دراسة حركية وثرموديناميكية لبعض الامينات على سطح الزيولايت

موسى عمران كاظم و ماجدة حميد عبيد
قسم الكيمياء- كلية التربية للبنات - جامعة الكوفة
e-mail:majidah.alkhazaali@uokufa.edu.iq

Abstract

This study is concerned with the Kinetic and Thermodynamic of adsorption in solution of Aniline, P-Tolidine and P-Nitro aniline on surface Zeolite. In this work a U.V-Visible spectrophotometric technique has been used to study the adsorption isotherms; the result obtained that the adsorption isotherms of type S_2andS_3 according to Giles classification with Freundlich equation at the range of concentration. The effect of introducing electron with drawing groups and electron donating groups which substituted in the aromatic ring to Aniline Compound on the adsorption process; the result showed that the derivatives of substituted nitro groups is less in adsorption capacity than substituted alkyl groups.Also the effect of temperature ranges (298-328)K on the adsorption of amino compounds, the results showed that the adsorption of amino compounds on Zeolite surface decreased with the increase of temperature which means that the adsorption process exothermic. The results indicated also that the adsorption capacity of the adsorbent for the compound used increase in the following order : P-Toluidine > Aniline > P-Nitro aniline. The effect of the acid function was also studied showing that the amino compounds have different effects with PH values, as follows: pH : 7 > 9 > 4. The Kinetic study of these amino compounds were studied , when using deferent concentration of amino compounds solution on constant weights of surface , the adsorption average constant K_{ad} increase when the compounds solution concentration are decrease ,also K_{ad} increase with temperature increasing for all compound solution on the surface , and the activation energy increased with the increase of equilibrium concentration.

الخلاصـة

تضمن موضوع البحث دراسة حركية وثرموديناميكية لأمتزاز كل من الأنلين ، الباراتولودين والبارانايتروأنلين من محاليلها المائية على سطح الزيولايت.استعملت مطيافية الأشعة المرئية / فوق البنفسجية في تعيين أيزوثيرمات الامتزاز وأوضحت النتائج أن أيزوثيرمات الامتزاز على السطح كانت من نوع (S_2,S_3) بحسب تصنيف (Giles) الذي يتفق مع معادلة فرندلش للامتزاز،وتمت دراسة أثر المجموعات الساحبة والدافعة للإلكترونات المعوضة على الحلقة الأروماتية لمركب الأنلين في عملية الامتزاز ، وتبين أن التعويض بالمجموعات الساحبة للإلكترونات($-NO_2$) تقلل سعة الامتزاز أكثر من التعويض بالمجموعات الدافعة للإلكترونات($-CH_3$) ، كذلك تم دراسة أثر درجة الحرارة ضمن المدى الحراري التجريبي 298-328 K في الامتزاز وأوضحت النتائج أن كمية الامتزاز على سطح الزيولايت يقل بزيادة درجة الحرارةExothermic ويتبع الترتيب الآتي : P-Toluidine > Aniline > P-Nitro aniline. كما تم دراسة تأثير الدالة الحامضية في عملية الامتزاز وكانت النتائج تشير الى ان كمية الامتزاز تتأثر بشده بقيم pH المحلول وكما يأتي : pH : 7 > 9 > 4 وكذلك وجد عند دراسة حركية المركبات الأمينية الثلاثة على السطح باستعمال تراكيز مختلفة على وزن ثابت من السطح أن قيم (K_{ad}) ثابت معدل الامتزاز يزداد كلما كان تركيز محلول المركب الأميني أقل ، وكذلك يزداد كلما زادت درجة الحرارة عند تثبيت التركيز للمادة الممتزة ، وكذلك وجد أن طاقة التنشيط تزداد بزيادة تركيز الاتزان .

Key words: *Tolidine, P-Nitro aniline, Zeolite.*

المقدمـة

ظهرت مشكلة تلوث المياه نتيجة التقدم الصناعي حيث أن الملوثات العضوية تشكل جزاءا كبيرا من مكونات الفضلات الصناعية للمصانع والمعامل فهي على اختلاف أنواعها خطيرة جدا من حيث تأثيرها على المدى البعيد فبعضها يسبب أمراض سرطانية[1] carcinogenic وبعضها الآخر يتفاعل مع المكونات العضوية الموجودة في جسم الكائن الحي التي بدورها تدخل في تركيب الهرمونات والأنزيمات والبروتينات. وقد أسهمت طرق عديدة في معالجة وإزالة تلك الملوثات العضوية ذات التراكيز الواطئة والتي يصعب إزالتها بالطرق التقليدية كطريقة الأكسدة الكيميائية[2] والتنا ضح العكسي[3] ،ومن أكثر تلك الطرق استعمالاً طريقة الامتزاز على السطوح الصلبة المسامية Porosity مثل الكاربون المنشط Activated carbon[4] والرماد المتطاير [5] والسليكات [6] إذ أعطت نتائج جيدة في المراحل النهائية من

عملية تنقية المياه .ويمكن تعريف الامتزاز بأنه عملية تجمع جزيئات أو ذرات أو ايونات ماده التي تسمى بالمادة الممتزة Adsorbate على سطح مادة صلبة أو سائلة الذي يسمى بالسطح المساز[7] Adsorbent. أن عملية الامتزاز تكون تلقائية بالترافق مع التناقص في درجات الحرية للمادة الممتزة الذي يعبر عنه ثرموديناميكياً بتناقص الأنتروبي(ΔS) لها فإذا جرت تلك العملية عند ظروف أيزوثرمية وبحسب علاقة الدينمية الحرارية الآتية[8]:

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

أما حركيات الامتزاز تفيد في معرفة حالة الارتباط المتعلقة بالدقائق الممتزة على السطح والفائدة هذه تبرر أجراء الدراسات الكثيرة المتعلقة بحركيات الامتزاز لأنظمة الامتزاز المختلفة. من المعادلات المكافئة لمعادلة المرتبة الأولى هي معادلة Lagergren [9] إذ من خلالها يمكن الوصول إلى ثابت معدل سرعة الامتزاز .

اذ أن : $\text{Ln}\,(q_e-q_t) = \text{Ln}\,q_e - K_{ad} * t$ ..... (2)

qe : الكمية المفقودة من التركيز الأصلي للمادة الممتزة عند التوازن (mg/L) .

qt : الكمية المفقودة من التركيز الأصلي للمادة الممتزة عند الزمن (mg/L) .

K_{ad} : ثابت معدل سرعة الامتزاز (min^{-1}) .

t : الزمن (min) .

الجدول 1: يوضح نسب مكونات الزيولايت المستعمل

Component	Wt%
SiO_2	40.06
FeO_3	0.24
Al_2O_3	33.01
TiO_2	0.063
CaO	0.021
MgO	0.04
L.O.I	14.68
Na_2O	11.56
K_2O	0.3

الجزء العملي

المواد الكيميائية المستعملة

استعملت المواد الكيميائية المذكورة في الجدول ادناه الذي يتضمن بعض خصائصها الفيزياوية .

الجدول 2: المركبات الكيميائية المستعملة وبعض خصائصها الفيزيائية

Substance	Chemical Formula	Molecular Weight	M.P. C°	B.P. C°	Source
Aniline	C_6H_7N	93.13	-6.3	184.13	Hopkin&Williams
P-Nitro aniline	$C_6H_6N_2O_2$	132.13	48.5	331.73	=
P- Toluidin	C_7H_9N	107.16	43.7	200.5	=
Ethanol	CH_3-CH_2OH	46	-115	78.5	BDH

الزيولايت (5A) وقد أخضع إلى عملية فرز الحجم باستعمال المنخل وتم فرز الحبيبات ذات الحجم (600 µm).

تحضير المحـــاليل القيـــاسية: تم تحضير محاليل المركبات الأمينية المستعملة وذلك بإذابة 0.5g من كل مادة في كمية قليلة من الكحول الاثيلي ثم أكمل الحجم إلى 1000 ml من الماء المقطر وذلك لتحضير محلول بتركيز 500 ppm ومن هذه المحاليل المركزة تم تحضير المحاليل المخففة لكل مركب بتراكيز كانت بين 5-30ppmبأخذ الحجم الكافي من المحلول المركز وتخفيفه بالماء المقطر،كما تركت هذه المحاليل 24 ساعة كي تتجانس .

تعيين λmax للمركبات الأمينية ومنحني المعايرة: تعيين الطول الموجي الذي يحدث عنده أعلى امتصاص λmax تم تسجيل طيف الامتصاص لمحاليل المركبات الأمينية باستعمال جهاز مطياف الأشعة المرئية / فوق البنفسجية ضمن المدى (200-800nm) باستعمال خلية من الكوارتز طول مقطعها العرضي (1(cm ، ولغرض التأكد من صحة قيمة λmax لكل مركب تم الرجوع إلى الأدبيات للمقارنة كما هي في **الجدول 3** ولتعيين منحني المعايرة تم استعمال ستة تراكيز متتالية كانت بين(ppm 30-5) من المركبات الأمينية المستعملة في هذه الدراسة وسجلت الامتصاصية مقابل التركيز عند λmax لكل مركب ثم رسم المنحني القياسي بين الامتصاصية والتركيز.

الجدول3: قيم λmax للمركبات قيد الدراسة

Compounds	**λmax**	
	Literature	Observed
Aniline	285	286
P-Nitro aniline	370	380
P- Toluidine	296	285

تحديد وزن المادة المازة والزمن اللازم لحدوث الاتزان: لتحديد وزن المادة المازة الذي يعطي أعلى كمية امتزاز تم أخذ أوزان مختلفة للسطح الماز ضمن المدىg(3-0.005) ووضعت في تماس مع (30 ml) من محلول المادة الممتزة وبتركيز (25ppm) في قنينة حجمية سعة (50 ml). وقيست الامتصاصية لها بعد مرور ساعة من وضعها في جهاز الهزاز بدرجة ($25C^0$) وتم اختيار وزن السطح الذي أعطى أقل امتصاصية وكانت قيمته (0.05g) .أما فيما يتعلق بتحديد الزمن اللازم لحدوث الاتزان بين السطح ألماز ، والمادة الممتزة تم أخذ عشرين قنينة حجمية سعة (50 ml) وضع فيها (30 ml) من تركيز (25ppm) لكل مركب أميني في تماس مع (0.05g) من سطح الزيولايت ووضعت في جهاز الهزاز عند درجة حرارة $25C^\circ$ ثم سحبت عينات منها في أوقات متتالية وتم قياس امتصاصيتها لمعرفة التغير في التركيز مع مرور الزمن ، فوجد أن أفضل زمن لحصول الاتزان هو 60 دقيقة لمركب P-Nitro aniline و(140) دقيقة بالنسبة لمركبي (Aniline , P-tolidine).

تعيين ايزوثيرمات الأمتزاز: لأيجاد أيزوثيرمات الأمتزاز تـــــم تحضير ستة محاليـل من كل مركب اميني وبتراكيز من (ppm 30-5) ثم أخذ (30 ml) من كل تركيز ، ووضعت في قناني حجمية سعة (50ml) في تماس مع الوزن المحدد المذكور أنفا من السطح الماز، ثم وضعت هذه القناني في جهاز الهزاز بدرجة حرارة (298k) وبعد الوصول إلى زمن الاتزان المحدد مسبقاً لكل مادة، تركت المحاليل لتركد بعدها وضعت في أنابيب زجاجية مزودة بغطاء محكم ووضعت في جهاز الطرد المركزي (10) دقائق وبسرعة3000rpm ،ثم تم ترشيح المحاليل باستعمال ورق من نوع (watman42) وحللت العينات باستعمال جهاز الأشعة المرئية / فوق البنفسجية، بعدها تم تحديد تركيز كل محلول عند الاتزان Ce(mg/L) من منحنيات المعايرة ثم حسبت كمية المادة الممتزة Qe(mg/g) في جميع الحالات وبموجب العلاقة الآتية [11]:

$$Qe= (C_\circ - Ce).V_{sol} / M.....(3)$$

إذ إن:

Qe :كميـــــة المـــادة الممتـــــزة (mg/g).

$C_\circ$: التركيز الابتدائي للمادة الممتـــزة (mg/L).

Ce : التركيز المتبقي للمادة الممتزة عند الاتزان (mg/L).
V_{sol} : الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L).
M : وزن المادة الممتزة (g).

تأثير درجة الحرارة في الامتزاز: لغرض دراسة تأثير درجة الحرارة في الامتزاز تم دراسة أيزوثيرم الأمتزاز لكل من الأنلين والبارانايتروانلين ، والباراتولودين بدرجات حرارية مختلفة هيK(298,308,318,328) .

تأثير الدالة الحامضية في الأمتزاز: لدراسة تأثير تغيير الدالة الحامضية للمحلول في الأمتزاز تم دراسة أمتزاز الأنلين والباراتولودين والبارانايتروانلين عند قيم pH (4,7،9) ، وتم تعديل حامضية المحلول باستعمال محاليل دارئة قياسية وباستعمال جهاز قياس الأس الهيدروجيني (pH-meter) .

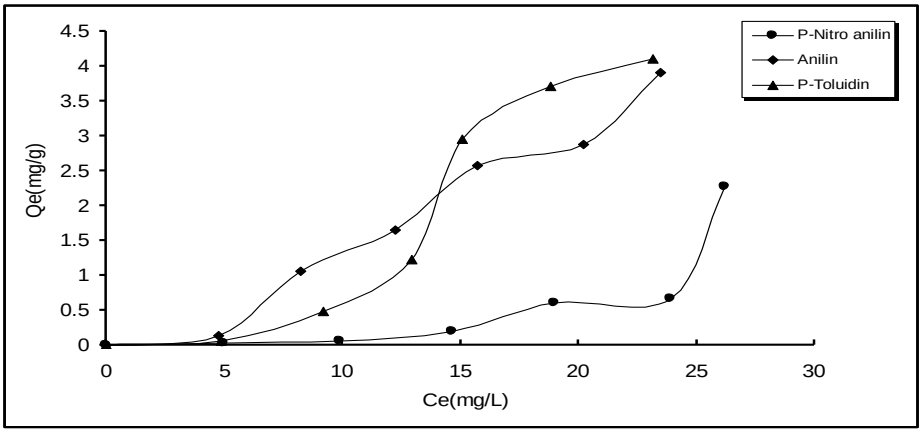
الدراسات الحركية: جميع الدراسات الحركية تم تتبعها بواسطة جهاز مطياف الأشعة المرئية / فوق البنفسجية وذلك بأخذ عشرة دوارق حجمية سعة 50 ml ذات تركيز واحد للمحاليل الممتزة ،ووضع فيها 30 ml من ذلك التركيز في تماس مع الوزن المحدد للسطح ثم وضعت هذه الدوارق في جهاز الهزاز بدرجة 298K وبعدها سحبت الدوارق في أوقات متتالية ، وتم قياس مقدار الامتصاص وهكذا تم متابعة النقصان في شدة الامتصاص في أزمان متعاقبة عند الطول ألموجي الأعظم λmax لكل مركب ولجميع التراكيز ذات المدىppm5-30 ،وكذلك جرى تقصي تأثير درجة الحرارة في حركية أمتزاز المركبات الثلاثة قيد الدراسة وذلك بأتباع ما ذكر أنفا ولتركيز واحد للمادة الممتزة هو 20ppm مع الوزن المثبت للسطح وعند أربع درجات حرارية مختلفة هي K(298,308,318,328) .

النتائج والمناقشة

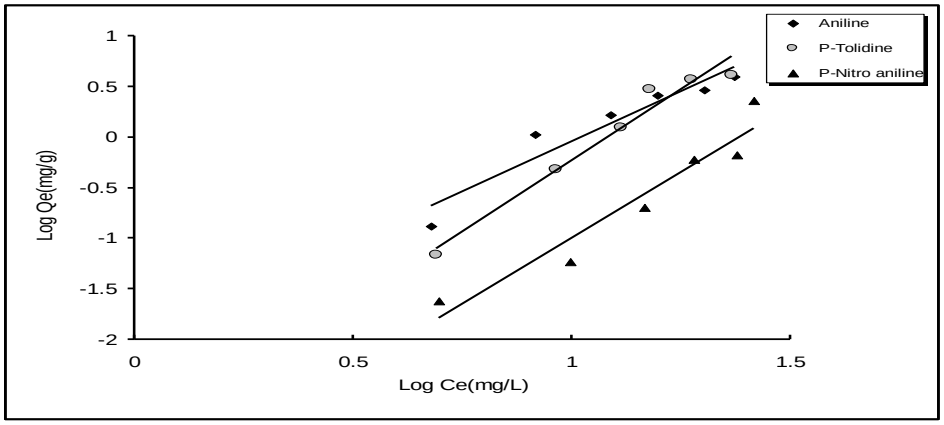
قابلية الامتزاز: تمت دراسة امتزاز الأنلين ، والباراتولودين ، والبارانايتروأنلين على سطح الزيولايت. وتم الحصول على أيزوثرمات الامتزاز كما في **الشكل 1** وعند درجة حرارة 298K ودالة حامضية pH=7. من الرسم يتضح أن الشكل العام لأيزوثرمات الامتزاز هي من نوع (S_3,S_2) بحسب تصنيف Giles ، والذي يستند الى اساسيات فرندلش للامتزاز . مما يشير إلى إن سطح المادة المازة هو سطح غير متجانس. إذ إن الجزيئات تكون بشكل صفوف عمودية على السطح الماز وهذا مايؤكده شكل الأيزوثيرم المتزايد بزيادة تركيز الاتزان، وكذلك يمكن الاستدلال من أشكال هذه الأيزوثرمات الى أن تداخل المادة الممتزة مع السطح يجري عبر قوى تتضمن التآصر الهيدروجيني Hydrogen bonding وقوى التشتت Dispersion forces وكذلك اشتراك المزدوجات الإلكترونية الموجودة على ذرات الأوكسجين والنيتروجين للمجموعات الفعالة ($-NO_2$, $-NH_2$) في الامتزاز ، وربما هناك تأثير للألكترونات من نوع π للحلقة الأروماتية ايضاً .جرت معاملة بيانات امتزاز المركبات الأمينية الثلاثة وفقاً للصيغة الخطية لمعادلة فرندلش اللوغارتمية [12]:

$$\text{Log Qe} = \text{Log } K_f + 1/n \text{ Log Ce} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

ويبين **الشكل 1** مدى تطابق امتزاز المركبات الثلاثة لمعادلة فرندلش،وعند رسم العلاقة بين Log Qe مقابل Log Ce نحصل على خط مستقيم كما في **الشكل 2**.



الشكل1: ايزوثيرمات امتزاز المركبات الأمينية المستعملة على سطح الزيولايت بدرجة حـرارة 298 K و7=pH



الشكل2: مستقيمات فرندلش لامتزاز المركبات الأمينية المستعملة على سطح الزيولايت

تم حساب ثوابت فرندلش التجريبية ومعامل الارتباط من معطيات هذه المستقيمات وكما يتضح من .

الجدول 4: قيم ثوابت فرندلش للمركبات المستعملة على سطح الزيولايت.

Compound	K_f	n	R^2
Aniline	2.0295	0.504	0.9106
P-Tolidine	3.03	0.357	0.967
P-Nitro aniline	3.599	0.385	0.9261

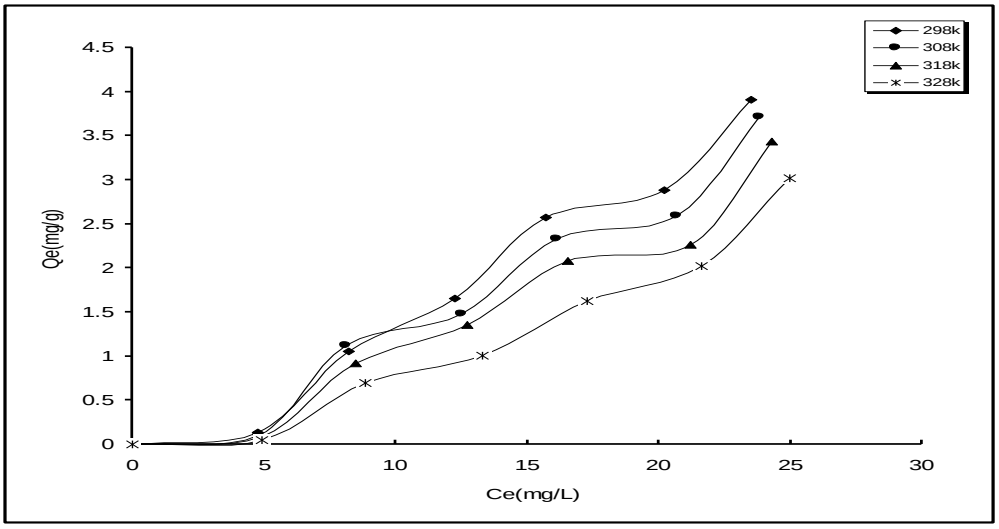
تأثير المجموعات المعوضة في امتزاز المركبات الأمينية على سطح الزيولايت: تمت دراسة أثر المجموعات المعوضة في الحلقة الأروماتية للأنلين في امتزازها على سطح الزيولايت ووجد أن سعة امتزازها يزداد على وفق الترتيب الآتي :-P Tolidine > Aniline > P-Nitro aniline. أن التأثيرالحثي القليل لمجموعة المثيل في جزيئة الباراتولودين وهي مجموعة دافعة للالكترونات يعمل على تعزيز الشحنة السالبة على ذرة نتروجين مجموعة الأمين ومن ثمَّ يزيد من أحتمال أرتباطها بالسطح بأواصر هيدروجينية أكثر من الأنلين ، وكذلك قلة ذوبانية الباراتولودين في المحلول المائي ساعدت في زيادة كمية المادة الممتزة [13] على السطح. بينما التعويض بمجموعة ساحبة للألكترونات ($-NO_2$) يؤدي الى نقصان أكثر في الامتزاز ويرجع سبب ذلك الى التأثير الحثي الساحب للالكترونات لمجموعة النايترو إذ تعمل على تقليل الكثافة الألكترونية على ذرة النتروجين وزيادتها على ذرتي الأوكسجين .أي زيادة السالبية الكهربائية لذرتي أوكسجين مجموعة النايترو ومن ثمَّ تسبب تنافر مع مواقع السطح السالبة مما يؤدي إلى جعل المعقد المتكون مع السطح أقل استقراراً ، وكذلك

أن مجموعة النايترو تميل إلى تكوين أواصر هيدروجينية مع الماء التي تزيد من قابلية ارتباط المركب بالماء ، والذوبان فيه أكثر من الارتباط بالسطح .

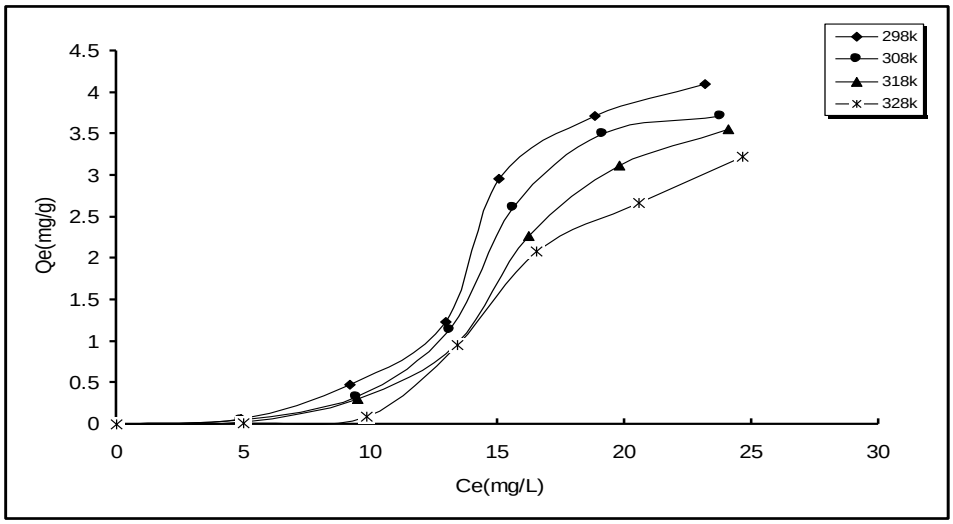
تأثير درجة الحرارة في الامتزاز على سطح الزيولايت: تمت دراسة تأثير درجة الحرارة في امتزاز المركبات الأمينية الثلاثة على سطح الزيولايت ضمن المدى الحراري التجريبي K(٢٩٨-٣٢٨)،والنتائج موضحة في الأشكال (٣)،(٤)،(٥) حيث تشير إلى أن امتزاز هذه المركبات يقل بزيادة درجة الحرارة أي إن العملية من النوع الباعث للحرارة Exothermic process[14]، ويفسر نقصان سعة الامتزاز سببان:

الأول : أن زيادة درجة الحرارة تزيد من ميل الجزيئات إلى الهروب من منطقة التداخل ومن ثم تقليل كمية الامتزاز

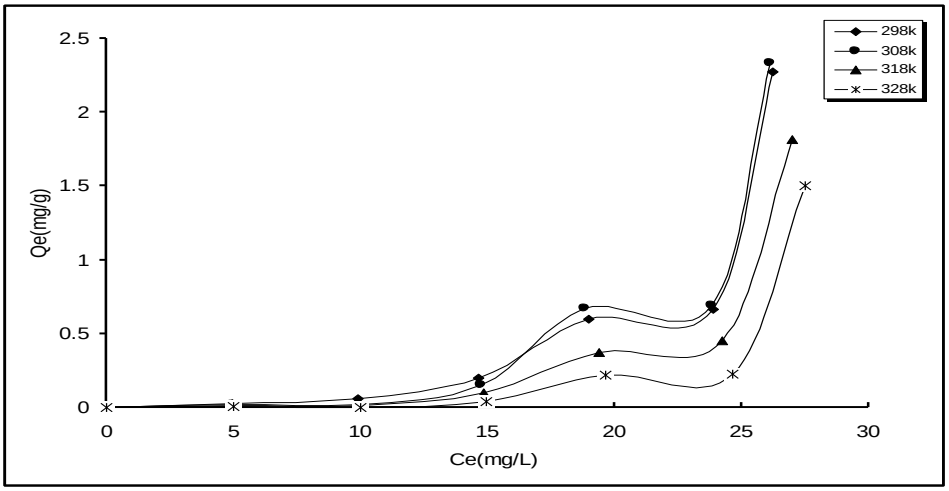
الثاني : أن درجة الحرارة تؤثر في ذوبانية المادة الممتزة فإذا زادت الذوبانية بارتفاع درجة الحرارة فأن ذلك سيؤدي إلى نقصان الامتزاز[15].



الشكل 3: أيزوثيرم امتزاز الأنلين على سطح الزيولايت عند درجات حرارية مختلفة

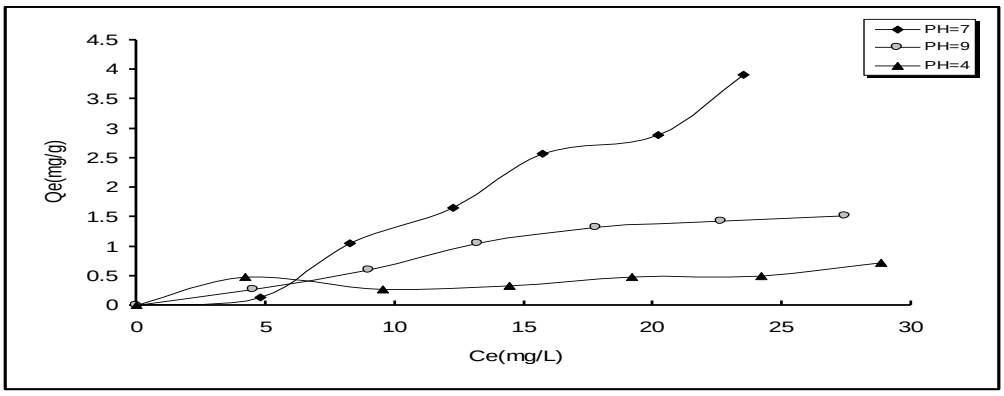


الشكل 4: أيزوثيرم امتزاز الباراتولودين على سطح الزيولايت عند درجات حرارية مختلفة

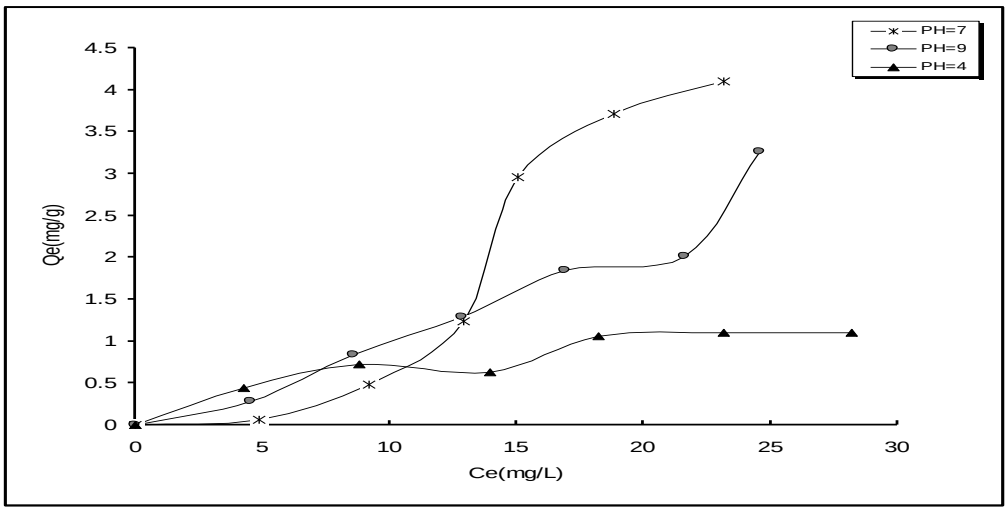


الشكل 5: أيزوثيرم امتزاز البارانايتروأنلين على سطح الزيولايت عند درجات حرارية مختلفة

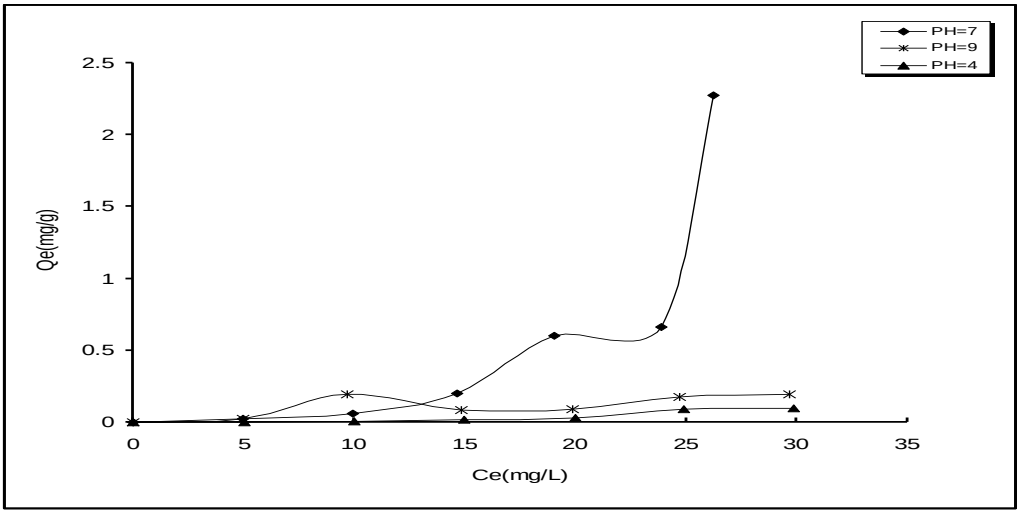
تأثير الدالة الحامضية في ايزوثيرم الامتزاز على سطح الزيولايت: جرت دراسة أثر الدالة الحامضية في امتزاز المركبات الأمينية المستعملة في هذه الدراسة على سطح الزيولايت عند قيم مختلفة للحامضية (pH =4,7,9) وكانت النتائج كما هي مبينة في **الأشكال 8-6.**



الشكل 6: تأثير حامضية المحلول في امتزاز الأنلين على سطح الزيولايت بدرجة حرارة (298 K)



الشكل 7: تأثير حامضية المحلول في امتزاز الباراتولودين على سطح الزيولايت بدرجة حرارة (298 K)

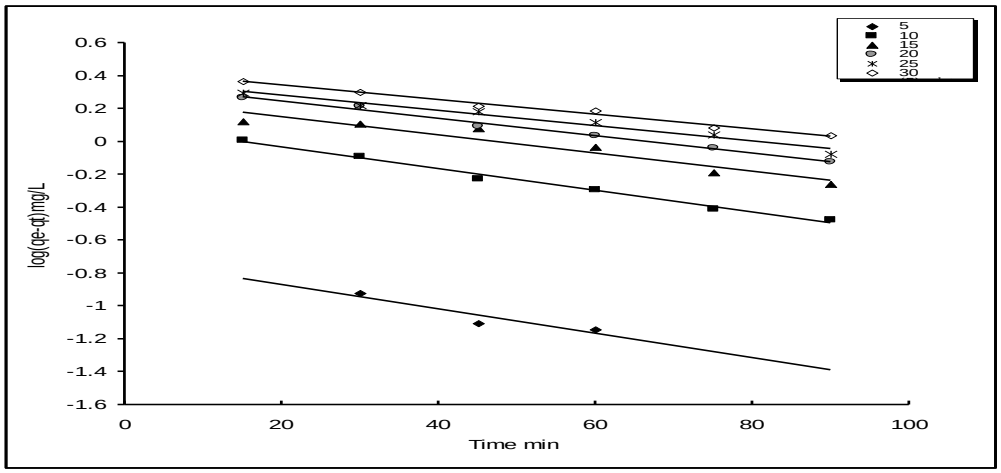


الشكل 8: تأثير حامضيـة المحلول في امتزاز البارانايتروأنلين على سطح الزيولايت بدرجة حرارة (298 K)

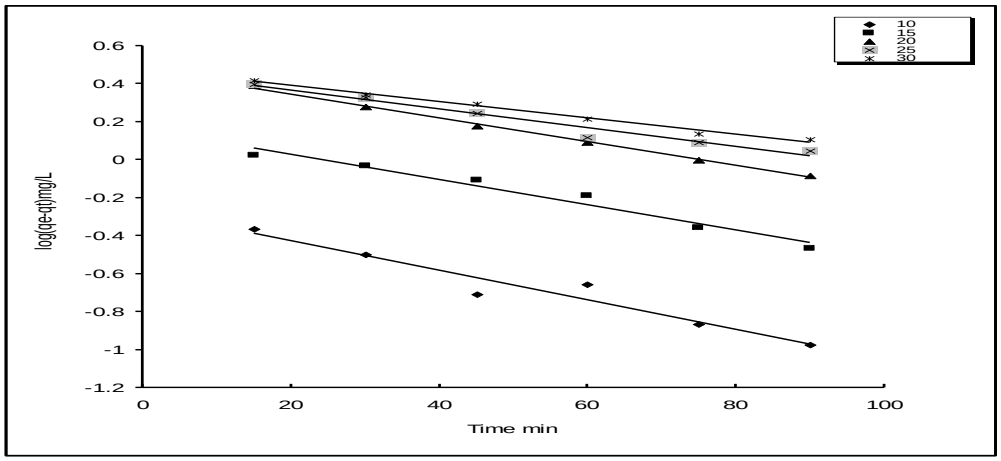
أن أثر الدالة الحامضية ينبغي أن ينظر اليه من ناحية تأثيرها في كل من السطح المـاز ، والمـادة الممتزة والتداخلات التـي تحدث بينهما وفي بعض الأحيان يحدث امتزاز انتقائي بين جزيئات المـادة الممتزة ، وايونـات الهيدروكسيل ، والهيدرونيوم المستعملة في تعديل الحامضية وقد يؤدي تغيير الحامضية الـى تغيير الذوبانيـة ومن ثَمَّ تغيير الامتزاز ، وفـي هذا البحث توصلنا إلـى أن للدالـة الحامضيـة تـأثيراً كبيراً علـى السطح ، وعلـى المواد الممتزة عليـه ، إذ أظهرت النتـائج أن الامتـزاز لمركبـات الأنلـين ، والبـاراتولودين ، والبارانـايتروأنلين يـزداد عنـدما يكون المحلـول متعـادلاً pH=7 ، فـي حـين تقل كميـة الامتزاز عندما يكون المحلول قاعدياً pH=9 ، وتقل أكثر عندما يكون المحلول حامضياًpH=4 على وفق الترتيب الآتي :

pH = 7 > 9 > 4 وتفسير ذلك أن الأنلين ، والبـارتولودين ، والبارانـايتروأنلين تحتـوي مجموعـات فعّالـة NH_2 ,CH_3 NO_2,تشترك هذه المجموعات مع السطح في الوسط المتعـادل فـي حـدوث التـأثيرات من نـوع قوى فانـدرفالز،وقوى تآصـر هيدروجيني . أما عند تغيير حامضية المحلول في الوسط القاعدي فإنهـا تعمـل علـى زيـادة ذوبانيـة المـادة الممتزة ، ومـن ثَمَّ تغيير سعة امتزازها فضلاً عن حدوث حالـة تنـافر الكتروستاتيكي بـين الشـحنات السـالبة المتماثلـة للسطح ،والمـادة الممتزة عليـه وبـذلك يقل الامتـزاز .أمـا فـي الوسط الحامضـي تتجمـع ايونـات الهيدرونيوم علـى السطح ممـا تسبب زيـادة الشـحنة الموجبة على السطح وتنافرها مع ايون الانلينيوم الموجب الشحنة فتقل كمية الامتزاز تبعاً لذلك

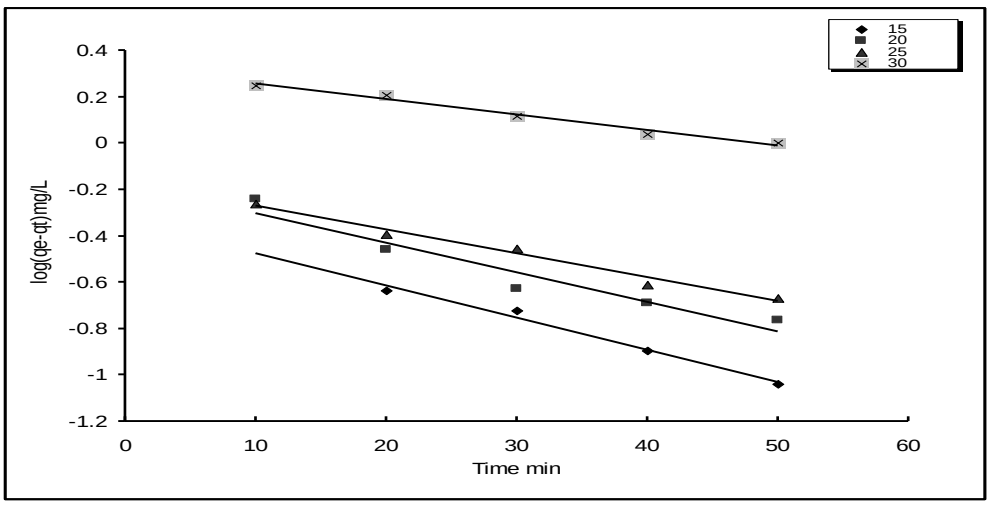
حركية الامتزاز على سطح الزيولايت: تم الاعتماد على معادلة Lagergren لاستخراج ثابت معدل سرعة الامتزاز وكمـا مر ذكره تعتمد هذه الطريقة على الفرق بين كمية المادة الممتزة عند حالـة الاتـزان (qe) وكميتهـا عنـد الـزمن t (qt) ، إذ تـم حساب قيمة K_{ad} من ميل العلاقـة الخطيـة المرسومة بين قيم Log(qe-qt) مقابل الزمن t .وكمـا موضـح فـي **الأشكال -9 11**عند تراكيز للمـادة الممتزة هـي ppm (5, 10, 15, 20, 25, 30) ، ووزن المـادة المـازة (الزيولايـت 0.05g) بدرجـة حرارة (298 K) ودالة حامضية (pH=7) .



الشكل 9: رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز الأنلين على سطح الزيولايت باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة 298K و pH = 7



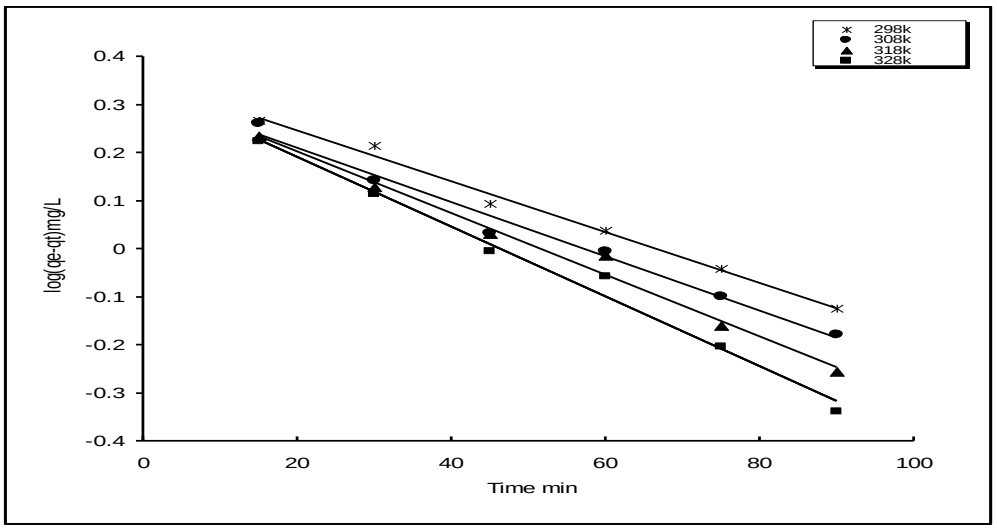
الشكل 10: رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز الباراتولودين على سطح الزيولايت بأختلاف التركيز الأبتدائي بدرجة حرارة 298 K و pH = 7



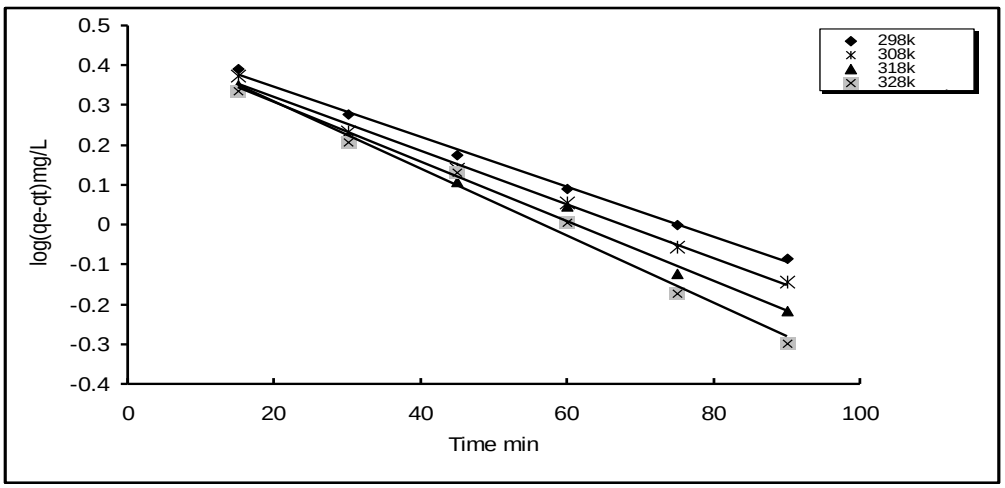
الشكل11: رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز البارانايتروأنلين على سطح الزيولايت باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة 298 K و pH = 7 .

إذ يتضح من **الأشكال11-9** مدى تأثير تغيير التركيز في حركية امتزاز المركبات الثلاثة فكلما كان التركيز ضئيلاً لمحلول المركب ألأميني زادت قيمة K_{ad} .

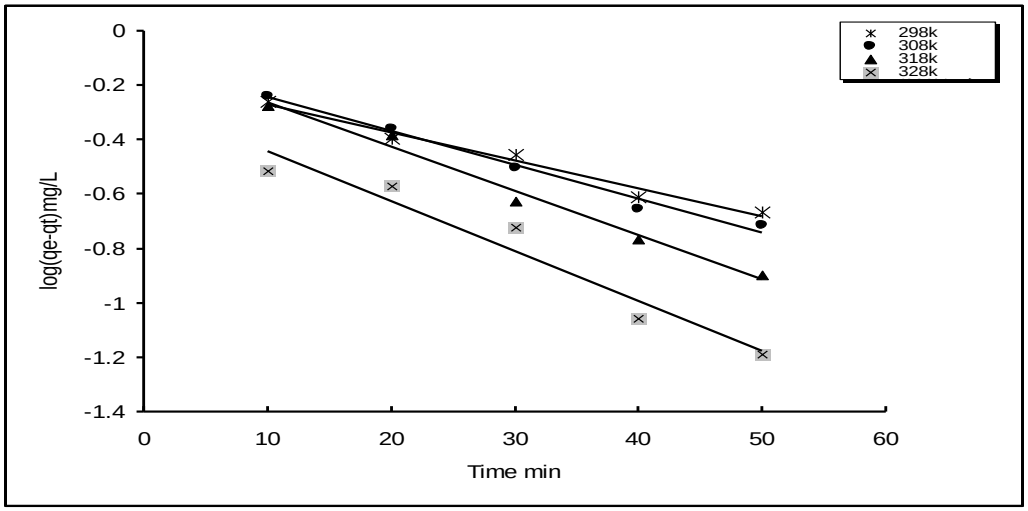
تأثير درجة الحرارة في سرعة الامتزاز على سطح الزيولايت: جرى تقصي تأثير درجة الحرارة في حركية امتزاز الأنلين ، والباراتولودين ، والبارانايتروأنلين على سطح الزيولايت عند أربع درجات حرارية مختلفة هي 298, 308, 318, 328 K وكان وزن المادة المازة (0.05g) و تركيز محلول المركبات الأمينية (20 ppm) ماعدا مركب البارانايتروأنلين (25ppm) . عرضت النتائج وحسبت قيم K_{ad} من ميل المستقيمات في **الأشكال 14-12**.



الشكل 12: رسم مستقيمات Legergren لامتزاز الأنلين على سطح الزيولايت باختلاف درجات الحرارة



الشكل13: رسم مستقيمات Legergren لامتزاز الباراتولودين على سطح الزيولايت باختلاف درجات الحرارة



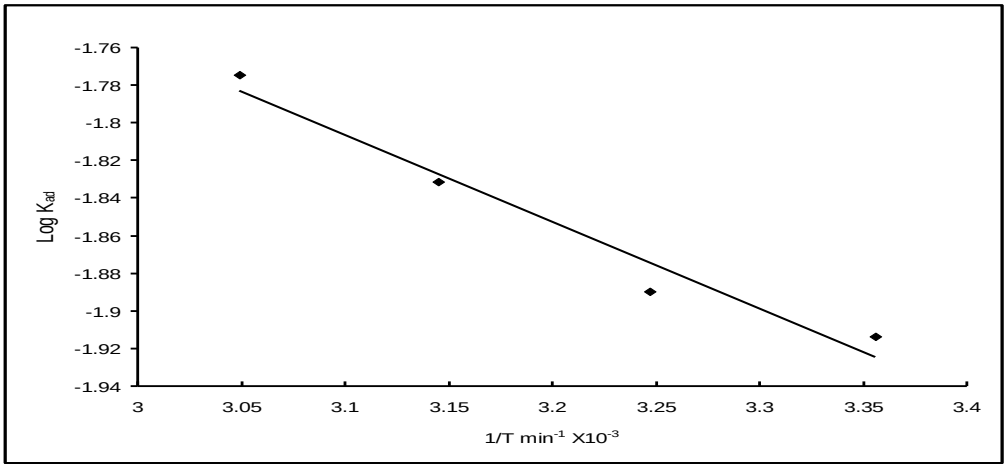
الشكل 14: رسم مستقيمات Legergren لامتزاز البارانايتروأنلين على سطح الزيولايت باختلاف درجات الحرارة

الجدول 5: يوضح تأثير درجة الحرارة في قيم K_{ad} لمركب الأنلين ،الباراتولودين والبارانايتروأنلين.

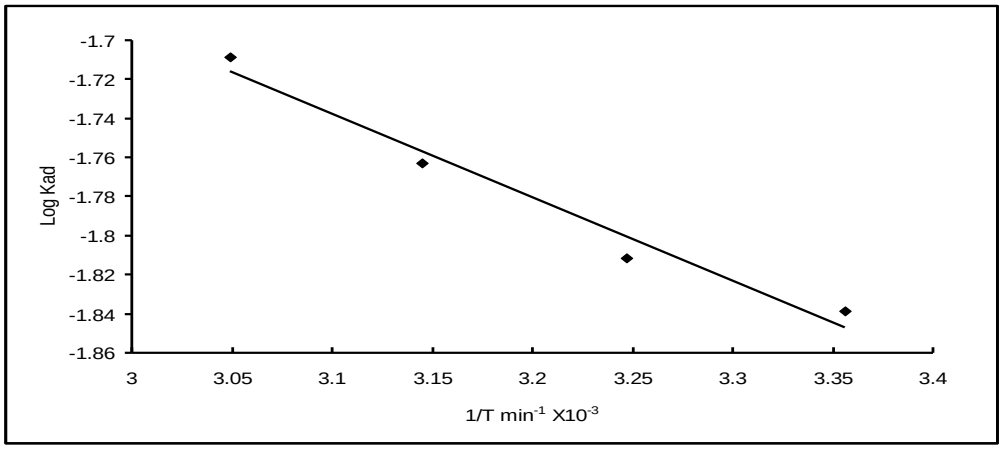
Temperature K	K_{ad} min^{-1}		
	الأنلين	الباراتولودين	البارانايتروأنلين
298	12.2059×10^{-3}	14.5089×10^{-3}	23.7209×10^{-3}
308	12.8968×10^{-3}	15.4301×10^{-3}	28.5572×10^{-3}
318	14.7392×10^{-3}	17.2725×10^{-3}	37.3086×10^{-3}
328	16.8119×10^{-3}	19.5755×10^{-3}	42.1449×10^{-3}

تشير البيانات المعروضة في **الجدول5** إلى أن قيم K_{ad} تزداد بزيادة درجة الحرارة وذلك لأن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة معدل سرعة التفاعل .إن التحقق من تأثير درجة الحرارة في عملية الامتزاز ينشأ من التعيين الفعلي لطاقة التنشيط بالاعتماد على معادلة أرينيوس Arrehenius Equation وقيم K_{ad} في درجات حرارية مختلفة .جرى تعيين طاقة تنشيط الامتزاز للمركبات الثلاثة على سطح الزيولايت في ضوء معادلة أرينوس [16] وذلك برسم قيم لوغاريتم K_{ad} مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة ومن قيمة الميل نحصل على طاقة التنشيط كما في **الأشكال 17-15** إذ الميل يساوي:

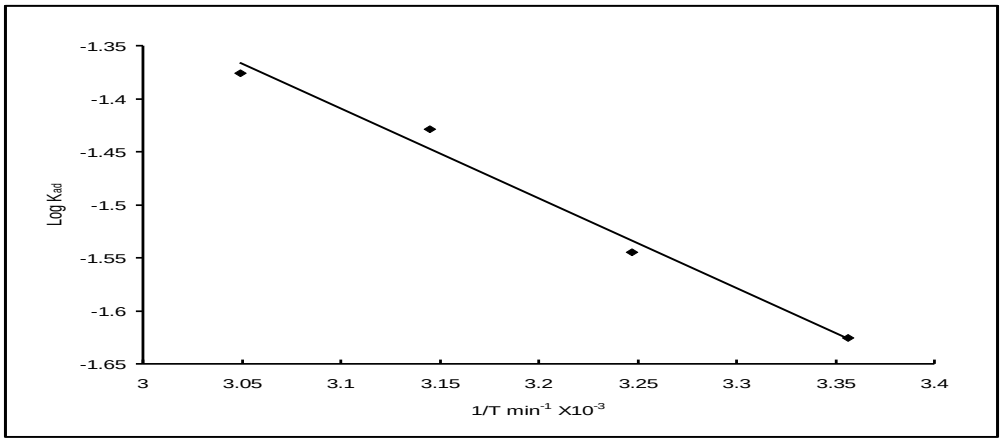
$$Slope = - E_a /2.303R$$



الشكل15: تأثير درجة الحرارة في قيم K_{ad} لمركب الأنلين على سطح الزيولايت



الشكل16: تأثير درجة الحرارة في قيم K_{ad} لمركب الباراتولودين على سطح الزيولايت



الشكل17: تأثير درجة الحرارة في قيم K_{ad} لمركب البارنايتروأنلين على سطح الزيولايت

الجدول 6: قيم طاقات التنشيط .

Compound	E_a (KJ.mol^{-1})
Aniline	8.8479
P-Tolidine	9.672
P-Nitro aniline	16.21

أن سبب كون طاقة تنشيط امتزاز البارانايتروأنلين أكبر من تلك التي للأنلين والباراتولودين هو أن حاجز الطاقة اللازمة لفصل جزيئات البارانايتروأنلين من المحلول ونقلها الى سطح الطور الصلب هو أكبر من حاجز الطاقة في حالة الأنلين والباراتولودين بسبب كون ذوبانية البارانايتروأنلين أكبر بكثير من ذوبانية الأنلين والباراتولودين .

References

1) Vandevivere P C and Bianchi R. *J Chem. Tech. Biotechno.* L,72, 289-302.
2) Peyton G R And Glmze W H. *J Env.Sci. Tech*.**(1988)**, 22, 7, 761.
3) Digiano FA And Kong E J J. *J Waste Water Assoc (JAWWA).* **(1986),** 38, 5, 312.
4) Walkergm , Weatherey LR. *J Biochem.* **(1997)**, 32, 327-335.
5) Gupta V K, Mohan D S, and Sharmak K. *J Sep. Sci. Tech*. **(2000),** l35, 2097 -2113.

6) Newton L D and Devaney R D. Encyclopedia of Surfaces and Colloid Science. **(2004),** l996, 1-20.
7) Ponec V S and Knor Z A. Adsorption on Solids I[st] Edition . Butter worth's. London. **(1974)**
8) DancanJ B and Shaw S C. Introduction to Colloid and Surface Chemistry [3rd] edition. **(1980)**
9) Hamadi N K and Chen X D. *J Chem. Eng*. **(2001)**, l84, 95-105.
10) Szostack R. Molecular Sieves. 2[ed] Edition. Blackie Academic and Professional, Atlanta. **(1990)**
11) Murrel J N and Bucher E A. Properties of Liquids and Solution. John Wiley and Sons. New York. **(1982)**, 255.
12) Metcalf E. Waste water Engineering. [3rd] Edition. **(1991)**, 317.
13) Wedler G. Chemisorption and Expermental Approach. Butter Worth's Publishers. London. **(1978)**.
14) Hall DG. *J Chem. Soc. Faraday Trans*. **(1980),** 11,76- 125.
15) AjayD, Kumar M. *J Hazardous Materials.* **(2005),** 122, 161–170.
16) Atkins PW. Physical Chemistry.7[th] Edition, Oxford University Press. Oxford. **(2002).**