل مساعد أو محفز في التفاعلات الكيميائية يستخدم أيضاً كمادة مازة لأنها الخطوة الأولى في عملية التحفيز أي حصول عملية الامتزاز اولا ثم تحفيز وفي هذه الدراسة كان الهدف الرئيسي هو مدى امتزاز بعض الحوامض ثنائية الكربوكسيل المهمة حياتياً وصناعياً على سطح MnO_2 كمادة عالقة في المحلول المائي لهذه الحوامض ومناقشة نتائج العوامل المؤثرة في الامتزاز وكالاتي:

1- دراسة تأثير التركيز البدائي

لقد لوحظ من النتائج العملية أن الزيادة في تركيز الحامض الكربوكسيلي بوجود MnO_2 داخل المحلول تؤدي إلى زيادة كمية الحامض الممتز إلى حد معين عند ثبوت درجة الحرارة والجدول (1) يوضح تأثير التركيز البدائي على كفاءة الامتزاز ومعامل التوزيع للحوامض ثنائية الكربوكسيل في درجة (25م°).

كهربيائي ولفترات زمنية مختلفة (5,15,30,45,60,75,90 , 105,120) دقيقة وعند مرور الزمن المحدد لكل نموذج يرشح ثم يسحب مع (0.01) مولاري من القاعدة NaOH بعد ضبط تركيزها واستخدم الفينولفثالين كدليل لنقطة التعادل وبعد حساب تركيز المادة الممتزة والنسبة المئوية للامتزاز لكل نموذج فقد تم تثبيت زمن التماس لكل حامض.

ج- دراسة تأثير وزن المادة المازة:

بعد تثبيت زمن التماس لكل حامض وتركيز ثابت عند حالة التوازن تم استخدام أوزان مختلفة من المادة المازة MnO_2 تراوحت (1.0-0.02) غم عند درجة حرارة (25م°) عند الدالة الحامضية الطبيعية لكل حامض.

د- تأثير الدالة الحامضية:

درس تأثير تغير الدالة الحامضية لمحلول الحامض الكربوكسيلي وتأثير ذلك على كفاءة الامتزاز باستخدام أوساط حامضية مختلفة (حامضي، متعادل، قاعدي) للمحلول المائي للحامض الكربوكسيلي باستخدام هيدروكسيد الصوديوم وحامض HCl فضلاً عن دراسة الامتزاز عند الدالة الحامضية الطبيعية لمحلول الحامض الكربوكسيلي.

هـ- تأثير درجة الحرارة:

بعد تثبيت كافة الظروف المثلى اعلاه للامتزاز تمت دراسة تأثير زيادة درجة الحرارة على كفاءة الامتزاز بمدى حراري من (25-55م°) باستخدام جهاز هزاز مغمورة فيه نماذج الامتزاز في حمام مائي وتثبيتها عند الدرجة الحرارية المطلوبة وحساب النسبة المئوية للامتزاز عند الدرجات الحرارية المختلفة.

4- دراسة تأثير زيادة درجة الحرارة على الامتزاز

لدرجة الحرارة تأثير ايجابي او سلبي على عملية الامتزاز وهذا يتوقف على طبيعة نظام الامتزاز للمركبات، ويتفاوت تأثير درجة الحرارة

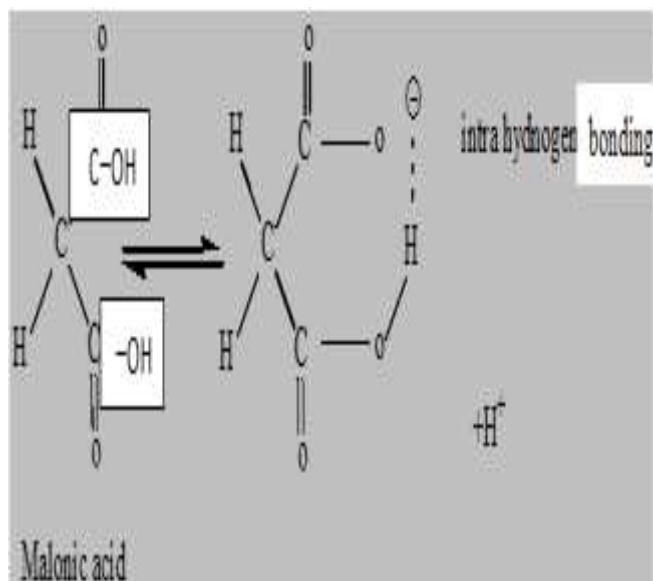
تقليل التداخلات الجزيئية بين جزيئات الحامض نفسها بزوال الأواصر الهيدروجينية البينية أو التجاذبات الكهروستاتيكية وبالرغم من عملية التخفيف لازالت نسب الامتزاز منخفضة في الدالة الحامضية الطبيعية بسبب وجود عوامل تداخل أخرى لا تقل أهمية عن التداخلات السابقة ولها تأثير في عملية الامتزاز ألا وهي تداخل المذيب (الماء) الذي يظهر قطبية داخل المحلول يؤدي إلى حصول تداخلات المذاب - المذيب مع جزيئات الحامض الكربوكسيلي بتكوين أواصر هيدروجينية⁽¹⁵⁾ أو تجاذب كهروستاتيكي معها فضلا عن تكوين أغلفة التميؤ⁽²⁴⁾ كما أن لطبيعة جزيئه الحامض ثنائي الكربوكسيل وكما وضعنا سابقا بعد عملية تأين البروتون الأول ستتكون في بعضها أصرة هيدروجينية ضمنية بحلقة مستقرة⁽¹⁵⁾ تؤدي إلى استقرارية الجزيئة وظهور الشحنة السالبة على الجزيئة وصعوبة تأين البروتون الثاني وطبيعة محلول الامتزاز يعطي صورة عن الأنواع الموجودة داخل المحلول كجسيمات MnO_2 المعلقة في المحلول، جزيئات الحامض متأين وغير متأين، أو تأين مجموعتي الكاربوكسيل بالكامل فضلا عن المذيب القطبي كل العوامل المذكورة ستجعل المحلول أكثر تعقيدا بسبب انخفاض في نسب امتزاز الحامض.

جدول (1) : تأثير التركيز على كفاءة الامتزاز ومعامل التوزيع للحوامض ثنائية الكربوكسيل عند 25° .

Conc.	Malonic		Maleic		Succinic		phthalic	
	(M)	K*	%Adsorption	K*	%Adsorption	K*	%Adsorption	K*
0.0944	0.113	10.2	0.060	5.7	0.0093	0.9	0.0185	1.8
0.0700	0.115	10.9	0.041	4.0	0.0174	1.7	0.0174	1.7
0.0500	0.157	13.6	0.059	5.7	0.0416	4.0	0.0080	0.8
0.0300	0.171	14.7	0.102	9.3	0.0416	4.0	0.0135	1.3
0.0100	0.250	20	0.562	36	0.562	36	0.25	20

K* = معامل التوزيع Distribution Coefficient

نلاحظ من الجدول (1) أن النسبة المئوية لامتزاز الحوامض تختلف فيما بينها عند نفس التركيز بصورة عامة وإن كفاءة الامتزاز تزداد بانخفاض تركيز الحامض وإن أفضل تركيز بدائي هو (0.01) مولا ري لكل الحوامض وهذه النتائج تعطي صورة واضحة عن تأثير الصيغة التركيبية للحامض على كفاءة الامتزاز عند الدالة الحامضية الطبيعية للحوامض قيد الدراسة. إن زيادة كفاءة الامتزاز بانخفاض التركيز يعني إن عملية التخفيف لمحلول الحامض الكربوكسيلي أدت إلى حصول تباعد الجزيئات عن بعضها البعض داخل المحلول أي



Succinic Acid				اسم الحامض	Malic Acid										اسم الحامض	
0.05		0.07		0.0944	Conc (M)		0.01		0.03		0.05		0.07		0.0944	
3.51	3.36	3.47	3.29	3.38	15 °c	3.24	3.07	2.90	2.71	2.69	2.57	2.35	2.50	2.35	2.48	0.010
3.64	3.36	3.49	3.29	3.46	25 °c	3.24	0.89	2.9	2.62	2.69	2.43	2.48	2.50	2.28	3.10	3.02
3.70	3.36	3.57	3.29	3.66	35 °c	3.24	3.60	2.9	2.63	2.69	2.48	2.57	2.50	2.30	3.17	3.01
4.00	3.36	3.74	3.29	3.64	45 °c	3.24	3.66	2.9	2.78	2.69	2.48	2.57	2.50	2.33	3.17	3.14
3.93	3.36	3.68	3.29	3.74	55 °c	3.24	3.92	2.9	2.91	2.69	2.57	2.45	2.50	2.40	3.14	4.00
**	*	**	*	**	حالة الامتزاز	قبل الامتزاز	**	*	**	*	**	*	*	بعد الامتزاز	**	**

تبين من المعادلة السابقة وجود انيون سالب وايون H^+ سريعة للوصول إلى حالة استقرار الجزيئة وتكوين الحلقة وانخفاض مستمر في عدد الجزيئات غير المتأينة وهذا انطباع أولي عن طبيعة الجزيئة الممتزة على سطح MnO_2 والتي تكون بكل تأكيد ليست الجزيئة غير المتأينة، وبذلك نصل إلى استنتاج مفاده أن الايونات السائدة في المحلول هي ايون H^+ والانيون السالب للجزيئة الحامضية وتشير الأدبيات (29) إلى احتمالية اكتساب سطح الامتزاز الشحنة الموجبة بوجود MnO_2 مع مذيب الماء أو وجود H^+ في المحلول الذي قد يشارك بذلك عندئذ سوف لا يحصل انخفاض بالدالة الحامضية للمحلول كما أن انسحاب الانيون السالب من المحلول وامتزازه على السطح من المفروض أن يزيد من تأين الجزيئات الحامضية والذي يؤكد استنتاجنا السابق هو عدم ملاحظة انخفاض واضح ومحسوس في الدالة الحامضية بعد عملية الامتزاز والجدول (2) يوضح ذلك.

جدول (2) : قياسات الدالة الحامضية قبل وبعد الامتزاز عند تراكيز ودرجات حرارة مختلفة.

Malonic Acid							اسم الحامض
0.03		0.050		0.070		0.094	Conc (M)
2.94	2.86	2.84	2.80	2.78	2.78	2.74	
2.94	2.82	2.84	2.75	2.78	2.62	2.74	25 °c
2.94	2.88	2.84	2.85	2.78	2.71	2.74	35 °c
2.94	2.98	2.84	2.93	2.78	2.78	2.74	45 °c
2.94	3.00	2.84	2.93	2.78	2.83	2.74	55 °c
*	**	*	**	*	** بعد الامتزاز	* قبل الامتزاز	حالة الامتزاز

من الدراسات المهمة في عملية الامتزاز هي دراسة زمن التماس في تحديد طبيعة النظام المدروس ومعرفة مدى الفة المادة المازة بالمادة الممتزة أي معدل سرعة الامتزاز من خلال الدراسة الحركية للوصول الى الزمن اللازم لوصول عملية الامتزاز الى حالة التوازن لأجل دراسة ثيرموديناميكية الامتزاز من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة على قيم ثوابت الاتزان، ودرس تأثير زمن التماس للحوامض بوجود وزن مثالي لجسيمات MnO_2 كسطح ماز عند أفضل تركيز مثالي (0.01) مولاري لعملية الامتزاز وبدرجة حرارة (25م°) وعند الدالة الحامضية الطبيعية للحامض الكربوكسيلي وأجريت عدة تجارب بطريقة الوجبات ويزمن تراوح من (100-15) دقيقة للنماذج المحضرة، وكان أفضل زمن تماس في الحوامض مالونيك، ماليك، سكسينيك هو (60) دقيقة بينما في حامض الفثاليك هو (100) دقيقة حيث لوحظ نقصان مستمر ومنتظم في التركيز الأصلي للحامض مع زيادة زمن التماس وحصول عملية الامتزاز ثم تنخفض كفاءة الامتزاز ويبطء كلما زاد زمن التماس حيث الوصول إلى حالة الإشباع للمواقع على سطح MnO_2 بحيث لا تحصل عملية امتزاز إضافية بعد هذا الزمن، ومن الجدير بالملاحظة أن زمن تماس الحوامض الاليفاتية حيث متقاربة من صيغتها التركيبية كان متشابهها وهو (60) دقيقة بينما حامض فثاليك اروماتي (100) دقيقة وهذه الأزمنة تمثل زمن الوصول إلى حالة التوازن ونستنتج من ذلك أن لوجود الحلقة الاروماتية تأثير واضح على زمن تماس الحامض مع المادة المازة بسبب وجود السحابة الالكترونية في الحلقة الاروماتية تؤدي إلى تقليل ميل الشحنة الجزيئية الموجودة في نهاية الجزيئة الحامضية لمهاجمة المواقع الفعالة على السطح⁽²⁵⁾.

أما تأثير درجة الحرارة في عملية الامتزاز عند تركيز وزمن تماس ثابتين فنلاحظ من خلال النتائج تأثيرها على كفاءة الامتزاز والجدول (3) يوضح ذلك.

Phthalic Acid										اسم الحامض					
0.010		0.030		0.050		0.070		0.088		Conc (M)		0.01		0.03	
3.50	3.33	3.05	2.97	2.83	2.87	2.85	2.83	2.83	2.81	قيم الدالة الحامضية					
	3.22	3.33	2.97	3.11	2.87	3.08	2.83	3.016	2.81						
4.24	3.22	3.33	2.97	3.12	2.94	2.97	2.85	3.03	2.95	قيم الدالة الحامضية					
	3.32	3.28	3.08	3.17	2.76	2.91	2.67	2.93	2.68						
3.81	3.18	3.33	2.86	3.12	2.94	2.91	2.67	2.93	2.68	قيم الدالة الحامضية					
	3.22	3.38	2.97	3.14	2.87	2.88	2.83	2.89	2.81						
3.94	3.22	3.38	2.97	3.14	2.87	2.88	2.83	2.89	2.81	قيم الدالة الحامضية					
	3.32	3.48	3.07	3.19	2.94	2.91	2.67	2.93	2.68						
**	*	**	*	**	*	**	*	**	قبل الامتزاز	حالة الامتزاز					
**	*	**	*	**	*	**	*	**	بعد الامتزاز						

وقد تكون من الأسباب الأخرى لانخفاض كفاءة الامتزاز هو عامل الإعاقة الفراغية لجزيئة الحامض الكربوكسيلي عند امتزازها على السطح فهناك احتمالية أن تحجب عدد من مواقع الامتزاز على سطح MnO_2 بسبب الحجم الذي تشغله الجزيئة على السطح وهذا ما أكدته دراسة⁽²⁹⁾ على حامض الساليسليك.

2- دراسة تأثير زمن التماس بين المادة المازة والممتزة:

الحاوية على الكترولونات π المستقطبة بسحابة الكترونية بين مجموعتي الكربوكسيل تزيد من استقرارية الجزيئة وان زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى إزالة الأواصر الهيدروجينية البينية الضعيفة بين الجزيئات وان درجة (25م°) تكفي لذلك وتمتد على السطح وان زيادة درجة الحرارة بزمان تماس الحامض لا تؤثر بعد ذلك على كفاءة امتزازه سلبا أو إيجابا فضلا عن عدم فك ارتباط الجزيئات المتمزة على السطح وعودتها إلى المحلول أي تبقى متمزة على السطح وان مجموعة COOH سحابة للالكترولونات ووجود السحابة الالكترونية للأصرة المزدوجة تؤدي إلى تقليل ميل الشحنة الموجودة في نهاية الجزيئة لمهاجمة المواقع الفعالة على السطح⁽²⁵⁾ . في حين نلاحظ أن أفضل كفاءة امتزاز في حامض سكسينيك عند درجة (25م°) أما في الدرجات الحرارة الأقل أو الأكثر من ذلك فتكون متساوية وهي بمقدار 20% وهي أكثر من كفاءة حامضي مالونيك وماليك عند نفس الدرجة الحرارية ويمكن تفسير ذلك أن في درجة (15م°) لا تستطيع إزالة التداخلات الجزيئية وزيادة تأين الحامض كما أن الصيغة التركيبية للحامض تختلف عن الحامضين السابقين وتلعب دورا في ذلك، أما في الدرجات الحرارية الأكثر من (25م°) فتؤدي إلى تقليل امتزاز الجزيئات على السطح عن طريق فك ارتباطها بالسطح وعودتها إلى المحلول أو إن عدد الجزيئات المتمزة على السطح بسبب الصيغة التركيبية ستحجب مواقع كثيرة عن الامتزاز كمنع جزيئات أخرى من أن تجد مواقع تمتاز عليها.

تظهر النتائج ايضا ان كفاءة الامتزاز لحامض المالونيك والماليك متساوية عند درجة (55م°) ولحامض الفثاليك والسكسينيك عند معظم درجات الحرارة وهي اقل من الحامضين السابقين ونستنتج مما سبق ان العامل المؤثر على كفاءة الامتزاز بصورة كبيرة ليس التركيز أو زمن التماس وبدرجة قليلة الصيغة التركيبية وان وجود الحلقة الاروماتية لحامض الفثاليك وزيادة الوزن الجزيئي ضمن ظروف الامتزاز المثالي

جدول (3) : تأثير زيادة درجة الحرارة على كفاءة الامتزاز عند تركيز (0.01M) وزمن تماس (60) دقيقة للحوامض ثنائية الكربوكسيل الاليفاتية و(100)دقيقة للحامض الاروماتي.

Temperature °C	% Adsorption			
	Malonic acid	Maleic acid	Succinic acid	Phthalic acid
15	12	12	20	20
25	20	36	36	20
35	28	36	20	4.0
45	32	36	20	20
55	36	36	20	20

نلاحظ من الجدول (3) أن زيادة درجة الحرارة في عملية امتزاز حامض مالونيك تزيد من كفاءة الامتزاز عن طريق زيادة النسبة المئوية للامتزاز وبصورة منتظمة وسبب ذلك هو أن زيادة درجة الحرارة ستعمل على إزالة التداخلات الجزيئية بفك التآصر الهيدروجيني الضمني في الجزيئة بحلقة كلبيية مستقرة لتتحول إلى جزيئة بشكل أنيون غير مستقر واكتساب للطاقة اللازمة لعملية الامتزاز حيث يتحول من المحلول المائي إلى سطح MnO₂ ليمتد عليه وتزداد هذه العملية بزيادة درجة الحرارة فضلا عن عدم حصول تآصر هيدروجيني بيني في هذه الحالة وان انسحاب الانيون من المحلول واستقراره على السطح سيساعد في حصول تأين للجزيئات غير المتأينة أولا مع حصول تأين ثان من المجموعة الكربوكسيلية الثانية التي تحتاج إلى طاقة لعملية التأين وهذا سيؤدي إلى زيادة عدد الانيونات في المحلول وامتزائها على جسيمات MnO₂ المتواجدة في المحلول بالقرب منها. أما في حامض الماليك فالنتائج مختلفة حيث أن كفاءة الامتزاز من درجة (25-55م°) تبقى ثابتة أي أن زيادة درجة الحرارة لا تؤثر على كفاءة الامتزاز وان درجة (25م°) هي الدرجة الحرارية المثلى لعملية الامتزاز ونعتقد أن الصيغة التركيبية للحامض تؤثر في ذلك كونه يحتوي على أصرة مزدوجة

الحامضية لمحاليل الحوامض الكربوكسيلية لغرض الوصول إلى أفضل دالة حامضية نحصل فيها على أعلى نسبة امتزاز حيث كانت من الوسط الحامضي صعودا إلى الوسط المتعادل أو القاعدي كما أن للدالة الحامضية لها دور هام في عملية الامتزاز وجزئيا على سعة الامتزاز (27,26,10).

نلاحظ من الجدول (4) أن أقل كفاءة امتزاز تكون عند الدالة الحامضية المنخفضة أي عندما يكون الوسط حامضي أي وجود زيادة في أيونات H^+ في المحلول تؤدي بدورها إلى حصول انخفاض كبير في تأين جزيئه الحامض أي العودة بالتفاعل إلى الاتجاه العكسي أي عدم تأينها وانخفاض كبير في عدد الانيونات المتكونة وهذا بدوره يؤدي إلى انخفاض نسبة الامتزاز، إن هذا الاستنتاج يشير بدقة إلى أن امتزاز جزيئه الحامض الكربوكسيلي تكون بالهيئة الانيونية على سطح MnO_2 الحامل إشارة موجبة بوجود الماء والحامض، ولو كانت أيونات H^+ هي الايونات الرئيسية الممتزة لزدت كفاءة الامتزاز كلما انخفضت الدالة الحامضية لأن أيون H^+ صغير الحجم لا يشغل مواقع أو مساحات سطحية كبيرة والمواقع الفعالة على السطح سوف تستوعب الايونات الموجودة حتى الوصول إلى حالة التشبع عكس الحال الموجودة في الانيون السالب للجزيئة الحامضية الكبير الحجم الذي يشغل مساحة سطحية اكبر فضلا عن حجب بعض المواقع، إن زيادة الدالة الحامضية تؤدي إلى انخفاض لأيونات H^+ الموجودة في المحلول وزيادة كفاءة الامتزاز باستمرار وعند الوصول إلى الدالة الحامضية الطبيعية للحوامض حيث وصلت نسبة امتزاز المتساوية إلى 36% لحامض الفثاليك وتستمر كفاءة الامتزاز بالزيادة حتى الوصول إلى الدالة الحامضية المتعادلة حيث كانت أكثر من 95% واقل قليلا لحامض الماليك.

أدى إلى انخفاض كفاءة الامتزاز عدا عامل الدالة الحامضية لمحلول الامتزاز حيث انه هو العامل المؤثر الواضح على زيادة كفاءة الامتزاز خلال هذه الدراسة.

3- دراسة تأثير وزن المادة المازة:

إن كمية المادة الممتزة لها تأثير مباشر على عملية الامتزاز وأجريت الدراسة باستخدام مجموعة من أوزان مختلفة تراوحت من (0.01-1) غم لعملية الامتزاز عند درجة حرارة (25م°) وتركيز (0.01) مولاري وعند الدالة الحامضية الطبيعية لمحاليل الحوامض واعتمد الوزن المضبوط عن طريق ملاحظة تأثير زيادة وزن المادة المازة ومتابعة تركيب الحامض الحر (غير الممتز) عند حالة التوازن الذي من المتحمل أن ينخفض بزيادة وزن المادة المازة حتى تم الوصول إلى التركيز المضبوط للحامض الحر حيث كانت الأوزان المعتمدة لحامض المالنوك والسكسينيك (0.5) غم ولحامضي الماليك والفثاليك (0.7) غم وعند هذه الأوزان من MnO_2 تم الحصول على أعلى نسبة امتزاز وإن التشبع التام للمواقع الفعالة للمادة المازة بجزيئات أو أيونات الحامض كان ضمن التركيز ودرجة الحرارة المستخدمين وبالأوزان المستخدمة.

4- دراسة تأثير الدالة الحامضية على كفاءة الامتزاز

تؤثر الدالة الحامضية للمحلول على كفاءة الامتزاز بزيادة عدد الايونات أو الجزيئات الممتزة أو نقصانها على سطح الامتزاز وتؤثر في طبيعة المجاميع الفعالة الموجودة على كل من السطح الماز وتركيب المادة الممتزة ويحتوي السطح الماز على مواقع ذات شحنات موجبة وأخرى سالبة وتغيير الدالة الحامضية للمحلول تؤثر في عملية التناثر والتجاذب مع هذه المواقع وتؤثر في طبيعة تأين المجاميع الفعالة في جزيئة الحامض الكربوكسيلي وهي $COOH$ وبعد تثبيت كافة ظروف عملية الامتزاز وعند درجة (25م°) وإجراء تغييرات على الدالة

	6.75	7.14	92
	7.82	7.65	69.8

* الدالة الحامضية الطبيعية المقاسة للحامض الكربوكسيلي.

جدول (5): تأثير الدالة الحامضية على سعة الامتزاز عند حالة التوازن عند درجة 25°.

Malonic acid		Maleic acid		Succinic acid		Phthalic acid	
pH	q _e mg/gm	pH	q _e mg/gm	pH	q _e mg/gm	pH	q _e mg/gm
2.55	2.0×10 ⁻⁴	5.73	7.44×10 ⁻⁴	6.60	3.6×10 ⁻⁴	6.75	66×10 ⁻⁴
3.17	3.6×10 ⁻⁴	2.8	8×10 ⁻⁶	2.9	2.6×10 ⁻⁴	2.45	14×10 ⁻⁵
4.12	3.84×10 ⁻⁴	3.71	3.6×10 ⁻⁴	3.31	1.2×10 ⁻⁴	3.22	15×10 ⁻⁵
5.22	6.8×10 ⁻⁴	4.75	3.6×10 ⁻⁴	4.83	3.3×10 ⁻⁴	4.83	43×10 ⁻⁴
6.67	9.36×10 ⁻⁴	6.60	9.36×10 ⁻⁴	6.80	6.0×10 ⁻⁴	7.82	70×10 ⁻⁴

نلاحظ من الجدول أن هنالك زيادة في سعة الامتزاز بزيادة

الدالة الحامضية وهذا يتوافق مع زيادة كفاءة الامتزاز بزيادة الدالة الحامضية.

5- دراسة تطبيق ايزوثيرمات الامتزاز:

تمثل العلاقة بين كمية المادة الممتزة على السطح الصلب وتركيزها عند درجة حرارة ثابتة ايزوثيرم الامتزاز⁽²¹⁾، ويعتبر ايزوثيرمي لانكماير (Langmuir) وفرندلخ (Freundlich) من النماذج المشهورة وتستخدم بصورة واسعة لوصف العلاقة بين المادة الممتزة وسطح الامتزاز، ويمكن توضيح معادلة لانكماير بالشكل الآتي:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{b} + \frac{C_{eq}}{Q} \dots \dots \dots (4)$$

b = ثابت لانكماير وله علاقة بطاقة الامتزاز أو مواقع الارتباط.

C_{eq} = تركيز المادة غير الممتزة عند حالة التوازن (mg/L).

أما في الوسط القاعدي تشير التجارب والنتائج إلى زيادة كبيرة في كفاءة الامتزاز بسبب وفرة الانيون السالب وهذا يؤكد استنتاجاتنا السابقة حول زيادة كفاءة الامتزاز عند تواجد جزيئه الحامض بالهيئة الانيونية وان سطح الامتزاز الممتز عليه يحمل شحنة مخالفة له وهي الموجبة وهذا يتطابق مع دراسات سابقة^(8,11,28)، والملاحظة الأخرى من النتائج حصول زيادات طفيفة بالدالة الحامضية بعد الامتزاز أي نقصان قليل في ايونات H⁺ وربما هذا يشير إلى اتحادها مع ايونات الهيدروكسيد التي مصدرها ايونات القاعدة NaOH المضافة لتكوين جزيئات ماء والذي نعتقده أيضا هو حصول امتزاز فيزيائي على سطح MnO₂ بطبقة واحدة أو عدة طبقات وستوضح ذلك النتائج الترمودانميكية وايزوثيرمات الامتزاز لاحقا ولغرض الحصول على أفضل نسبة امتزاز هو التحكم بالدالة الحامضية لمحلول الامتزاز ومن خلال النتائج السابقة فهو العامل المهم الوحيد المؤثر بدرجة عالية أكثر من المؤثرات الأخرى في هذه الدراسة. أما دراسة تأثير الدالة الحامضية على سعة الامتزاز عند حالة التوازن يمكن ملاحظتها في الجدول (5).

جدول (4) : تأثير الدالة الحامضية على كفاءة الامتزاز للحوامض ثنائية الكربوكسيل عند تركيز (0.01 M) ودرجة 25°.

Compound	pH (Before ads.)	pH (After ads.)	% Adsorption
Malonic Acid	2.55	2.90	0.0
	*3.17	3.67	36.0
	4.12	5.13	58.4
	5.22	5.71	68.0
	6.67	6.96	93.6
Maleic Acid	2.90	3.34	36.0
	*3.31	3.33	16.8
	4.83	4.99	45.6
	6.80	6.82	84.0
	10.65	8.08	99.2
Succinic Acid	2.83	3.27	0.80
	*3.71	3.88	36.0
	4.75	5.05	63.0
	5.73	6.01	74.40
	6.60	7.04	93.6
Pthalic Acid	2.45	2.78	0.0
	*3.22	4.42	20
	4.83	5.44	60

الحصول على أشكال تتطبق مع نمودجه وبمعاملات ارتباط متباينة حيث تم الحصول على أعلى معامل ارتباط لانطباق ايزوثيرم لانكماير مع نموذج امتزاز الحوامض ثنائية الكربوكسيل عند درجة (35°) مساوية لـ $R^2=0.933$ لحامض المالونيك وعند (55,45,35°) لحامض الماليك بقيم ارتباط عالية ونفس الشيء لحامض السكسينيك عند (55,45°) وقيم ارتباط اقل من 0.90 في بقية درجات الحرارة. أما حامض الفثاليك فقد تم الحصول على قيم (R^2) عالية في درجات الحرارة كافة والجدول (6) يوضح ذلك، حيث b و Q هي ثوابت لانكماير وتمثل أقصى سعة امتزاز وأقصى طاقة لعملية الامتزاز.

جدول (6) : قيم ثوابت لانكماير لامتزاز الحوامض ثنائية الكربوكسيل على سطح MnO_2 بدرجات حرارة مختلفة وبتركيز (0.01) مولاري.

Di Carboxyl acid	Temp. °C	15	25	35	45	55
Malonic	Qmg/gm	10-4×4.9	10-3×1.58	10-3×1.21	10-3×1.05	10-4×0.98
	b	128.43	17.93	37.32	51.90	59.18
Maleic	Qmg/gm	10-4×2.9	10-4×2.9	10-4×3.8	10-4×3.3	10-4×3.6
	b	32	96.4	1020.8	1481	-148.2
Succinic	Qmg/gm	10-5×3.5	10-5×8.3	10-4×1.36	10-4×3.1	10-4×3.7
	b	-88.2	-81.4	-111.6	491.44	90.03
Phthalic	Qmg/gm	10-5×11.8	10-5×4.0	10-5×26.0	10-5×58.6	10-5×52.4
	b	862.1	86.96	12.73	42.92	28.99
	R2	0.94	0.99	0.99	0.99	0.85

Q = تمثل أقصى سعة امتزاز (mg/g).
 q_{eq} = كمية المادة الممتزة عند حالة التوازن (mg/g).
وعند رسم العلاقة البيانية بين (C_{eq}/q_{eq}) ضد C_{eq} نحصل على خط مستقيم يقطع المحور الصادي حيث يحسب مقدار الانحدار (Slope).

$$\log q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \dots \dots \dots (5)$$

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \dots \dots \dots (6)$$

K_f = ثابت فرنديل ويعكس سعة الامتزاز.

n = ثابت فرنديل ويعكس شدة الامتزاز ويصف أفضلية

الامتزاز.

وعند رسم العلاقة البيانية بين $\log Q_e$ ضد $\log C_e$ سنحصل على خط مستقيم بمقطع حيث تمثل فيه نقطة التقاطع قيمة K_f أما انحداره فيساوي (n).

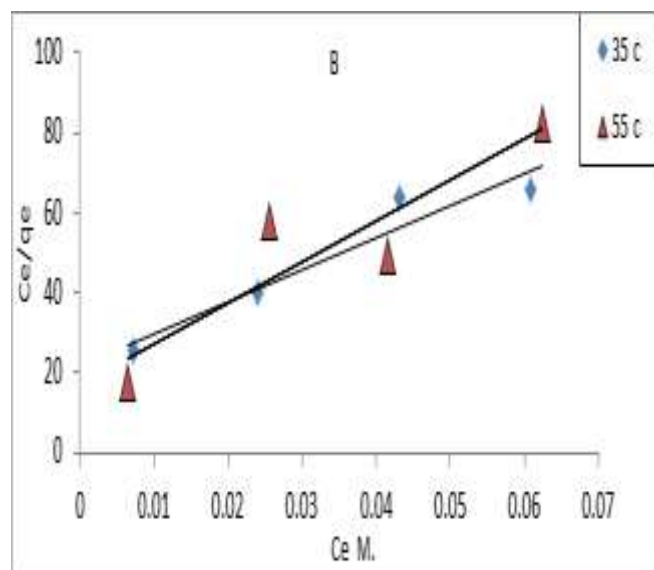
كما أن قيمة Q يمكن حسابها من العلاقة الآتية:

$$Q_e = \frac{(C - C_e)V_{sol}}{m} \dots \dots \dots (7)$$

V_{sol} = تمثل حجم المحلول (التر).

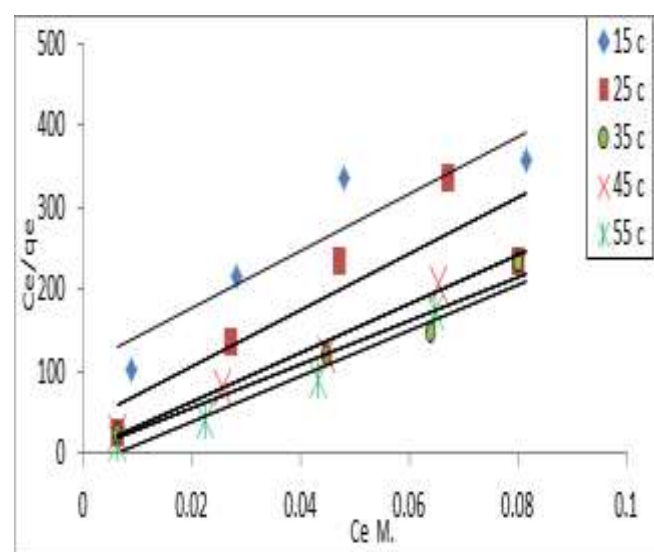
m = جرعة الامتزاز (gm).

إن المعلومات التي تم الحصول عليها من ايزوثيرمات الامتزاز مهمة لتطوير أو تكوين معادلة توضح النتائج على نحو دقيق أو وضع نموذج مناسب للهدف المطلوب وتطبيق ايزوثيرم الامتزاز على نظام مكون من مادة قابلة للامتزاز (المادة المذابة على سطح مادة مازة) في نموذج لانكماير بافتراض تكوين طبقة واحدة من الجزيئات الممتزة حيث يعتمد على ثوابت لانكماير اللذين يمثلان سعة الامتزاز العملية عندما يكون السطح الماز مملوءاً بالكامل بطبقة واحدة من الجزيئات الممتزة وثابت التوازن لعملية الامتزاز والذي يشير إلى جذب المواقع الفعالة للارتباط ونلاحظ عند تطبيق ايزوثيرم لانكماير وبدرجات حرارة مختلفة تم



الشكل (B-1) : ايزوثيرم لانكماير لحمض المالنك عند درجات حرارة مختلفة.

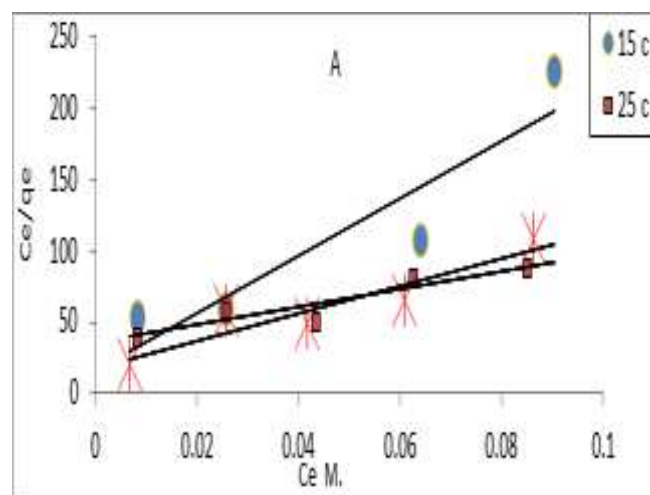
أجريت دراسة لمعرفة تغير التركيز على ثابت لانكماير وفرندلج والجدول (8) و (9) يوضحان ذلك التأثير. تم الحصول على أشكال لايزوثيرم لانكماير بدرجات حرارية مختلفة والشكل (B,A-1) لحمض المالنك أما الشكل (2) فيوضح أفضل تطابق للنتائج العملية للامتزاز مع ايزوثيرم لانكماير لحمض المالك والشكل (A,B-1) 3) لحمض السكسينك، والشكل (4) يمثل ايزوثيرم لانكماير لحمض الفثاليك بدرجات حرارية مختلفة .



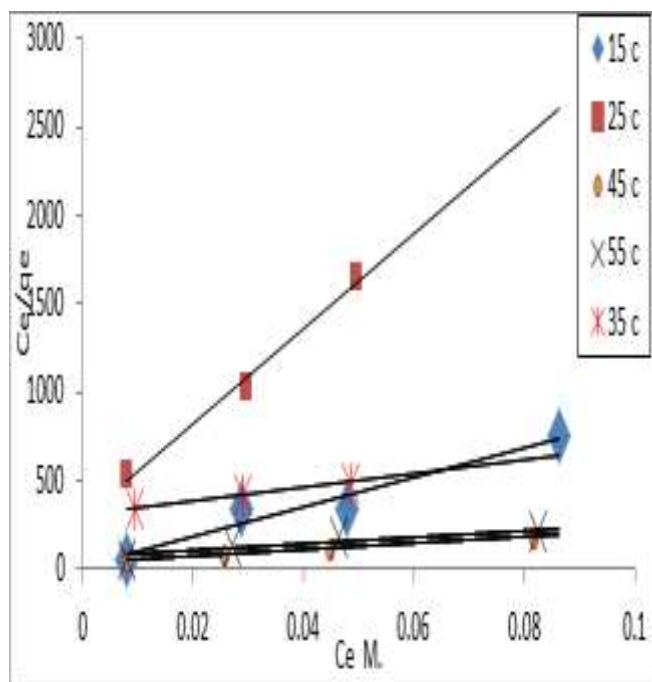
الشكل (2) : ايزوثيرم لانكماير لحمض المالك عند درجات حرارة مختلفة.

جدول (7) : قيم ثوابت فرندلج (K_f, n) لامتزاز الحوامض ثنائية الكربوكسيل على سطح MnO_2 بدرجات حرارة مختلفة وتركيز 0.01 M.

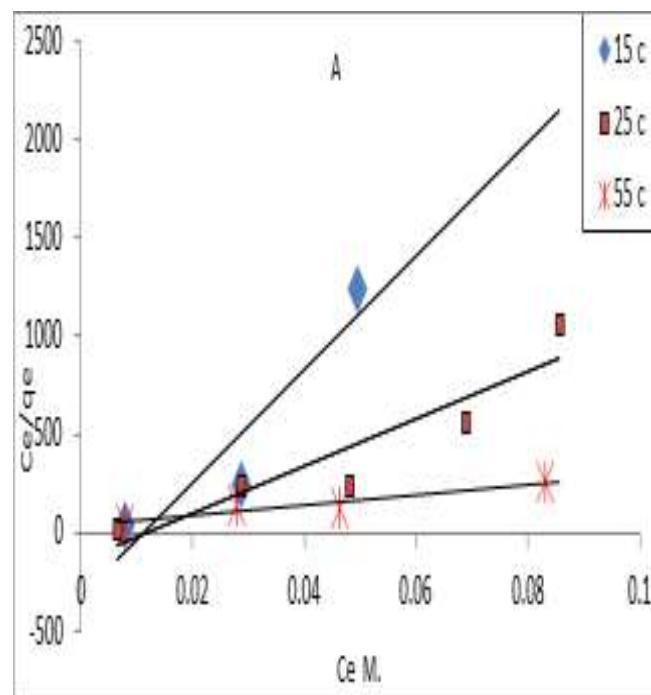
55	45	35	25	15	Temp. °C	Dicarboxyl acid
0.22	2.32	4.76	1.51	2.63	n	Malonic acid
0.032	0.0027	0.0010	0.005	0.0011	K _f	
0.79	0.84	0.16	0.99	0.40	R ²	
-7.4	8.41	6.21	2.02	2.46	n	Maleic acid
2.9×10 ⁻⁴	4.82×10 ⁻⁴	5.9×10 ⁻⁴	1.1×10 ⁻³	5.65×10 ⁻⁴	K _f	
0.59	0.65	0.74	0.44	0.93	R ²	
16.7	3.1×10 ⁻⁴	0.33	-2.07	-1.25	n	Succinic acid
2.74×10 ⁻⁴	3664.4	0.58	3.03×10 ⁻⁵	4.7×10 ⁻⁶	K _f	
0.016	0.94	0.50	0.74	0.82	R ²	
2.34	1.969	1.074	0.707	3.29	n	Phthalic acid
0.051	0.064	0.067	0.085	0.040	K _f	
0.92	0.96	0.97	0.99	0.961	R ²	



الشكل (A-1) : ايزوثيرم لانكماير لحمض المالنك عند درجات حرارة مختلفة.



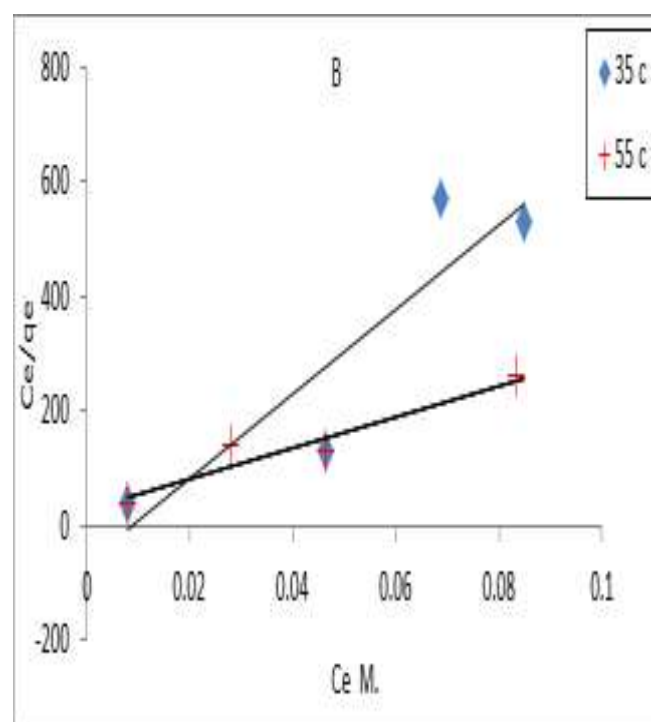
الشكل (4) : ايزوثيرم لانكمايرلحامض الفثاليك عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (A-3) : ايزوثيرم لانكمايرلحامض السكسينيك عند درجات حرارة مختلفة.

جدول (8) : قيم ثوابت لانكماير عند تراكيز مختلفة وبدرجة حرارة 25°م للحوامض ثنائية الكربوكسيل.

Acid	Conc. M	b (L/mg)	Q (mg/gm)	R ²
Malonic	0.094 ₄	-12.48	4.365 × 10 ⁻⁵	0.902
	0.07	-18.01	8.144 × 10 ⁻⁵	0.981
	0.05	-24.65	3.258 × 10 ⁻⁵	0.928
	0.03	-48.83	8.800 × 10 ⁻⁵	0.100
	0.01	-181.00	5.840 × 10 ⁻⁵	0.960
Succinic	0.0864	-1.211	3.191 × 10 ⁻⁵	0.862
	0.07	-1.514	4.800 × 10 ⁻⁵	0.100
	0.05	-2.166	3.200 × 10 ⁻⁵	0.843



الشكل (B-3) : ايزوثيرم لانكمايرلحامض السكسينيك عند درجات حرارة مختلفة .

لحامض المالك الحاروي على أصرة مزدوجة وعدم وجودها في حامض السكسينيك التي تؤثر على تأين H^+ من المجموعتين الكربوكسيلييتين في الحامض وتقلل من طاقة امتزازها على السطح، أما سعة الامتزاز القصوى فإنها تزداد بانخفاض تركيز الحامض وكانت أعلى قيم تعود لحامض المالونيك ثم السكسينيك ثم المالك وقيم سالبة متغيرة لحامض الفثاليك والملاحظ بصورة عامة وجود تطابق كبير لايروثيرم لانكماير مع النتائج العملية للامتزاز مع تغير أو زيادة التركيز للحامض ثنائي الكربوكسيل في المحلول المائي. أما قيم ثوابت فرنلخ عند تراكيز مختلفة وحرارة ثابتة نلاحظها في الجدول (9) .

جدول (9) : قيم ثوابت فرنلخ عند تراكيز مختلفة وبدرجة حرارة 25°م
للحوامض ثنائية الكربوكسيل.

Acid	Conc. M	n	K_f (mg/gm)	R^2
Malonic	0.0944	-0.079	2.512×10^{-17}	0.965
	0.07	-0.122	9.333×10^{-14}	0.993
	0.05	-0.098	7.586×10^{-18}	0.979
	0.03	-0.196	3.470×10^{-12}	0.995
	0.01	-0.336	1.112×10^{-10}	0.981
	0.0864	-0.021	1.950×10^{-56}	0.964
Succinic	0.07	-0.028	1.050×10^{-45}	0.991
	0.05	-0.032	2.951×10^{-46}	0.942
	0.03	-0.0450	3.981×10^{-36}	0.920
	0.01	-0.12987	1.380×10^{-4}	0.100

Acid	Conc. M	b (L/mg)	Q (mg/gm)	R^2
Maleic	0.03	-38.08	1.083×10^{-5}	0.961
	0.01	-195.4	7.207×10^{-5}	0.100
	0.0848	-13.15	2.326×10^{-5}	0.907
	0.07	-16.2	1.659×10^{-5}	0.977
	0.05	-23.79	1.978×10^{-5}	0.919
	0.03	-44.96	2.343×10^{-5}	0.834
	0.01	-173.83	2.276×10^{-5}	0.975
	0.088	8.42	-12.41	0.91
	0.05	1.10	-22.73	0.89
	0.03	1.04	-40.0	0.90
	0.01	0.9	-15.87	0.10

نلاحظ من النتائج في الجدول (8) أن قيم (b) والتي لها علاقة بطاقة الامتزاز للحوامض كافة تزداد قيمتها السالبة بنقصان التركيز وهذا يشير إلى حاجة نظام الامتزاز الى طاقة حرارية وهذه بدورها تزداد بزيادة تركيز جزيئات الحامض داخل المحلول والملاحظ أيضا أن اقل قيم سالبة كانت في حامض السكسينيك وقيم عالية لحامض المالونيك والمالك وكانت قيم (b) موجبة لحامض الفثاليك الاروماتي وتنخفض هذه القيم طرديا مع انخفاض تركيز الحامض في المحلول، ونعتقد أن العامل المؤثر هنا هو الصيغة التركيبية لحامض السكسينيك المشابه

(R) المجاورة للمجموعة الكربوكسيلية اذا كانت صغيرة لا يحصل ذلك التطابق أما إذا كانت السلسلة الجانبية طويلة فانها تتطابق مع كلا من ايزوثيرمي لانكماير وفرندلخ وفي الحوامض ثنائية الكربوكسيل فان السلسلة الجانبية ليست مفتوحة بل أنها ترتبط مع مجموعة كربوكسيلية ثانية وبكل تأكيد ستؤثر على تطابق النتائج العملية للامتزاز مع الايزوثيرمات المدروسة كون السلسلة الجانبية قصيرة ولذلك لا يكون ميل كبير للشحنة الجزئية الموجودة في نهاية الجزيئة الحامضية لمهاجمة المواقع الفعالة على السطح الصلب كما أن قطبية المجموعة الكربوكسيلية تؤثر على السلسلة الجانبية بصورة جيدة وفي الجدول (9) حيث قيم (n) التي تشير إلى شدة الامتزاز عند درجة حرارة معينة والتي تعطي أفضل وصف لظروف عملية الامتزاز كانت قيمها اقل من الواحد هذا يعني أن سرعة امتزاز كمية معينة من المادة الممتزة اقل قليلا من سرعة تجمعها في نقطة معينة⁽²⁹⁾.

أما معامل الفصل للانكماير (R_L) (Separation Factor) الذي هو قيمة مطلقة والذي يمكن الحصول عليه من العلاقة الآتية:

$$R_L = \frac{1}{(1 + b \cdot C_i)} \dots \dots \dots (8)$$

C_i = التركيز الابتدائي (mg/l).

وتشير قيمة (R_L) إلى مدى قبول شكل الايزوثيرم المستحصل عليه حيث انه يعد غير مفضل عندما ($R_L > 1$) في حين يكون مفضلا ومقبولا عندما تكون قيمة ($0 < R < 1$) بينما عند القيمة ($R_L = 0$) يكون الامتزاز غير عكسي وعندما أخذت قيمة (b) بدرجات حرارية مختلفة وحسبت قيمة (R_L) في المعادلة السابقة . والجدول (10) يوضح علاقة معامل الفصل R_L وتركيز الحامض الممتز (C_i) بدرجات حرارة مختلفة.

Acid	Conc. M	n	K _f (mg/gm)	R ²
Maleic	0.0848	0.0615	4.467 × 10 ⁻²²	0.957
	0.07	0.0627	4.074 × 10 ⁻²³	0.993
	0.05	0.0867	9.333 × 10 ⁻²⁰	0.971
	0.03	0.1454	2.884 × 10 ⁻¹⁵	0.913
	0.01	-0.289	6.769 × 10 ⁻¹²	0.100
phthalic	0.88	-0.035	1.115 × 10 ⁻¹⁵	0.99
	0.07	-	-	-
	0.05	0.046	1.807 × 10 ⁻¹¹	0.735
	0.03	-0.046	1 × 10 ⁻⁸	0.80
	0.01	-1.706	4.1 × 10 ⁻³	0.186

نلاحظ من الجدول (9) نقصان قيم (n) مع نقصان التركيز وزيادة قيم (K_f) وانخفاضها مع انخفاض التركيز أي عدم وجود انتظام فيها تبعا لتركيز المحلول الحامضي بالرغم من الحصول على تطابق للقيم العملية للامتزاز مع ايزوثيرم فرندلخ عند تغير التركيز من خلال قيم (R^2) حيث كانت جيدة للحوامض ثنائية الكربوكسيل الالفاتية وغير جيدة التطابق مع حامض الفثاليك الاروماتي عدا عند التركيز العالي أما قيم (n) فقد كانت سالبة وهذا يوضح أن لتغير التركيز تأثير واضحا" على تلك الثوابت مع تطابق هذا الايزوثيرم مع النتائج العملية.

إن تطابق النتائج العملية للامتزاز مع أي ايزوثيرم مدروس قد أشارت إليه الدراسة⁽³⁰⁾ التي تؤكد على أن المجموعة الجانبية

جدول (10) : قيم عامل الفصل (R_L) للانكماير للحوامض ثنائية الكربوكسيل بدرجات حرارة وتركيز مختلفة.

acid	Conc. M	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Malonic	0.09	0.076	0.370	0.220	0.170	0.150
	0.07	0.100	0.440	0.280	0.220	0.90
	0.05	0.130	0.530	0.350	0.280	0.250
	0.03	0.210	0.650	0.470	0.390	0.360
	0.01	0.44	0.850	0.730	0.660	0.630
Malic	0.09	0.270	0.110	0.012	0.0079	-0.090
	0.07	0.310	0.130	0.014	0.0096	-0.110
	0.05	0.390	0.017	0.0019	0.013	-0.160
	0.03	0.510	0.260	0.0320	0.022	-0.29
	0.01	0.760	0.510	0.089	0.0630	-2.10
Succinic	0.09	-0.15	-0.17	-0.12	0.02	0.12
	0.07	-0.19	-0.21	-0.15	0.03	0.14
	0.05	-0.29	-0.33	-0.22	0.04	0.18
	0.03	-0.61	-0.70	-0.43	0.06	0.27
	0.01	8.48	5.38	-8.62	0.17	0.53
phthalic	0.09	0.013	0.12	0.47	0.21	0.28

فبالرجوع إلى الجدول (10) حيث يوضح قيم عامل الفصل (R_L) للانكماير للحوامض ثنائية الكربوكسيل بدرجات حرارة وتركيز مختلفة حيث نلاحظ فيه زيادة في قيمة (R_L) بزيادة التركيز البدائي لمحلول الامتزاز بصورة عامة أما تأثير درجة الحرارة على قيمة عامل الفصل فلحامض المالونيك يزداد (R_L) عند درجة حرارة (25م°) ثم ينخفض بعد ذلك بزيادة درجة الحرارة وقيمة اقل من الواحد وأكثر من الصفر وهكذا لبقية القيم، وهذا يشير إلى النجاح في اختيار الأنظمة المتعددة ونفس النتائج تم الحصول عليها لحامض المالك ما عدا عند درجة حرارة 55م° حيث القيم اقل من الصفر في التركيزات كافة وهذه الحالة شاذة غير مفضلة في عملية الامتزاز عند هذه الدرجة الحرارية أما لحامض السكسينيك فالقيم من درجة حرارة (15م°) إلى (35م°) وفي التركيزات كافة اقل من الصفر أما عند درجة (45, 55م°) فإنها اكبر من الصفر وتزداد بزيادة الحرارة والتركيز وهي الحالة المفضلة والمقبولة، أما الحامض الكاربوكسيلي الاورماتي (فتاليك) فان قيم (R_L) تزداد بزيادة التركيز وفي درجات الحرارة كافة وعند تثبيت التركيز عند حالة معينة وتغير درجة الحرارة نلاحظ حصول زيادة في قيمة (R_L) عند (35م°) لها أعلى قيمة وتزداد بانخفاض التركيز وهي الحالة المفضلة لكون زيادة التركيز تزيد من التداخلات الجزيئية لمحلول الحامض وتؤدي إلى انخفاض عامل الفصل (R_L) أي العلاقة عكسية بين (R_L) والتركيز بمعنى آخر أن زيادة جزيئات الحامض في المحلول

45	2.0×10^{-3}	0.17	0.94
55	2.0×10^{-3}	0.53	0.91
phthalic			
15	2.0×10^{-3}	0.104	0.945
25	2.0×10^{-3}	0.540	0.990
35	0.4×10^{-3}	0.890	0.993
45	2.0×10^{-3}	0.70	0.995
55	2.0×10^{-3}	0.78	0.856

7- الدراسة الحركية:

تستخدم الدراسة الحركية لفهم دانيمكية عملية الامتزاز واستخراج رتبة وثابت سرعة التفاعل وميكانيكية الامتزاز للوصول إلى كفاءة الامتزاز عن طريق تطبيق نموذجي^(31,30) الرتبة الأولى الكاذبة والرتبة الثانية الكاذبة لا (Lagergren) وقد أنجزت الدراسة الحركية لمعرفة الزمن اللازم لامتزاز الحوامض ثنائية الكربوكسيل بهدف الوصول إلى حالة التوازن خلال أزمنة من (10-100) دقيقة بطريقة الوجبات من خلال دراسة زمن التماس باستخدام الوزن المثالي MnO_2 لكل حامض في درجة حرارة 25م° بتركيز (0.01) مولاري وعند الدالة الحامضية الطبيعية لكل حامض حيث كان زمن التماس للحوامض المالونيك والماليك والسكسينيك (60) دقيقة ولحامض الفثاليك (100) دقيقة وبعد هذا الزمن لا يوجد تأثير على عملية الامتزاز ولوحظ نقصان في تركيز الحامض بعد الامتزاز (تركيز الحامض الحر).

ويمكن كتابة معادلة الرتبة الأولى والثانية الكاذبة بالشكل الآتي:

1. معادلة الرتبة الأولى الكاذبة:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \dots \dots \dots (9)$$

2. معادلة الرتبة الثانية الكاذبة:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (10)$$

حيث أن:

q_e = سعة الامتزاز عند حالة التوازن (ملغم/غم).

q_t = سعة الامتزاز عند زمن معين (t) (ملغم /غم).

K_1 = ثابت سرعة التفاعل (دقيقة⁻¹) لتفاعل الرتبة الأولى الكاذبة.

وتكتلها تقل من عامل الفصل ولهذا كانت أعلى قيم لها عند (0.01M)، ولأجل توضيح العلاقة بين التركيز الممتز من الحامض بدرجات حرارة مختلفة وعلاقتها بعامل الفصل (R_L) فالتداول (11) يوضح ذلك ففي حامض المالونيك يزداد التركيز الممتز بزيادة درجة الحرارة يتبعه زيادة في عامل الفصل لحد معين ثم تثبت تقريبا للحصول على المعامل (R^2) بقيمة جيدة في درجات الحرارة كافة وتلعب الصيغة التركيبية للحامض هنا على عامل الفصل أيضا وهذا واضح في حامض الماليك حيث تنخفض قيم (R_L) بزيادة تركيز الحامض الممتز ودرجة الحرارة وتم الحصول على علاقة جيدة في درجات الحرارة الأكثر من (25م°) أما في حامض السكسينيك فان ثبات التركيز الممتز عند درجات حرارة مختلفة تسبب انخفاضاً في (R_L) والحصول على علاقة جيدة بين (R_L) والتركيز الممتز عند درجة حرارة (45,55 م°) كما لوحظ من خلال النتائج زيادة في التركيز الممتز بزيادة الوزن الجزيئي للحوامض ثنائية الكربوكسيل الممتز مثل حامض السكسينيك والفثاليك ولوحظ وجود علاقة عكسية بين درجة الحرارة وعامل الفصل.

جدول (11) : علاقة عامل الفصل (R_L) بالتركيز الممتز للحوامض ثنائية الكربوكسيل بدرجات حرارة مختلفة وتركيز (0.01) مولاري.

اسم الحامض	التركيز C_i الممتز	R_L	R^2
Malonic			
15	0.16×10^{-3}	0.44	0.86
25	-0.20	0.85	0.85
35	0.28	0.73	0.93
45	0.32	0.66	0.87
55	0.36	0.63	0.83
Maleic			
15	0.86×10^{-4}	0.76	0.84
25	0.25×10^{-3}	0.51	0.75
35	0.25×10^{-3}	0.089	0.95
45	0.25×10^{-3}	0.063	0.97
55	0.54×10^{-3}	-2.1	0.96
Succenic			
15	2.0×10^{-3}	8.48	0.87
25	3.6×10^{-3}	5.38	0.86
35	2.0×10^{-3}	-8.62	0.81

أما بالنسبة لحامض المالك فهناك تطابق جزئي بين نتائج

حركية امتزازه على سطح MnO_2 مع نموذج الرتبة الأولى الكاذبة وتطابق تام مع نموذج الرتبة الثانية والجدول (13) يوضح ذلك.

أما دراسة تطابق حركية الامتزاز لحامض السكسينك مع نموذجي الرتبة الأولى والثانية الكاذبة فقد حصل تطابق جزئي عند (15م°) فقط مع حركية الرتبة الأولى الكاذبة وتطابق تام مع

حركية الرتبة الثانية الكاذبة والجدول (14) يوضح ذلك.

جدول (12) : نتائج حركية امتزاز حامض المالونيك مع نموذج الرتبة الأولى والثانية الكاذبة بدرجات حرارة مختلفة.

Temp.°C	$q_e (exp^*) \text{ mg/g} \times 10^{-5}$	First order model			Second order Model		
		$q_e (cal^*) \times 10^{-5}$	R^2	$K_1 \text{ min}^{-1}$	$q_e (cal^*) \times 10^{-5}$	R^2	$K_2 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
15	1.6	1.6	0.57	0.020	9.43×10^{-4}	1.0	21231×10^{-3}
25	2.0	1.40	0.10	0.021	9.53×10^{-4}	1.0	27.495
35	2.8	2.22	0.28	0.012	9.39×10^{-4}	1.0	5714.3
45	3.2	3.91	0.90	0.072	9.50×10^{-4}	1.0	1838.3
55	3.6	2.84	0.39	0.021	9.38×10^{-4}	0.99	26455.1

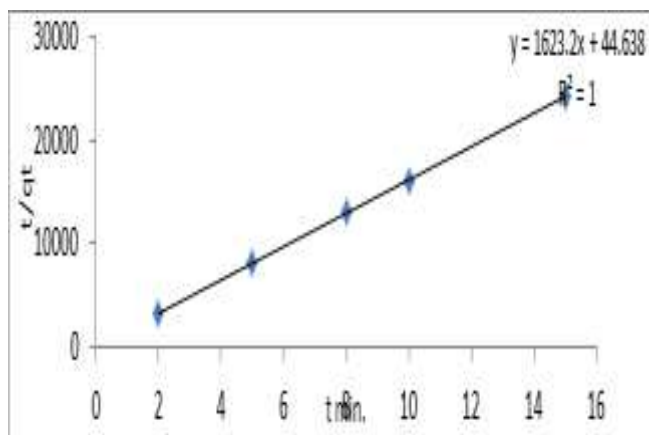
$t = \text{الزمن (دقيقة)}$.

$K_2 = \text{ثابت سرعة التفاعل (ملغم}^{-1} \text{، دقيقة}^{-1} \text{) لتفاعل الرتبة}$

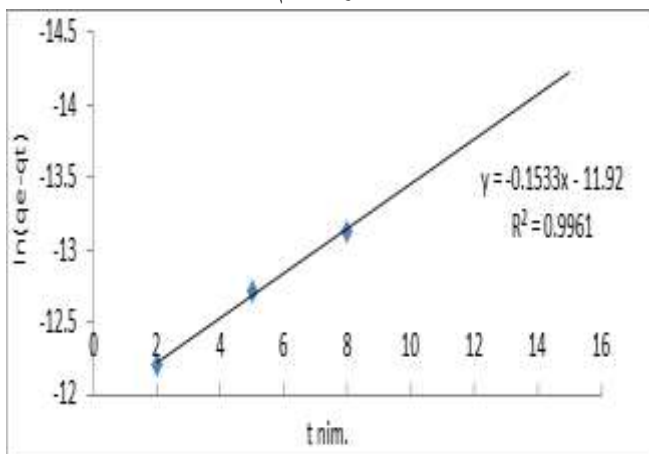
الثانية الكاذبة وفي حالة الرتبة الأولى الكاذبة ترسم بيانيا العلاقة بين $\log(q_e - q_t)$ ضد الزمن (t) نحصل على خط مستقيم مقطعه يمثل القيمة العملية لسعة الامتزاز (q_e) عند حالة التوازن ومن ميل يمكن الحصول على ثابت سرعة التفاعل (K_1) أما في الرتبة الثانية الكاذبة فترسم العلاقة بين t/q_t مقابل الزمن للحصول على خط مستقيم مقطعه يمثل (q_e) والميل يعطي K_2 وطبق هذين النموذجين على الحوامض ثنائية الكربوكسيل عند أفضل ظروف مثلى (pH 6=67) وتركيز (0.01) مولاري و (0.5) غم MnO_2 وبدرجات حرارة مختلفة وبزمن من (2-70) دقيقة بالنسبة لحوامض المالونيك، المالك، السكسينك او الفثاليك فكان (120) دقيقة.

إن معرفة تطابق حركية امتزاز الحوامض الكربوكسيلية مع النماذج المدروسة الأولى والثانية يتم من خلال الحصول على قيم معامل ارتباط عالية (R^2) وان تطابق قيم (q_e) النظرية مع قيم (q_e) العملية، وأظهرت نتائج حركية امتزاز حامض المالونيك عدم التطابق مع الرتبة الأولى الكاذبة وعند دراسة حركية الامتزاز بدرجات حرارية مختلفة لوحظ هناك تطابق معها عند درجة حرارة (45م°) حيث تم الحصول على (R^2) بمقدار (0.905) أما عند درجات الحرارة من (55-15م°) (عدا (45م°) فقد حصلنا على قيم ضعيفة لـ (R^2) وشكل الخط المستقيم لا يتطابق مع الرتبة الأولى الكاذبة في حين نلاحظ من النتائج حصول تطابق كبير لحركية امتزاز حامض المالونيك مع الرتبة الثانية الكاذبة وبدرجات الحرارة كافة (55-15م°) بقيم (R^2) تراوحت من (0.999-1.0) مع تطابق قيم (q_e) العملية مع القيمة المحسوبة نظريا.

45	2.54	2.84	0.64	0.051	6.28	0.99	14903.2
55	2.54	6.66	0.99	0.153	6.27	0.99	2594.7



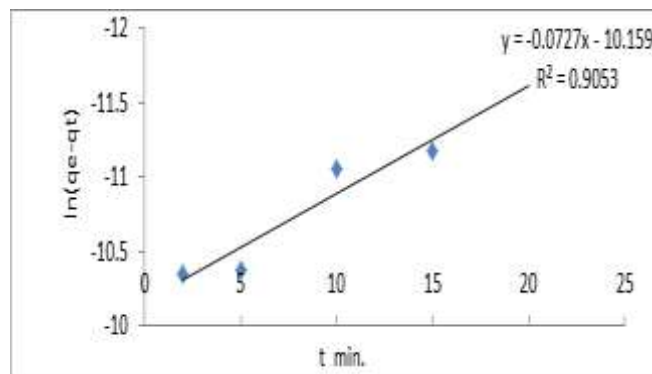
الشكل (7): انطباق حركية الرتبة الثانية الكاذبة على امتزاز حامض المالك عند درجة 25 م°.



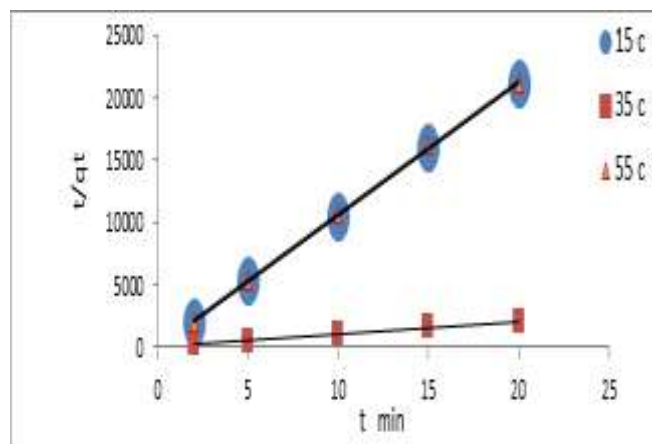
الشكل (8): انطباق حركية الرتبة الأولى الكاذبة على امتزاز حامض المالك عند درجة 55 م°.

جدول (14) : نتائج حركية امتزاز حامض السكسينيك مع نموذجي الرتبة الأولى والثانية الكاذبة بدرجات رارة مختلفة.

Temp. °C	First order model			Second order model		
	$q_e(\text{exp}) \times 10^{-5}$	R^2	$K_1 \text{ min}^{-1}$	$q_e(\text{cal}) \times 10^{-5}$	R^2	$K_2 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
15	0.86	1.0	0.072	5.35	0.024	58997
25	2.57	0.56	0.024	2.99	0.99	20076.3
35	2.57	0.98	0.108	5.66	0.072	0.072



الشكل (5): انطباق حركية الرتبة الأولى الكاذبة على امتزاز حامض المالك عند درجة 45 م°.



الشكل (6): انطباق حركية الرتبة الثانية الكاذبة على امتزاز حامض المالك عند درجة 55, 35, 15 م°.

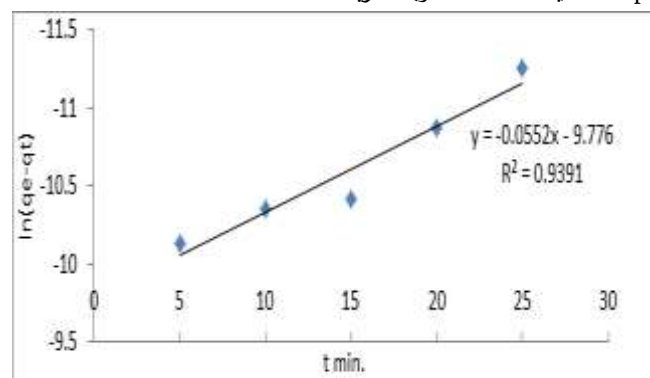
جدول (13) : نتائج حركية امتزاز حامض المالك مع نموذج الرتبة الأولى والثانية الكاذبة.

Temp. °C	$q_e(\text{exp}) \text{ mg/g} \times 10^{-5}$	First order model		Second order model	
		$q_e(\text{cal}) \times 10^{-5}$	R^2	$q_e(\text{cal}) \times 10^{-5}$	$K_2 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
15	0.86	5.35	1.0	0.072	58997
25	2.57	2.99	0.56	0.024	20076.3
35	2.57	5.66	0.98	0.108	0.072

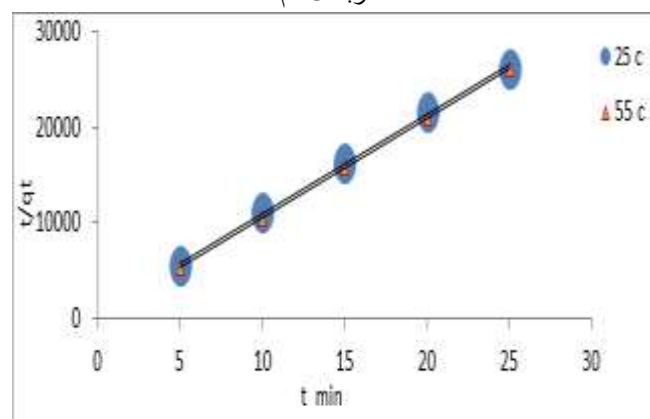
على قيم ($R^2=1$) وبدرجات الحرارة كافة (15-55م°)، والشكل(11) يوضح هذا التطابق عند (15,55م°) على الترتيب ونلاحظ أيضا من خلال الدراسة حصول تطابق للنتائج العملية لامتزاز مع حركية امتزاز الرتبة الأولى الكاذبة كلما زادت درجة الحرارة حيث لم يحصل تطابق جيد عند درجة حرارة (15,25م°) أما عند درجة حرارة (35,45م°) يزداد التطابق وأفضل تطابق هو عند (55م°) حيث تم الحصول على قيمة ل(R^2) بقيمة (0.992) وكانت قيم سرعة امتزاز الرتبة الثانية الكاذبة أعلى بكثير من قيم ثابت سرعة امتزاز الرتبة الأولى الكاذبة والشكل (12) يوضح حركية الرتبة الأولى لحامض الفثاليك عند (55م°).

15	2.0	5.68	0.93	0.055	9.54	0.99	39683
25	3.6	12.3	0.69	0.086	9.60	0.99	1962.3
35	2.0	4.28	0.87	0.038	9.40	0.99	10090.8
45	2.0	2.70	0.38	0.015	9.43	1.0	28653.3
55	2.0	3.40	0.79	0.094	9.62	1.0	7479.4

exp* العملية cal المحسوبة نظريا



الشكل(9): انطباق حركية الرتبة الأولى الكاذبة على امتزاز حامض السكسينيك عند درجة 15 م°.



الشكل(10): انطباق حركية الرتبة الثانية الكاذبة على امتزاز حامض السكسينيك عند درجتى حرارة 55,25 م°.

والجدول (15) يوضح مدى تطابق حركية الامتزاز لحامض

الفتاليك مع نموذجي الرتبة الأولى والثانية الكاذبة فقد حصل تطابق تام وجيد للنتائج العملية لامتزاز مع حركية الرتبة الثانية الكاذبة بالحصول

الجدول (15) : نتائج حركية امتزاز حامض الفثاليك مع نموذجي الرتبة الأولى والثانية الكاذبة بدرجات حرارة مختلفة.

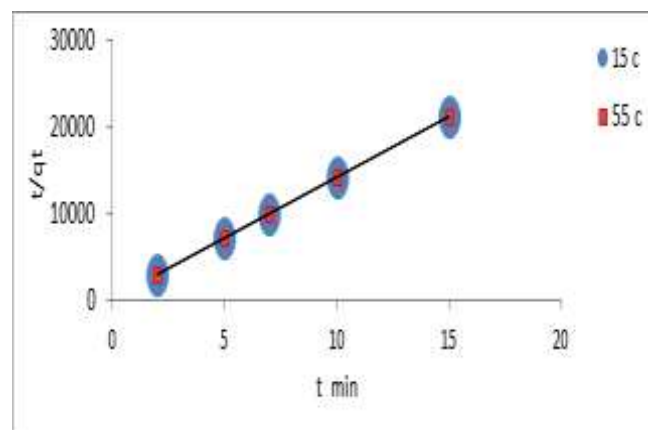
55	45	35	25	15	Temp. °C	First order model			Second order model	
						$q_e(\text{cal}^*) \times 10^{-6}$	R^2	$K_1 \text{min}^{-1}$	$q_e(\text{cal}^*) \times 10^{-4}$	R^2
1.43×10^{-4}	1.5×10^{-4}	2.86×10^{-5}	1.5×10^{-5}	1.43×10^{-5}						
5.73	9.54	5.56	6.93	9.17						
0.99	0.96	0.86	0.56	0.96						
0.069	0.082	0.01	0.018	0.104						
7.108	7.103	7.08	7.07	7.10						
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0						
90180	54350	314500	251300	138400						

امتزاز أخرى على السطح تمتاز فوق الطبقة الأولى أما حامض الفثاليك فالوصول إلى أعلى سعة امتزاز عند حالة التوازن لحد (100) دقيقة.

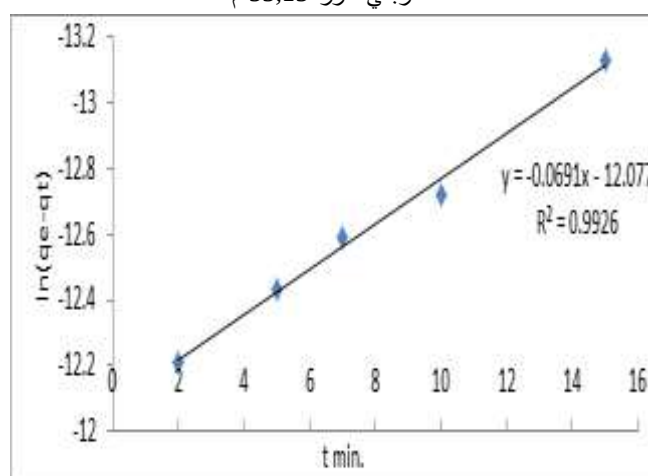
8- الدراسة الترمودانيميكية لامتزاز الحوامض ثنائية الكربوكسيل على سطح MnO_2

إن للدراسة الترمودانيميكية في عملية الامتزاز ذات أهمية في إعطاء معلومات جيدة عن اتجاه عملية امتزاز جزيئات الحامض على سطح MnO_2 وطبيعة القوى التي تسيطر عليها وحالة نظام الامتزاز من حيث حصول التداخل بين المادة المازة والممتزة ونوع القوى التي تنتج من هذه العملية فضلا عن حصول عملية الامتزاز على السطح بعملية تلقائية أو غير تلقائية من معرفة إشارة طاقة جيبس الحرة (ΔG) أما كون نظام الامتزاز يحتاج إلى تزويده بالطاقة الحرارية لانجاز انتقال الجزيئات من المحلول إلى السطح الصلب أو أن عملية امتزاز هذه الجزيئات باعث للحرارة فمن خلال إشارة (ΔH) وان القيمة التي يتم الحصول عليها ستحدد نوع القوى أو التداخلات بين المادة المازة والممتزة وطبيعتها وبذلك يتم الوصول إلى استنتاج مفاده هو هل أن عملية امتزاز الحوامض ثنائية الكربوكسيل على سطح MnO_2 تكون فيزيائية أم كيميائية في حين إشارة (ΔS) ستحدد طبيعة نظام الامتزاز هل يميل إلى وجود جزيئات مستقرة على السطح بمواقع منتظمة أم هي في حالة حركة مستمرة على السطح دون استقرار على هيئة معينة فضلا عن مدى انتظام الجزيئات على السطح أفضل أم في المحلول كانت في انتظام اكبر.

يوضح الجدول (16) النتائج التي تم الحصول عليها من الدراسة الترمودانيميكية للحوامض قيد الدراسة في درجات حرارة مختلفة من (55-15م°)، حيث تشير الإشارة الموجبة (ΔH) للحوامض (المالونيك، الماليك) إلى أن نظام امتزاز هذه الحوامض ماص للحرارة وان زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة كفاءة الامتزاز حيث تشير النتائج إلى زيادة في النسب المئوية لعملية الامتزاز عند زيادة درجة



الشكل(11): انطباق حركية الرتبة الثانية الكاذبة على امتزاز حامض الفثاليك عند درجتى حرارة 55,15 م°.



الشكل(12): انطباق حركية الرتبة الأولى الكاذبة على امتزاز حامض الفثاليك عند درجة حرارة 55 م°.

ونستنتج مما سبق أن النتائج العملية لحركة امتزاز الحوامض ثنائية الكربوكسيل الالفاتية والارماتية وبدرجات حرارة مختلفة تتطابق جيدا مع معادلة الرتبة الثانية الكاذبة.

تشير الدراسة الحركية أن انيونات الجزيئة الحامضية تمتاز على المواقع الفعالة الموجودة على سطح MnO_2 بدرجة (25م°) وباستمرار بدءا من زمن تماسها وتزداد بمرور الزمن حتى وصول سطح الامتزاز الى حالة الإشباع عند الزمن المثالي للامتزاز والوصول إلى حالة التوازن بين عملية الامتزاز والابتزاز حيث تبقى سعة الامتزاز عند حالة التوازن مستقرة مع زيادة زمن الامتزاز وعدم حصول عملية امتزاز إضافية وهذا الاستنتاج ينسجم مع ايزوثيرم الامتزاز بتكوين طبقة واحدة ممتزة على السطح بعد إشغال تام لكافة المواقع وعدم تكوين طبقات

والجزيئة الممتزة وتزداد هذه الروابط بزيادة درجة الحرارة وهذه الاستنتاجات تتفق مع الأدبيات^(29,28).

أما قيم (ΔS) التي تعطي صورة عن وضع الجزيئات الممتزة على السطح^(32,30) فقد كانت لحوامض المالنونيك والماليك ذات إشارة موجبة هذا يعني أن الجزيئات الحامضية بشكلها الانبوني في حالة حركة مستمرة على السطح.

كما ذكر سابقا فضلا عن الامتزاز وهذه الحركة المستمرة أكثر مما كانت عليه في الطور السائل، وعليه فان الجزيئات الممتزة لا تكون منتظمة على السطح في مواقع أو قنوات محددة أي تأخذ نسقا "محددا" وهذا يتفق مع الأدبيات⁽³⁰⁾ وهذه الاستنتاجات تشير إلى حاجة نظام الامتزاز إلى اكتساب الحرارة لزيادة كفاءة امتزاز الجزيئات على السطح.

بينما كانت قيم (ΔS) لحامض السكسينيك سالبة وهذا يشير إلى عدم حصول عملية امتصاص بل امتزاز فقط والجزيئات الحامضية الممتزة بشكلها الانبوني أكثر انتظاما في مواقع الامتزاز وليست في حالة حركة مستمرة وانتظامها على سطح الامتزاز أفضل مما كانت عليه في المحلول مع زيادة في كفاءة امتزازه على السطح. إن الإشارة الموجبة لـ (ΔS) تشير إلى أن زيادة عملية الامتزاز تزيد في عشوائية النظام المدروس وتبين من النتائج أن جميع قيم (ΔS) متقاربة في القيم أو متساوية وعدم تغير قيمها في مدى الدرجات الحرارية المدروسة يعطي دليلا على أن طبيعة الامتزاز فيزيائي وهذا الاستنتاج يؤكد المعلومات التي تم حصول عليها من قيم إشارة (ΔH) التي أشارت إلى أن الامتزاز فيزيائي.

ونلاحظ مما سبق أن حامضي السكسينيك والفثاليك يختلفان عن الحامضين السابقين على الرغم من الحوامض الثلاثة الاليفاتية وسبب الاختلاف الحاصل مع تثبيت كافة الظروف لحالة الامتزاز هو

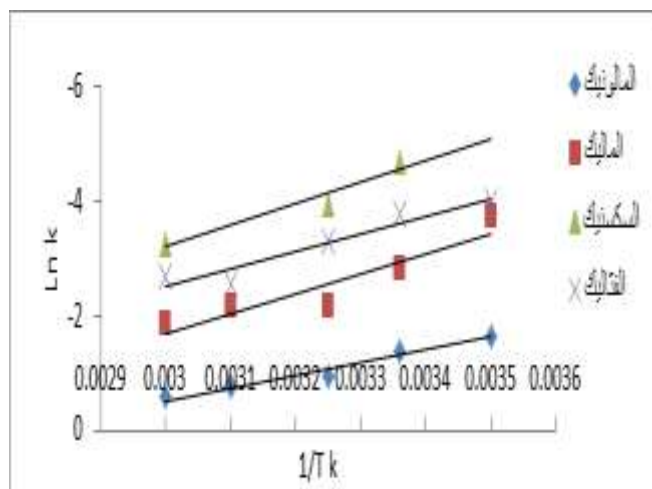
الحرارة وفي كافة التراكيز المستخدمة قيد الدراسة بصورة عامة ولكن عند التراكيز العالية تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى زيادة كفاءة الامتزاز، وتحتاج إلى طاقة إضافية للحصول على نسبة امتزاز أفضل حيث عند هذا التركيز تتحول نسبة الامتزاز من 4.24% إلى 13.6% عند الانتقال من (15-55°م) أما عند اقل تركيز يستخدم (0.01) مولاري فتتحول النسبة من 16% إلى 36% عند الانتقال من (15-55°م) وهذا يؤكد أن عملية الامتصاص ماصة للحرارة. علما أن الحالة في حامض السكسينيك تختلف حيث إشارة (ΔH) سالبة وبمقدار قليل (-20.145 KJ/mole) يشير إلى أن عملية امتزاز هذا الحامض باعثة للحرارة وبمقدار قليل وان عملية الامتزاز لهذا الحامض يمكن حدوثها في درجات الحرارة الواطئة والعالية وان زيادة درجة تزيد من كفاءة الامتزاز لهذا الحامض في كل الأحوال ولكن النقطة الجديرة بالاهتمام هنا هو أن عملية الامتزاز غير تلقائية لهذا الحامض وتحتاج إلى طاقة حالها حال حامضي المالنونيك والماليك حيث كانت إشارة قيم (ΔG) موجبة وقيم قليلة حيث أن طاقة قليلة تزود لنظام امتزازه الحوامض يؤدي إلى انتقالها من المحلول إلى السطح الصلب وارتباطها وان نتائج قيم (ΔH) في الجدول كانت تتراوح من (-20.14) إلى (-25.24) كيلو جول وهذه القيم تؤكد استنتاجاتنا السابقة على أن القوى التي تربط بين سطح المادة الصلبة والجزيئات الممتزة (هي من نوع القوى الضعيفة) وهي قوى فيزيائية أو تجاذب كهروستاتيكي (قوى فاندرفالز) ولم يحصل امتزاز كيميائي لها فضلا عن وجود طبقة امتزاز واحدة وعدم حاجة النظام إلى طاقة إضافية لامتزاز جزيئات أخرى وحصول امتزاز فيزيائي، وفيما تقدم يدل على حدوث عملية امتصاص فضلا عن عملية الامتزاز إذ بزيادة درجة الحرارة تنتشر جزيئات الحامض على السطح وتزداد سرعة انتشارها مما يؤدي إلى زيادة الفعل المتبادل بين السطح

واثنيتين في المالك والسكسينيك، وتظهر النتائج العملية لحامض الفثاليك أن عملية امتزازه غير تلقائية وماصة للحرارة وانتظام الجزيئات الممتزة على السطح اقل انتظاما من حامض السكسينيك.

جدول (16): قيم ΔS , ΔH , ΔG لامتزاز الحوامض ثنائية الكربوكسيل .

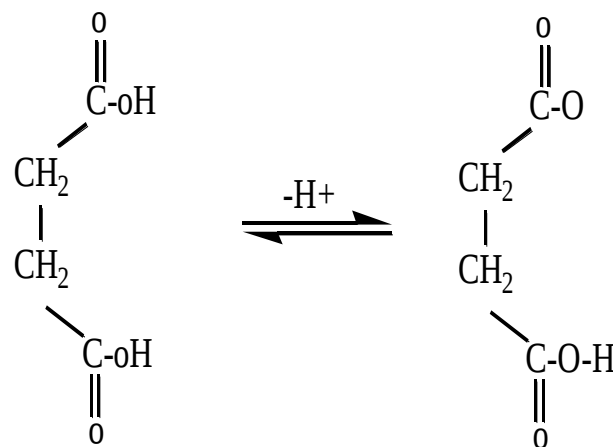
Acid	K°	ΔG KJ/mole	ΔH KJ/mole	ΔS KJ/mole/K°
Malonic	288	3.975	18.55	0.0506
	298	3.444		0.0506
	308	2.433		0.0523
	318	1.983		0.0520
	328	1.555		0.0518
Maleic	288	4.790	25.24	0.071
	298	1.440		0.079
	308	1.490		0.077
	318	1.530		0.075
	328	1.580		0.072
Succinic	288	3.330	-20.145	-0.082
	298	1.44		-0.073
	308	3.56		-0.077
	318	3.68		0.075
	328	3.790		-0.073
Phthalic	288	9.554	30.196	0.072
	298	9.316		0.070
	308	8.400		0.071
	318	6.742		0.073
	328	7.336		0.069

الملاحظ من النتائج الثرموديناميكية لامتزاز أن قيم (ΔH) هي اقل من (40kg/mole) مما يشير إلى أن صحة استنتاجاتنا السابقة حول حصول امتزاز فيزيائي على سطح MnO_2 بطبقة واحدة أو عدة طبقات، وهذه النتائج تتطابق مع معظم ايزوثيرم الامتزاز لفرنديلخ ولانكماير.



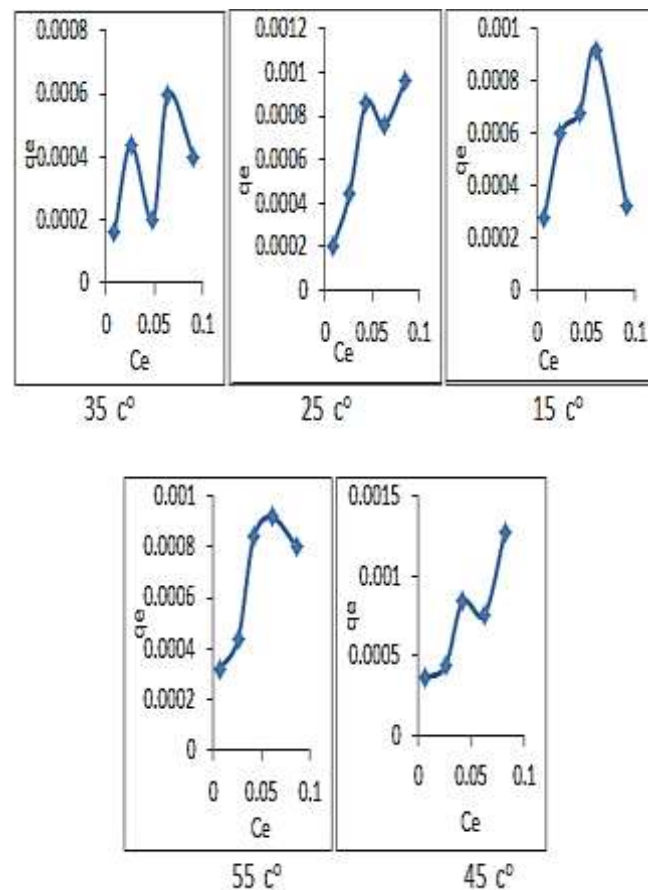
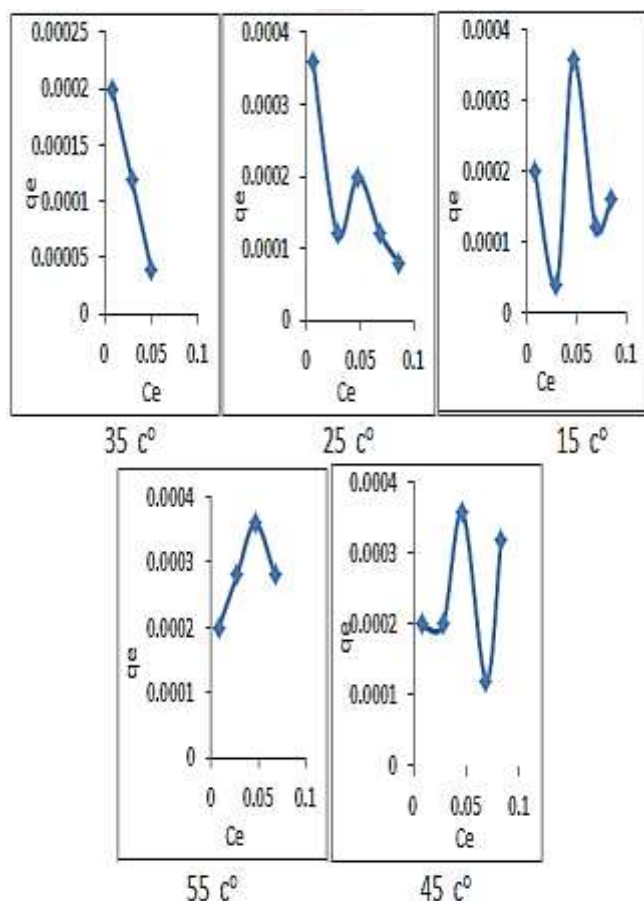
الشكل (13): علاقة أرهينوس للحوامض ثنائية الكربوكسيل.

الصيغة التركيبية للحامض حيث لا يوجد إمكانية لحصول تأصر هيدروجيني ضمنى في الجزيئة بعد التأين الأول:



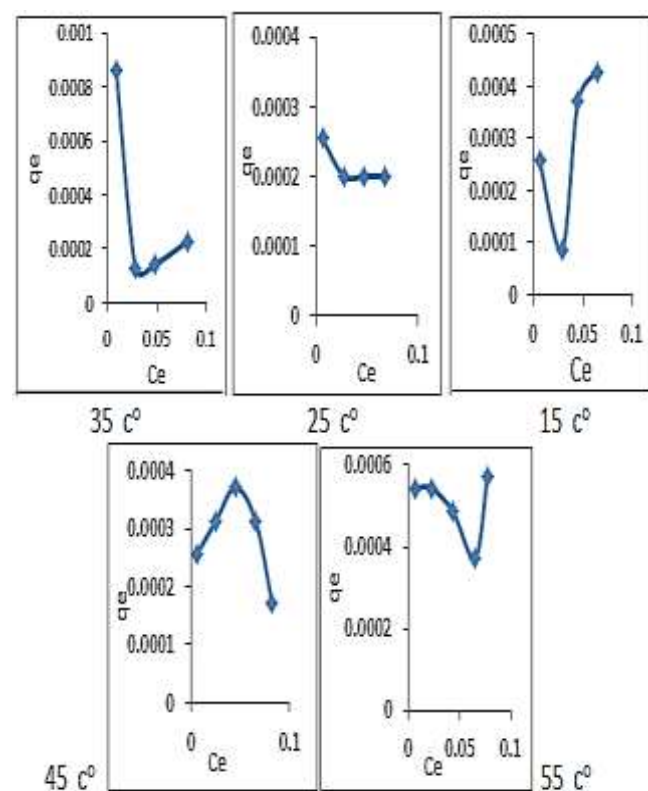
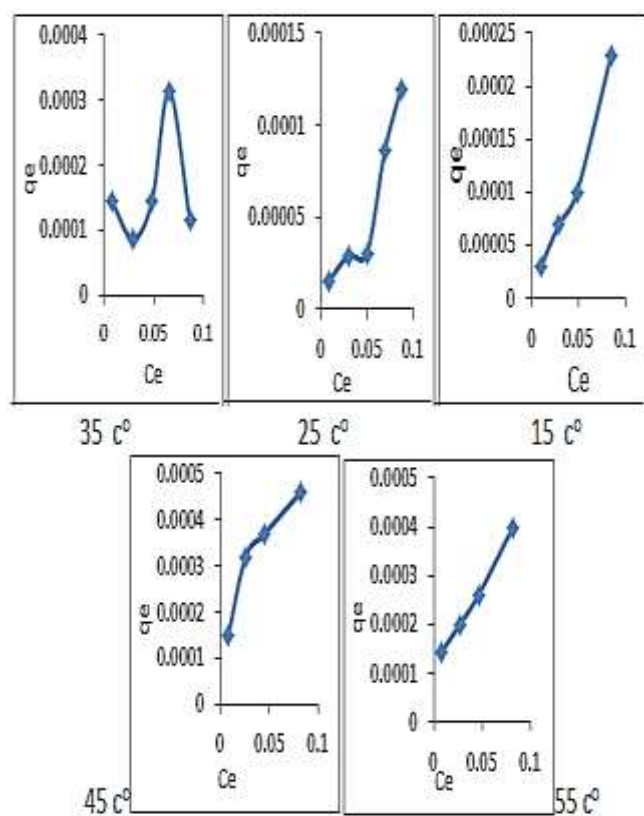
إن إمكانية تكوين تأصر هيدروجيني ضمنى في الجزيئة صعب لأنه ستكون حلقة سباعية وهذه تكون غير مستقرة ولكن إمكانية حصول تداخل جزيئي بيني وخصوصا في التراكيز العالية ممكن وان تكوين الأصرة الهيدروجينية الضمنية تؤدي إلى تأين البروتون الأول وحصول استقرار للجزيئة الحامضية وهذا سيؤثر على الخصائص الفيزيائية للجزيئة مع صعوبة حصول التأين الثاني عكس ذلك عندما لا تتكون الأصرة الهيدروجينية الضمنية وهذا سيؤدي إلى زيادة عدد الانيونات الموجودة وزيادة كفاءة امتزازها على السطح ومن ناحية أخرى فان زيادة السلسلة الجانبية كما هو الحال في حامض السكسينيك يجعل ميل كبير للشحنة الجزيئة الموجودة في نهاية الجزيئة الحامضية لمهاجمة المواقع الفعالة على السطح الصلب وعندما تكون السلسلة الجانبية صغيرة مثل حامض الخليك فان قطبية المجموعة الكربوكسيلية تؤثر على السلسلة الجانبية بسهولة.

خلاصة القول أن الصيغة التركيبية لحامض السكسينيك جعلت امتزازه تلقائيا وأكثر انتظاما على السطح من الحامضين (المالونيك والماليك) بوجود الأصرة المزدوجة في حامض الماليك وعدم وجودها في حامض السكسينيك ووجود مجموعة $-\text{CH}$ واحدة فقط في المالونيك



الشكل (14): الايزوثيرم في درجات حرارة مختلفة لحامض السكسينيك.

الشكل (15): الايزوثيرم في درجات حرارة مختلفة لحامض المالونيك.



الشكل (16): الايزوثيرم في درجات حرارة مختلفة لحامض الفثاليك.

الشكل (17): الايزوثيرم في درجات حرارة مختلفة لحامض الماليك.

- المصادر:
- 10-S.Bernard , ph.Chazal and M.Mazet (1997)
."Removal of organic compounds by adsorption on
pyrolusite (B-MnO₂)".Water Res.Vol.31:Issue
5:1216-1222.
 - 11-A.T.Shone(1987)."Reductive dissolution of
Manganese(III/IV) oxides by substituted phenols".
Environ ,Sci. Technol.,21: 979-988. 12- T.J.Jones
and R.M.Noyer (1983)."Mechanistic details of the
oxidation of oxalate by Manganese III".
J.phys.Chem.87: 4686-4689.
 - 13- L.D.Newton and R.D.Devaney
(2004)"Encyclopedia of surface and colloidal
science".
 - 14- إبراهيم، محمد نزار و خالد محمود ومروان محمود(1988). "الكيمياء
العضوية". دار الكتب للطباعة والنشر -جامعة الموصل.
 - 15- G.C.Pimental and A.L.McClellan (1960)."The
hydrogen Bond". Freeman W.H. San
Franciscow,169-195.
 - 16- A.B.Uddin, M.H.Sujari, A.M.Nawi (2003).
"Effectiveness of Peat Cagulant for the removal of
textile dyes from aqueous solution and textile
waste water".Malaysin, J.Chem.5:p.35 .
 - 17- I.Arvanitoyannis, I.Eleftheriadis and E.
Tsatsaronis (1989). "Influence of pH on
adsorption of dye- Containing effluents with
different bentonites". Chemosphere,18: 1707-
1711.
 - 18- عبدالله ،خالد احمد و خليل إبراهيم النعيمي وعمار احمد
حمدون(2004)."دراسة امتزاز بعض الحوامض العضوية من
محاليلها المائية باستخدام كاربون منشط محضر بالمعالجة
الكيميائية". مجلة التربية والعلم، المجلد 16 :العدد 3.
 - 19-Z.Bouberka, S.Kacha, M.Kameche, S.Elmaleh and
Z.Derriche (2005). "Sorption study of an acid dye
from an aqueous solutions using modified clays".
J Hazard Mater B 119:117– 124
 - 1-L.B.Khalil and B.S.Girgis(1998)."Color removal of
some dyestuffs by activated carbon derived from
apricot stone shells". *Adsorpt. Sci, Tehnol.*,
16:P.405-414
 - 2-G.M.Walker and L.R.Weatherley (1997)."Process
Biochem". 32,No.4, p.p327-335
 - 3-S.Skrabakova and E.Matisova (1995). "Carbon
Sorbent for the preconcentration of organic
pollutants". from Environmental matrices (in
Czech) chem. Listy,89.
 - 4-الحسيني هيفاء جاسم (2006)"امتزاز بعض الصبغات على سطوح
أكاسيد الحديد، النحاس،الخارصين، الألمنيوم "رسالة ماجستير،
التربية للنبات، جامعة الكوفة.
 - 5-Weaver RM, Hochella JMF. (2003). "The reactivity
of seven Mn-oxides with Cr³⁺+aq: A comparative
analysis of a complex". environmentally
important redox reaction. *Am Miner* 88:2016–
2027.
 - 6-W.Stumm and J.J.Morgan(1996).
"Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rator
in Natural Water". 3rd ed.John Wiley and
Sons.Inc.
 - 7-النعيمي، خليل إبراهيم عبدالله وأسماء موفق"دراسة الامتزاز
الايروثيرمي لبعض الحوامض الامينية باستخدام ثنائي اوكسيد
المنغنيز".المؤتمر العلمي الثاني للكيمياء_كلية العلوم_جامعة
الموصل 22-23/11/2011 ص 575-598 .
 - 8-K.A.Ahmed(2008). "Study the effects influencing
the adsorption of Toludine Blue Dye on to
MnO₂Surface". National Journal of Chemistry
Vol.(30)
 - 9-K.Davor,K.Ivan and K.Nikola (1998). "adsorption of
organic acids on metal oxides" .The
Umbrellaeffect, Croatica Chemica,71:4:1139-
1153 .

الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل في الموقع (α). مجلة جامعة
الانبار للعلوم الصرفة، المجلد 5: العدد (3).

27-Mckay G.H., Blair S. and Gardenar J.K., "The
adsorption of dyes on to Chitin in fixed bed
column and batch adsorbents", J.App.Polym.Sci
28,p.p 1499-1544,(1989).

28- التميمي، عصام حسين علي(2003). "تحضير ودراسة معقدات
بوليمر الكاؤولين-يوريا-فورمالديهايد، حركية امتزاز بعض المركبات
الفينولية من محاليلها المائية". رسالة ماجستير-جامعة بغداد.

29-V.p. Rovi, R.V.Jasra and T.S. G.Bhat
(1998)."Adsorption of phenol,cresol isomers and
benzylalcohol from aqueous solution on activated
carbon at 278,298 and 323 K".J.chem.
Technol.Biotechnol, 71:No.21:173-179 .

30-S.Lagergren (1898)."About the theory of So called
adsorption of soluble substance".
K.Sevenskevetenskapskad. H.,Band 24:4:1-39 .

31- G.Mckay and Y.S.Ho (1999). "Pseudo- second
order model for a sorption processes". Process
Biochem.,24: 451-465 .

32- G.Eli, J.Edward and E.Kita(1974). " Analytical
chemistry".46:11: 1370-1375.

20- M.Afzal and A.Nasser(1972). "Adsorption of
organic acids from aqueous solution on charcoal".
Pakistan J.Sci.Res. Vol.15:NO.3:137- 139 .

21- Y.S.Ho, G.Mckay, D.A.J.Wase and
C.F.Foster(2000)."Study of the Sorption of
divalent metal ion onto
peak".Adsorp.Sci.Technol,18: 639-650.

22- G.Makay and Y.S.Ho(1999). "Pseudo second
order model for adsorption process". Process
Biochem.24: 451-465.

23- صالح، جلال محمد (1980). "كيمياء السطوح و العوامل
المساعدة" جامعة بغداد.

24- P.Janos , H.Buctova and M.Ryznarova
(2003)."Water Res.".37:4938-4944 .

25- D.Mohan, K.P.Singh and K.Kumar
(2002)."Removal of Dyes from wastewater using
flyash low-Cost
adsorbent".Ind.Eng.Chem.Res.41:3688-3695.

26- النعيمي، خليل إبراهيم وصفوان عبدالستار الدبوني وذكي

عبدالغني(2011). "تأثير استخدام MnO_2 كمادة مازة على ثابت

التأين والتوصيل الكهربائي لبعض الحوامض الكربوكسيلية الليفاتية

ISOTHERM ADSORPTION STUDY OF THE SOME DICARBOXYLIC ACID BY MANGANESE DIOXIDE

KHALEL I. AL-NIEMI IBRAHIM Y. MOHAMMED SAFWAN AL-DOBONI

ABSTRACT:

The adsorption process for Aliphatic and Aromatic dicarboxylic acid on manganese dioxide was studied briefly as a polluted material which produced in nature. The result showed that the anions of acid molecules were adsorbed on the surface of MnO_2 depending on the pH of the solution and the shape of molecule. The aliphatic acids were partially enforcement with Langmuir isotherm and completely with Freundlich isotherm, but phthalic acid agreed with Langmuir only. The kinetic studies of pseudo first and second order were applied on this system. The adsorption process was endothermic except succinic acid, non- spontaneous and the nature of forces between the acid molecules and surface were physical in nature ,where the molecules in continues motion on surface and unsystematic except for succinic acid.