P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2014 ,(8), (1) :75-100

(*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة

Open Access

دراسة الامتزاز الايزوثيرمي لبعض الحوامض ثنائية الكاربوكسيل باستخدام ثنائي اوكسيد المنغنيز

خليل إبراهيم النعيمي ، إبراهيم يونس محمد ، صفوان عبدالستار الدبوني

جامعة الموصل – كلية التربية

معلومات البحث:

تاريخ التسليم:2013/04//06
تاريخ القبول: 2013/07/03
تاريخ النشر 28 / 02 / 2017

DOI:http://dx.doi.org/10.37652/juaps.2014.122706

الكلمات المفتاحية:

الامتزاز الايزوثيرمي،
الحوامض ثنائية الكاربوكسيل ،
ثنائي اوكسيد المنغنيز.

الخلاصة:

درست عملية الامتزاز للحوامض ثنائية الكاربوكسيل الاليفاتية والاروماتية على سطح ثنائي اوكسيد المنغنيز كمواد ملوثة للبيئة بشكل منتجات طبيعية من مصادر مختلفة .لقد أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الانأيون السالب للجزيئة الحامضية الممتز على السطح يعتمد على الدالة الحامضية للمحلول وعلى الشكل التركيبي للجزيئة ،وكانت الحوامض الاليفاتية في توافق جزئي مع ايزوثيرم لانكماير وبشكل تام مع ايزوثيرم فرندلخ بينما يتطابق الحامض الاورماتي (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 السكسنيك) غير تلقائية وطبيعة القوى بين جزيئات الحامض والسطح فيزيائية في طبيعتها والجزيئات في حالة حركة مستمرة على السطح وغير منتظمة (عدا حامض السكسنيك).

المقدمة:

لقد اهتمت معظم الدراسات السابقة بدراسة الامتزاز على سطوح الكاربون غير القطبية(1-3) إلا أن تطور الدراسات حول الامتزاز ساعد على دراسة عملية الامتزاز على سطوح الاكاسيد الفلزية والتي لا تقل أهمية عن الكاربون 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 اوكسيد المنغنيزMnO2 والذي يسمى كمركب طبيعي بالبايروليسايت (Pyrolusite)(5) وهو أكثر المواد المؤكسدة فعالية الموجودة في التربة والرواسب(6) وتستخدم كحفاز في العديد من التفاعلات الكيميائية وان 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)، وان ميكانيكية تفاعل المادة الممتزة مع سطح MnO2 يمكن حصولها بطرائق متعددة(13,10)، واستمرارا لهذه الدراسات العلمية فقد أنجزت هذه الدراسة لامتزاز بعض الحوامض العضوية ثنائية الكربوكسيل الاليفاتية والاروماتية وهي مركبات حياتية مهمة تدخل كمركبات وسطية في العديد من التفاعلات الكيموحيوية(14)، فضلا عن استخدامها في العديد من المجالات والتي لم تحصل دراسة امتزاز حولها باستخدام MnO2 وتمتاز هذه الحوامض باحتوائها على مجموعتي كاربوكسيل قابلة للتأين(15) وهاتين المجموعتين يحصل بينهما تداخلات جزيئية ضمن الجزيئة أو بين الجزيئات بتكوين أواصر 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 MnO2 بتكوين معقدات

* Corresponding author at: University of Mosul - College of Education.Mosul, Iraq;
ORCID: https://orcid.org/; Mobil:
E-mail address: dean_coll.science@uoanbar.edu.iq

السطح وهذا يعطي صورة عن ميكانيكية امتزازها 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 ايزوثريم 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 الجزئيية والأواصر الهيدروجينية في التراكيز العالية، وتوصلت الدراسة إلى أن الامتزاز يقل في الحوامض الكربوكسيلية الاليفاتية 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 ولانكماير Freundlech, Langmuir) فإن العلاقة بين كمية المادة الممتزة على السطح الصلب وتركيزها عند درجة حرارة ثابتة تسمى بـــ 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 معادلتي (Lagergren)(23,22) وان حساب المتغيرات الثرموداينميكية لعملية الامتزاز تساعد في إعطاء معلومات عن اتجاه عملية الامتزاز ونوع القوى التي تسيطر عليها ونظام الامتزاز من الناحية الثرموداينميكية(8).

الجزء العملي:

الدراسة العملية للعوامل المؤثرة على عملية الامتزاز

أ- تأثير التركيز البدائي:

حضرت خمسة نماذج بتراكيز مختلفة ضمن مدى (0.01-0.09) مولاري للحوامض قيد الدراسة بالماء المقطر ودرس تأثير التركيز البدائي عند حالة التوازن بإضافة (0.5)غم من MnO_2 إلى(50)مل من المحلول المائي للحوامض الكربوكسيلية(المالونيك والسكسنيك) و(0.7)غم إلى (50) مل من المحلول المائي لـ(الماليك والفثاليك) واستعمال أفضل سرعة رج بـــ (100) دورة بالدقيقة لجهاز الهزاز الكهربائي بالفترة الزمنية لكل حامض (أفضل زمن تماس) ثم تم ترشيح المحتويات واستخرجت كمية الحوامض الكربوكسيلية بطريقة الوجبة حيث يتم حساب كفاءة الامتزاز عند أفضل تركيز من خلال النسبة المئوية للامتزاز وذلك لتطبيق العلاقة الآتية:

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

حيث أن

C_i = تمثل التركيز المولاري الممتز للحامض الكربوكسي.

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

$$K_{Adsorption} = \left(\frac{C_i}{C_o - C_i}\right) = \frac{Cads}{Ce} \text{.....(2)}$$

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

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

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

$V_{sol.}$ = حجم المحلول (اللتر)

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°م) ووضعت النماذج على هزاز كهربائي ولفترات زمنية مختلفة (5,15,30, 45, 60, 75, 90 , 105,120) دقيقة وعند مرور الزمن المحدد لكل نموذج يرشح ثم يسحح 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 (0.02-1.0) غم عند درجة حرارة (25°م) 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 فضلا 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- 55°م) 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 تبعا 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 الآصرة 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 الآصرة 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 بتراكيز 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 أيضا كمادة مازة لأنها الخطوة الأولى في عملية التحفيز أي حصول عملية الامتزاز اولا ثم تحفيز وفي هذه الدراسة كان الهدف الرئيسي هومدى امتزاز بعض الحوامض ثنائية الكربوكسيل المهمة حياتيا وصناعيا 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

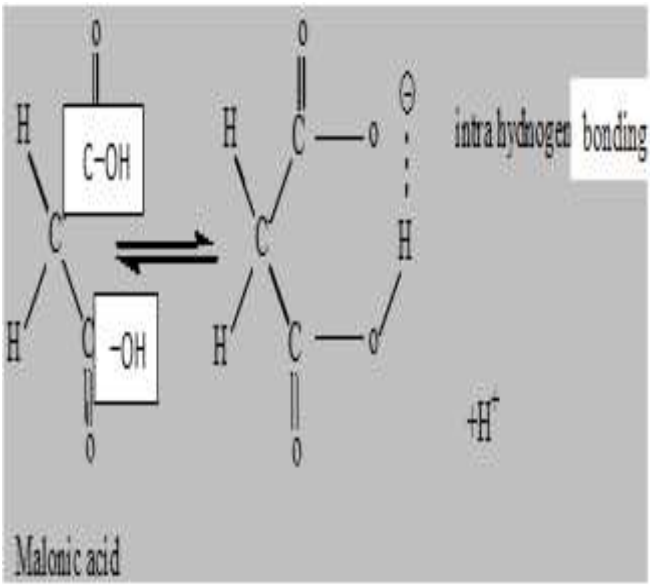
الحامض الممتز إلى حد معين عند ثبوت درجة الحرارة والجدول (1) يوضح تأثير التركيز البدائي على كفاءة الامتزاز ومعامل التوزيع للحوامض ثنائية الكربوكسيل في درجة (25م°).

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

Conc.	Malonic		Maleic		Succinic		phthalic	
(M)	K^*	%Adsorption	K^*	%Adsorption	K^*	%Adsorption	K^*	%Adsorption
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	40	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 وان كفاءة الامتزاز تزداد بانخفاض تركيز الحامض وان 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 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 وضحنا 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، او تأين مجموعتي الكاربوكسيل بالكامل فضلا عن المذيب القطبي كل العوامل المذكورة ستجعل المحلول أكثر تعقيدا بسبب انخفاض في نسب امتزاز الحامض.



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.

اسم الحامض	Conc (M)	قيم الدالة الحامضية					حالة الامتزاز
		15 °c	25 °c	35 °c	45 °c	55 °c	

اسم الحامض	Malonic Acid																					
Conc (M)	0.010		0.030		0.050		0.070		0.094													
قيم الدالة الحامضية	3.33	3.10	3.47	3.14	3.64	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17	3.02	3.01	3.14	4.00	3.14	2.86	2.82	2.88	2.98	3.00	2.80	2.75	2.85	2.93	2.93	2.78	2.62	2.71	2.78	2.83	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74
حالة الامتزاز	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	قبل *	بعد ** الامتزاز

اسم الحامض	Maliec Acid																					
Conc (M)	0.01		0.03		0.05		0.07		0.0944													
قيم الدالة الحامضية	3.07	0.89	3.60	3.66	3.92	2.90	2.9	2.9	2.9	2.9	2.71	2.62	2.63	2.78	2.91	2.69	2.69	2.69	2.69	2.69	2.50	2.43	2.48	2.48	2.57	2.57	2.35	3.34	2.35	2.39	2.45	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.48	2.28	2.30	2.33	2.40	2.48	2.48	2.48	2.48	2.48
حالة الامتزاز	**		*		**		*		**		*		**		*		**		*		**		*		**		*		**		قبل * الامتزاز	بعد ** الامتزاز	15 °c	25 °c	35 °c	45 °c	55 °c	حالة الامتزاز

	Succinic Acid												اسم الحامض	Phthalic Acid											
	0.0944		0.07		0.05		0.03		0.01				Conc (M)	0.088		0.070		0.050		0.030		0.010		
15 °c	3.24	3.38	3.29	3.47	3.36	3.51	3.47	3.71	3.71	4.11			15 °c	2.81	2.83	2.83	2.85	2.87	2.83	2.97	3.05	3.33	3.50	
25 °c	3.24	3.46	3.29	3.49	3.36	3.64	3.47	3.81	3.71	3.88			25 °c	2.81	3.016	2.83	3.08	2.87	3.11	2.97	3.33	3.22	4.24	
35 °c	3.24	3.66	3.29	3.57	3.36	3.70	3.47	3.78	3.71	4.34			35 °c	2.95	3.03	2.85	2.97	2.94	3.12	3.08	3.28	3.32	4.03	
45 °c	3.24	3.64	3.29	3.74	3.36	4.00	3.47	4.15	3.71	4.55			45 °c	2.68	2.93	2.67	2.91	2.76	3.17	2.86	3.33	3.18	3.81	
55 °c	3.24	3.74	3.29	3.68	3.36	3.93	3.47	4.03	3.71	4.53			55 °c	2.81	2.89	2.83	2.88	2.87	3.14	2.97	3.38	3.22	3.94	
قبل * الامتزاز	3.24	بعد ** الامتزاز 3.74	*	**	*	**	*	**	*	**			حالة الامتزاز	قبل * 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 السالساليك.

2- دراسة تأثير زمن التماس بين المادة المازة والممتزة:

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 وبزمن تراوح من (15-100) 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 متشابها 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.

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.

Temprature °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 كليتية مستقرة لتتحول إلى جزيئة بشكل أنيون غير مستقر واكتساب للطاقة اللازمة لعملية الامتزاز حيث يتحول من المحلول المائي إلى سطح MnO_2 ليمتز 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 الكاربوكسيلية الثانية التي تحتاج إلى طاقة لعملية التأين وهذا سيؤدي إلى زيادة عدد الانيونات في المحلول وامتزازها على جسيمات MnO_2 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 الحاوية على الكترونات π المستقطبة بسحابة الكترونية بين مجموعتي الكاربوكسيل تزيد من استقرارية الجزيئة وان زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى إزالة الأواصر الهيدروجينية البينية الضعيفة بين الجزيئات وان درجة (25م°) تكفي لذلك وتمتز على السطح وان زيادة درجة الحرارة بزمن تماس الحامض لا تؤثر بعد ذلك على كفاءة امتزازه سلبا أو إيجابا فضلا عن عدم فك ارتباط الجزيئات الممتزة على السطح وعودتها إلى المحلول أي تبقى ممتزة على السطح وان مجموعة COOH ساحبة للالكترونات ووجود السحابة الالكترونية للآصرة 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 الممتزة على السطح بسبب الصيغة التركيبية ستحجب مواقع كثيرة عن الامتزاز كمنع جزيئات أخرى من أن تجد مواقع تمتز عليها.

تظهر النتائج ايضا ان كفاءة الامتزاز لحامض المالونيك والماليك متساوية عند درجة (55م°) ولحامض الفثاليك والسكسنيك 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 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 المالونيك والسكسينيك (0.5) غم ولحامضي الماليك والفثاليك (0.7) غم وعند هذه الأوزان من MnO_2 تم الحصول على أعلى نسبة امتزاز وان التشبع التام للمواقع الفعالة للمادة المازة بجزيئات أو ايونات الحامض كان ضمن التركيز ودرجة الحرارة المستخدمين وبالأوزان المستخدمة.

4- دراسة تأثير الدالة الحامضية على كفاءة الامتزاز

تؤثرالدالة 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 التنافر 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 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 اقل كفاءة امتزاز تكون عند الدالة الحامضية المنخفضة أي عندما يكون الوسط حامضي أي وجود زيادة في ايونات 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 ايونات H^+ هي الايونات الرئيسية الممتزة لزادت كفاءة الامتزاز كلما

انخفضت الدالة الحامضية لأن ايون 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 حجبه لبعض 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.

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[28,11,8]، 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 MnO_2 بطبقة واحدة أو عدة طبقات وستوضح ذلك النتائج الثرموداميكية 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) : تأثيرالدالة الحامضية على كفاءة الامتزاز للحوامض ثنائية الكربوكسيل عند تركيز(0.01 M) ودرجة 25م°.

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
	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 25م°.

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 ايزوثرمي لانكماير (Langmuir) وفرندلخ (Freundech) من النماذج المشهورة وتستخدم بصورة واسعة لوصف العلاقة بين المادة الممتزة وسطح الامتزاز، ويمكن توضيح معادلة لانكماير بالشكل الأتي:

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

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

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

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).

أما ايزوثيرم فرندلخ يمكن توضيحه من المعادلة الآتية:

أو: $$\log q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n}\log Ce \quad \text{.....(5)}$$

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n}\log Ce \quad \text{.....(6)}$$

K_f = ثابت فرندلخ ويعكس سعة الامتزاز.

n = ثابت فرندلخ 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:

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

V_{sol} = تمثل حجم المحلول (اللتر).

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 مملوءا" بالكامل بطبقة واحدة من الجزيئات الممتزة وثابت التوازن لعملية الامتزاز والذي يشير إلى جذب المواقع الفعالة للارتباط ونلحظ عند تطبيق ايزوثيرم لانكماير وبدرجات حرارة مختلفة تم الحصول على أشكال تنطبق مع نموذجه وبمعاملات ارتباط متباينة حيث تم الحصول على أعلى معامل ارتباط لانطباق ايزوثيرم لانكماير مع نموذج امتزاز الحوامض ثنائية الكربوكسيل عند درجة (35م°) مساوية لـــ R^2=0.933 لحامض المالونيك وعند (55,45,35م°) لحامض الماليك بقيم ارتباط عالية ونفس الشيء لحامض السكسنيك عند 55,45م°) 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.

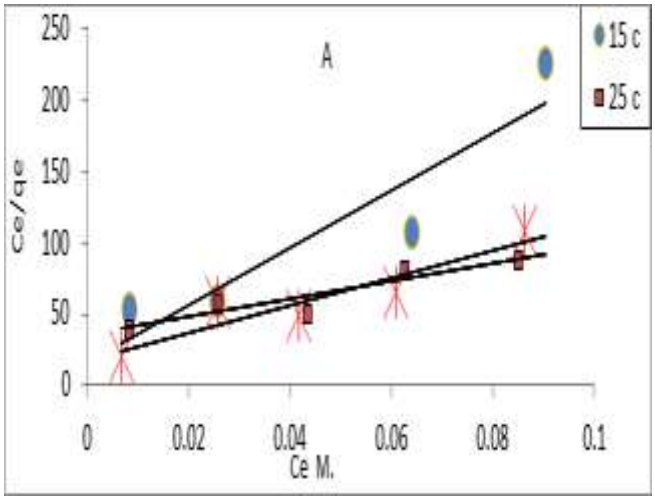
P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2014 ,(8), (1) :75-100

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

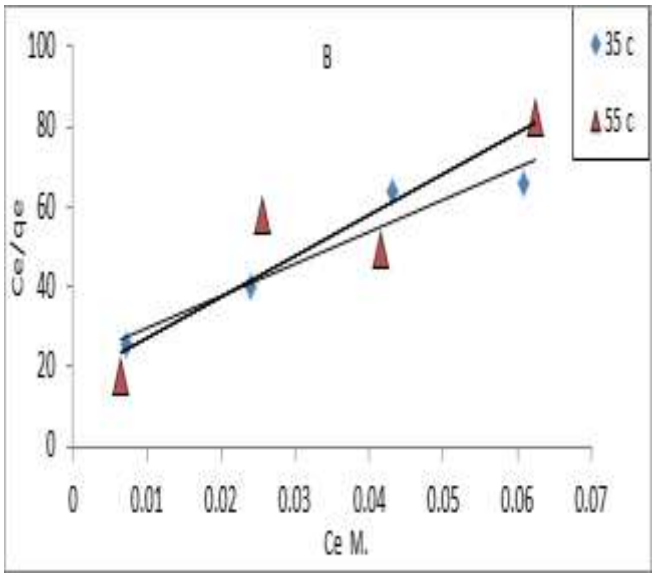
Di Carboxyl acid	Temp. °C	15	25	35	45	55
Malonic	Qmg/gm	10-4×4.9	10-3×1.58	10-3×1.21	10-3×1.05	10-4×0.98
	b	128.43	17.93	37.32	51.90	59.18
	R2	0.86	0.85	0.93	0.87	0.83
Maleic	Qmg/gm	10-4×2.9	10-4×2.9	10-4×3.8	10-4×3.3	10-4×3.6
	b	32	96.4	1020.8	1481	-148.2
	R2	0.84	0.75	0.96	0.98	0.96
Succineic	Qmg/gm	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
	R2	0.87	0.86	0.81	0.94	0.91
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

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

Diarboxyl acid	Temp. °C	15	25	35	45	55
Malonic acid	n	2.63	2.46	-1.25	3.29	2.74
	K_f	0.0011	5.65×10^{-4}	4.7×10^{-6}	0.040	0.0061
	R^2	0.40	0.93	0.82	0.99	0.99
Maleic acid	n	2.46	2.74	-1.25	3.29	2.74
	K_f	5.65×10^{-4}	0.93	4.7×10^{-6}	0.040	0.0061
	R^2	0.93	0.99	0.82	0.99	0.99
Succineic acid	n	-1.25	2.74	-1.25	3.29	2.74
	K_f	4.7×10^{-6}	0.93	4.7×10^{-6}	0.040	0.0061
	R^2	0.82	0.99	0.82	0.99	0.99
Phthalic acid	n	3.29	2.74	-1.25	3.29	2.74
	K_f	0.040	0.93	4.7×10^{-6}	0.040	0.0061
	R^2	0.061	0.99	0.82	0.99	0.99

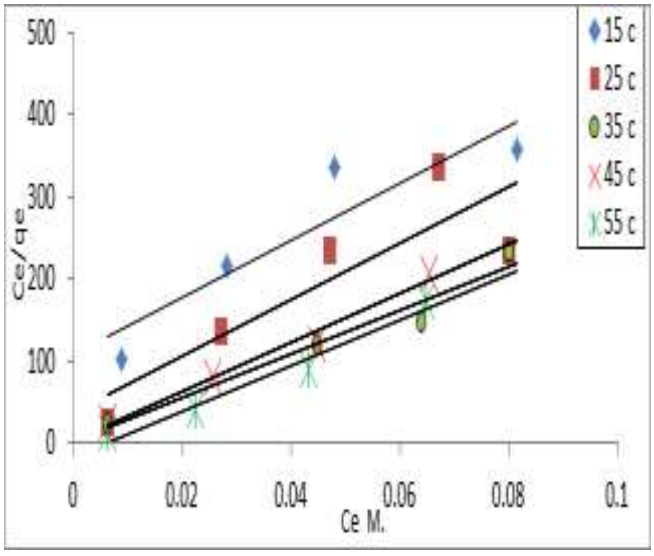


الشكل(A-1) : ايزوثيرم لانكماير لحامض المالونيك عند درجات حرارة مختلفة.

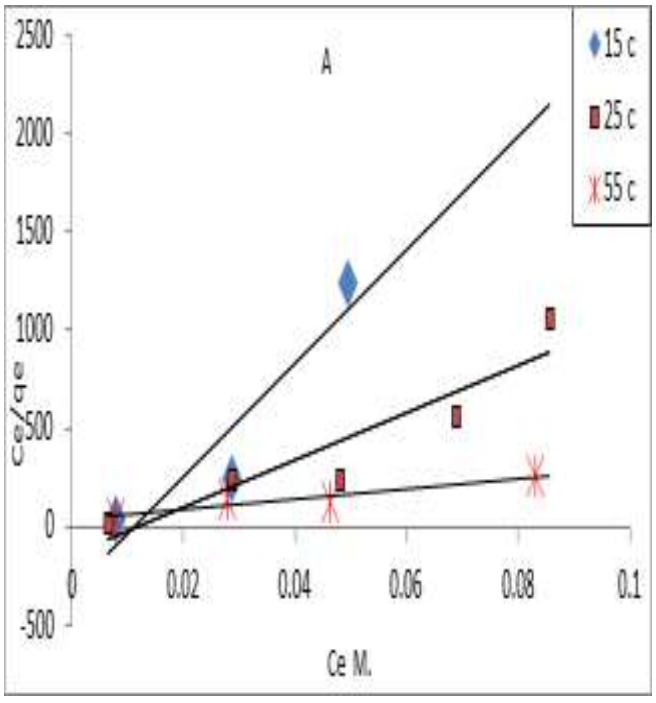


الشكل(B-1) : ايزوثيرم لانكماير لحامض المالونيك عند درجات حرارة مختلفة.

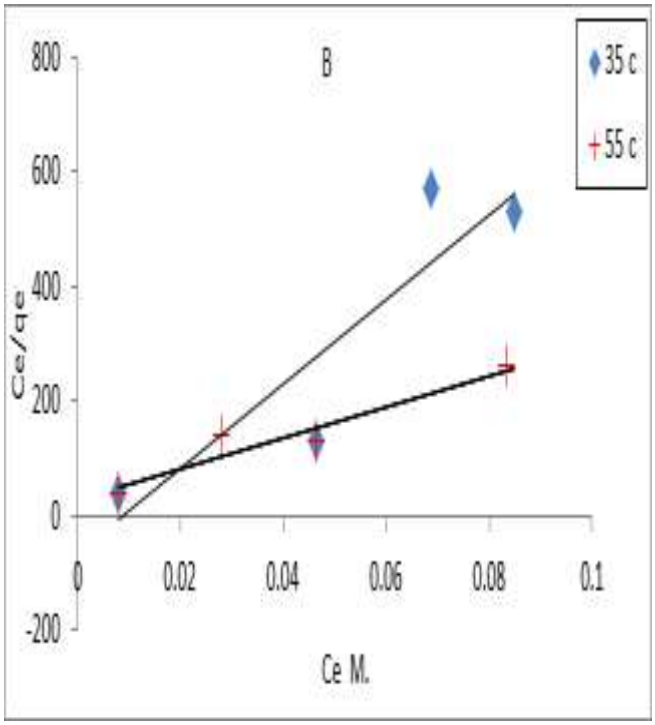
أجريت دراسة لمعرفة تغير التركيز على ثوابت لانكماير وفرندلخ والجدول (8)و(9) يوضحان ذلك التأثير.تم الحصول على أشكال لايزوثيرم لانكماير بدرجات حرارية مختلفة والشكل (B,A-1) لحامض المالونيك أما الشكل (2) فيوضح أفضل تطابق للنتائج العملية للامتزاز مع ايزوثيرم لانكماير لحامض الماليك والشكل (A,B-3)لحامض السكسنيك ،والشكل (4) يمثل ايزوثيرم لانكماير لحامض الفثاليك بدرجات حرارية مختلفة .



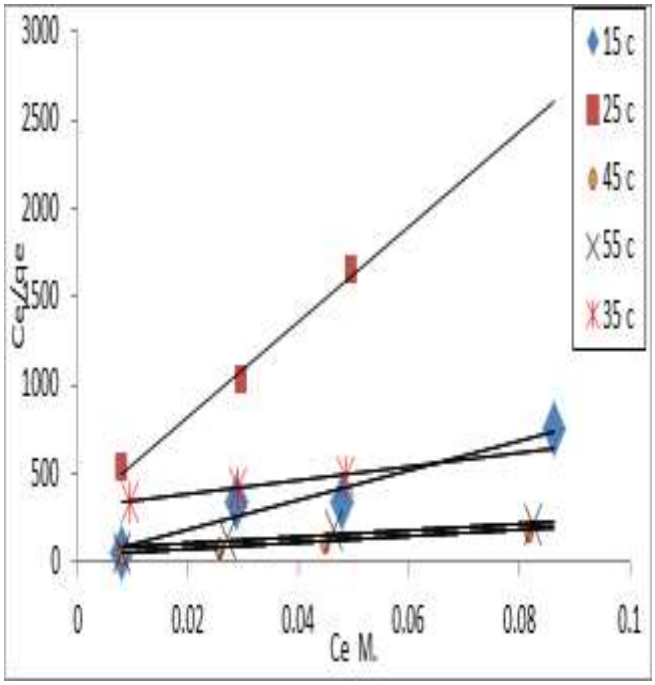
الشكل(2) : ايزوثيرم لانكماير لحامض الماليك عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل(A-3) : ايزوثيرم لانكماير لحامض السكسنيك عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل(B-3) : ايزوثيرم لانكماير لحامض السكسنيك عند درجات حرارة مختلفة .



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

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

Acid	Conc. M	b (L/mg)	Q (mg/gm)	R^2
	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 السكسنيك وقيم عالية لحامض المالونيك والماليك 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 السكسنيك المشابه لحامض الماليك الحاوي على أصرة مزدوجة وعدم وجودها في حامض السكسنيك التي تؤثر على تأين H^+ من المجموعتين الكربوكسيليتين في الحامض وتقلل من طاقة امتزازها على السطح، أما سعة الامتزاز القصوى فإنها تزداد بانخفاض تركيز الحامض وكانت أعلى قيم تعود لحامض المالونيك ثم السكسنيك ثم الماليك وقيم سالبة متغيرة لحامض الفثاليك والملاحظ بصورة عامة وجود تطابق كبير لايزوثيرم لانكماير مع النتائج العملية للامتزاز مع تغير أو زيادة التركيز للحامض ثنائي الكاربوكسيل في المحلول المائي .أما قيم ثوابت فرندلخ عند تراكيز مختلفة وحرارة ثابتة نلاحظها في الجدول (9).

جدول (9) : قيم ثوابت فرندلخ عند تراكيزمختلفة وبدرجة حرارة 25م° للحوامض ثنائية الكاربوكسيل.

Acid	Conc. M	b (L/mg)	Q (mg/gm)	R^2
Malonic	0.0944	-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
	0.03	-38.08	1.083 ×10-5	0.961
	0.01	-195.4	7.207 ×10-5	0.100
Maleic	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
phthalic	0.088	8.42	-12.41	0.91
0.05		1.10	-22.73	0.89

Acid	Conc. M	n	K_f (mg/gm)	R^2
	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 للامتزازمع ايزوثيرم فرندلخ عند تغير التركيزمن خلال قيم (R^2) حيث كانت جيدة للحوامض ثنائية الكاربوكسيل الاليفاتية 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 (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 الكاربوكسيل فان السلسلة الجانبية ليست مفتوحة بل أنها ترتبط مع مجموعة كاربوكسيلية ثانية وبكل تأكيد ستؤثر على تطابق النتائج العملية للامتزاز مع الايزوثيرمات المدروسة كون السلسلة الجانبية قصيرة ولذلك لا يكون ميل كبير للشحنة الجزيئية الموجودة في نهاية الجزيئة الحامضية لمهاجمة المواقع الفعالة على السطح الصلب كما أن قطبية المجموعة الكاربوكسيلية تؤثر على السلسلة الجانبية بصورة جيدة وفي

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
Succinic	0.0864	-0.021	1.950×10^{-56}	0.964
	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	-12.987	1.380×10^{-4}	0.100
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

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:

$$R_L = \frac{1}{(1+b*C_i)} \text{.....(8)}$$

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 ($O < R < 1$) بينما عند القيمة ($R_L = O$) 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.

جدول (10) : قيم عامل الفصل (R_L) للانكماير للحوامض ثنائية الكربوكسيل بدرجات حرارة وتراكيز 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
phthalic	0.09	0.013	0.12	0.47	0.21	0.28
	0.07	0.016	0.14	0.53	0.25	0.33
	0.05	0.023	0.19	0.61	0.32	0.41
	0.03	0.037	0.28	0.72	0.44	0.54
	0.01	8.48	5.38	-8.62	0.17	0.53
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	0.760	0.510	0.089	0.0630	-2.10
Maliec	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

فبالرجوع إلى الجدول (10) حيث يوضح قيم عامل الفصل (R_L) للانكماير للحوامض ثنائية الكربوكسيل بدرجات حرارة وتراكيز 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 الماليك ما عدا عند درجة حرارة 55م° حيث القيم اقل من الصفر في التراكيز كافة وهذه الحالة شاذة غير مفضلة في عملية الامتزاز عند هذه الدرجة الحرارية أما لحامض السكسينيك فالقيم من درجة حرارة (15م°) إلى(35م°) وفي التراكيز 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 (فثاليك)فان قيم (R_L)تزداد بزيادة التركيز وفي درجات الحرارة كافة وعند تثبيت التركيز عند حالة معينة وتغير درجة الحرارة نلاحظ حصول زيادة في 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 أخر أن زيادة جزيئات الحامض في المحلول وتكتلها تقلل 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) فالجدول (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 السكسنيك فان ثبات التركيز الممتز عند درجات حرارة مختلفة تسبب انخفاضا" 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 الكاربوكسيل الممتز مثل حامض السكسنيك 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**
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 للـ (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 والسكسنيك (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 الأتي:

1. معادلة الرتبة الأولى الكاذبة:

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

2. معادلة الرتبة الثانية الكاذبة:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^{\,2}} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{.....(10)}$$

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.

t = الزمن (دقيقة).

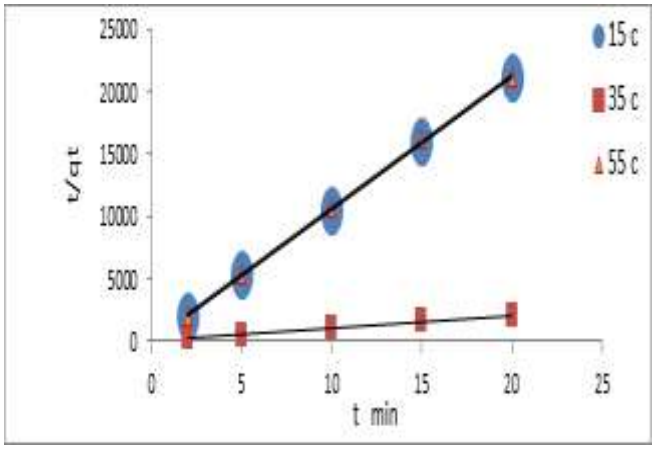
K_2 = ثابت سرعة التفاعل (ملغم$^{-1}$، دقيقة$^{-1}$) لتفاعل الرتبة الثانية الكاذبة وفي حالة الرتبة الأولى الكاذبة ترسم بيانيا العلاقة بين $\log(q_e - q_t)$ ضد الزمن (t) نحصل على خط مستقيم مقطعه يمثل القيمة العملية لسعة الامتزاز (q_e) عند حالة التوازن ومن ميل يمكن الحصول على ثابت سرعة التفاعل (K_1) أما 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، الماليك، السكسنيك او الفثاليك فكان (120) دقيقة.

إن معرفة تطابق حركية امتزاز الحوامض الكاربوكسيلية 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(15–55م°)عدا(45م°)فقد حصلنا على قيم ضعيفة لـــ (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 (15-55م°) بقيم (R^2) تراوحت من (1.0-0.999) مع تطابق قيم (q_e) العملية مع القيمة المحسوبة نظريا.

أما بالنسبة لحامض الماليك فهناك تطابق جزئي بين نتائج حركية امتزازه على سطح MnO2 مع نموذج الرتبة الأولى الكاذبة وتطابق تام مع نموذج الرتبة الثانية والجدول(13) يوضح ذلك.

أما دراسة تطابق حركية الامتزاز لحامض السكسنيك 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.

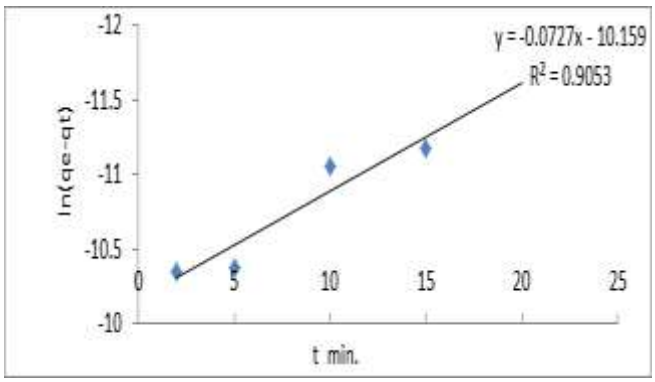


الشكل(6): انطباق حركية الرتبة الثانية الكاذبة على امتزاز حامض المالونيك عند درجة 55,35,15 م°.

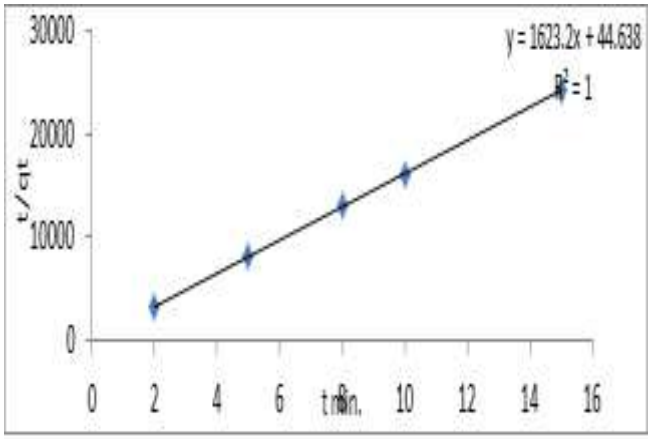
جدول (13) : نتائج حركية امتزاز حامض الماليك مع نموذج الرتبة الأولى والثانية الكاذبة.

Temp. °C	q_e (exp) mg/g×10^{-5}	First order model			Secound order model		
		q_e(cal)×10^{-5}	R^2	$K_1 min^{-1}$	q_e(cal)×10^{-5}	R^2	K_2 g.mg^{-1} min^{-1}
15	0.86	5.35	1.0	0.072		1	
25	2.57	2.99	0.56	0.024	6.16	1	58997
35	2.57	5.66	0.98	0.108	6.27	0.99	20076.3
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

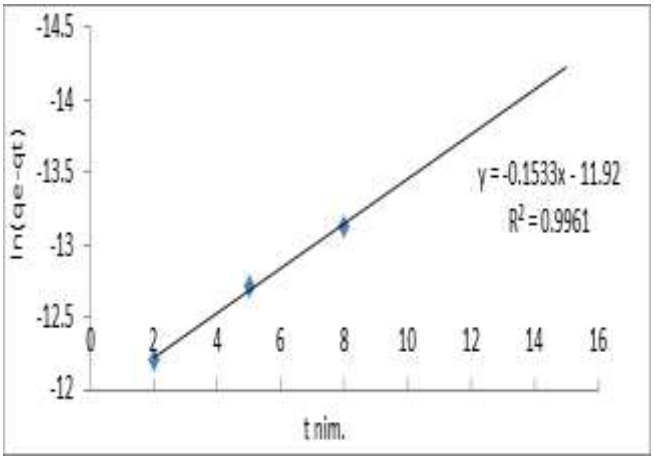
Temp. °C	q_e (exp*) mg/g×10^{-5}	First order model			Secound order Model		
		q_e(cal*)×10^{-5}	R^2	$K_1 min^{-1}$	q_e(cal*)×10^{-5}	R^2	K_2 g.mg^{-1} min^{-1}
15	1.6	1.6	0.57	0.020	9.43×10^{-4}	1.0	21231×10^{-3}
25	2.0	1.40	0.10	0.021	9.53×10^{-4}	1.0	27.495
35	2.8	2.22	0.28	0.012	9.39×10^{-4}	1.0	5714.3
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



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



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

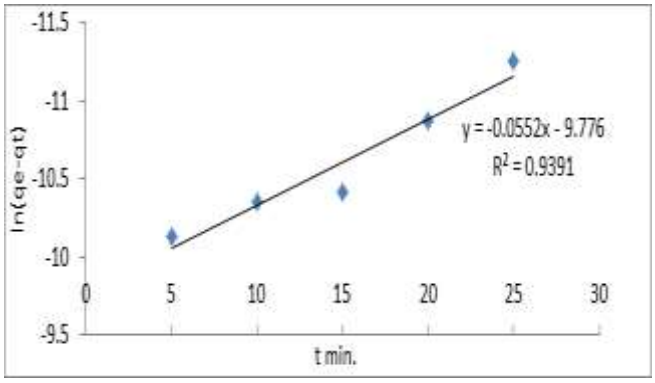


الشكل(8): انطباق حركية الرتبة الأولى الكاذبة على امتزاز حامض الماليك عند درجة 55 م°.

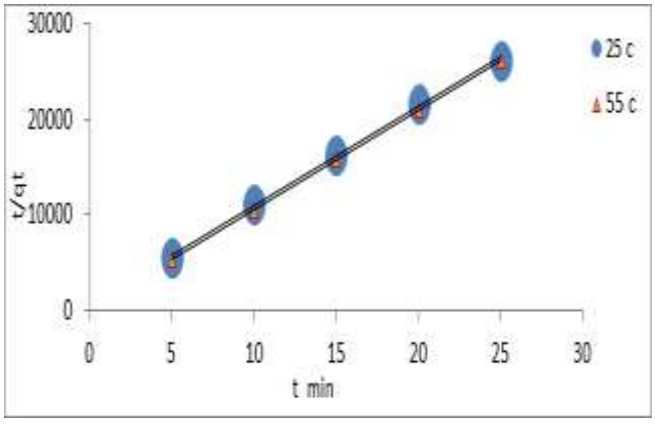
جدول (14) : نتائج حركية امتزاز حامض السكسنيك مع نموذجي الرتبة الأولى والثانية الكاذبة بدرجات رارة مختلفة.

Temp. °C	q_e (exp*) mg/g×10^{-5}	First order model			Secound order model		
		q_e(cal*)×10^{-5}	R^2	$K_1 min^{-1}$	q_e(cal*)×10^{-5}	R^2	K_2 $g.mg^{-1}min^{-1}$
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 السكسنيك عند درجة 15 م°.



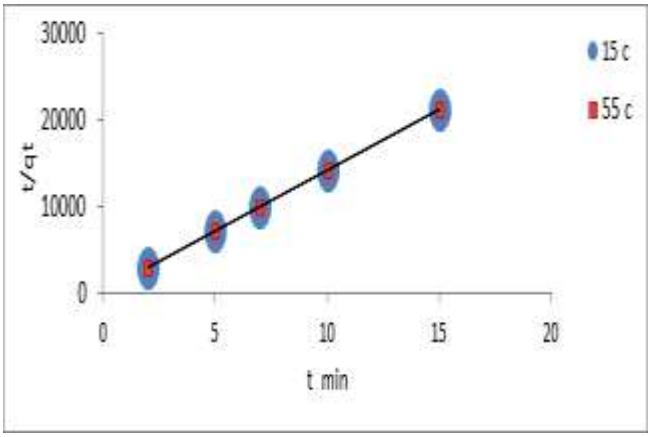
الشكل(10): انطباق حركية الرتبة الثانية الكاذبة على امتزاز حامض السكسنيك عند درجتي حرارة 55,25 م°.

والجدول (15)يوضح مدى تطابق حركية الامتزاز لحامض الفثاليك مع نموذجي الرتبة الأولى والثانية الكاذبة فقد حصل تطابق تام وجيد للنتائج العملية للامتزاز مع حركية الرتبة الثانية الكاذبة بالحصول على قيم (R^2=1) وبدرجات الحرارة كافة (55-15م°)،والشكل(11) يوضح هذا التطابق عند(55,15م°) على الترتيب ونلاحظ أيضا من خلال الدراسة حصول تطابق للنتائج العملية للامتزاز مع حركية امتزاز الرتبة الأولى الكاذبة كلما زادت درجة

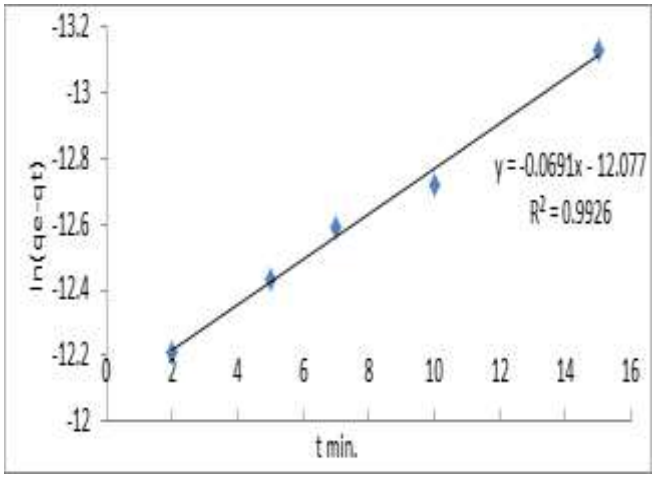
الحرارة حيث لم يحصل تطابق جيد عند درجة حرارة (25,15م°) أما عند درجة حرارة(45,35م°) يزداد التطابق وأفضل تطابق هو عند (55م°)حيث تم الحصول على قيمة ل(R^2) بقيمة (0.992)وكانت قيم سرعة امتزاز الرتبة الثانية الكاذبة أعلى بكثير من قيم ثابت سرعة امتزاز الرتبة الأولى الكاذبة والشكل (12)يوضح حركية الرتبة الأولى لحامض الفثاليك عند (55م°).

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

Temp. °C	q_e (exp*) mg/g	First order model			Secound order model		
		q_e(cal*)×10^{-6}	R^2	$K_1 min^{-1}$	q_e(cal*)×10^{-4}	R^2	K_2 $g.mg^{-1}$ min^{-1}
15	1.43×10^{-5}	9.17	0.96	0.104	7.10	1.0	138400
25	1.5×10^{-5}	6.93	0.56	0.018	7.07	1.0	251300
35	2.86×10^{-5}	5.56	0.86	0.01	7.08	1.0	314500
45	1.5×10^{-4}	9.54	0.96	0.082	7.103	1.0	54350
55	1.43×10^{-4}	5.73	0.99	0.069	7.108	1.0	90180



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



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

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

تشير الدراسة الحركية أن انيونات الجزيئة الحامضية تمتز 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 امتزاز أخرى على السطح تمتز فوق الطبقة الأولى أما حامض الفثاليك فالوصول إلى أعلى سعة امتزاز عند حالة التوازن لحد (100) دقيقة.

8- الدراسة الثرموداينميكية لامتزاز الحوامض ثنائية الكربوكسيل على سطح MnO_2

إن للدراسة الثرموداينميكية 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 جبس 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 الثرموداينميكية للحوامض قيد الدراسة في درجات حرارة مختلفة من (15-55م°)، 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 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 -55م°)أما عند اقل تركيز يستخدم (0.01) مولاري فتحول النسبة من 16% إلى 36% عند الانتقال من (15-55 م°) وهذا يؤكد أن عملية الامتصاص ماصة للحرارة.علماأن الحالة في حامض السكسنيك 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 المالونيك والماليك حيث كانت إشارة قيم (ΔG) موجبة وبقيم قليلة حيث أن طاقة قليلة تزود لنظام امتزاز هذه 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 فيزياوية او 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

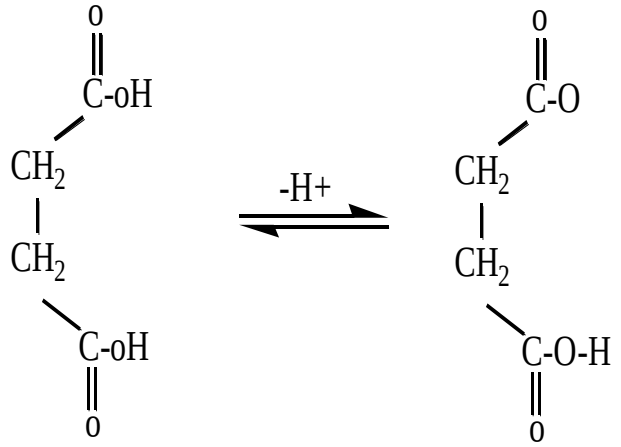
السطح وتزداد سرعة انتشارها مما يؤدي إلى زيادة الفعل المتبادل بين السطح والجزيئة الممتزة وتزداد هذه الروابط بزيادة درجة الحرارة وهذه الاستنتاجات تتفق مع الأدبيات[29,28].

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

كما ذكرسابقا فضلا عن الامتزاز وهذه الحركة المستمرة أكثر مما كانت عليه في الطورالسائل، 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 السكسنيك سالبة وهذا يشير إلى عدم حصول عملية امتصاص بل امتزاز فقط والجزيئات الحامضية الممتزة بشكلها الانيوني 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 لـــ (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 السكسنيك والفثاليك يختلفان عن الحامضين السابقين على الرغم من الحوامض الثلاثة الاليفاتية وسبب الاختلاف الحاصل مع تثبيت كافة الظروف لحالة الامتزاز هو الصيغة التركيبية للحامض حيث لا يوجد إمكانية لحصول تآصر هيدروجيني ضمني في الجزيئة بعد التأين الأول:



إن إمكانية تكوين تآصر هيدروجيني ضمني في الجزيئة صعب لأنه ستكون حلقة سباعية وهذه تكون غير مستقرة ولكن إمكانية حصول تداخل جزيئي بيني وخصوصا في التراكيز العالية ممكن وان تكوين الآصرة 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 الآصرة 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 السكسنيك يجعل ميل كبير للشحنة الجزئية الموجودة في نهاية الجزيئة الحامضية لمهاجمة المواقع الفعالة على السطح الصلب وعندما تكون السلسلة الجانبية صغيرة مثل حامض الخليك فان قطبية المجموعة الكاربوكسيلية تؤثر على السلسلة الجانبية بسهولة.

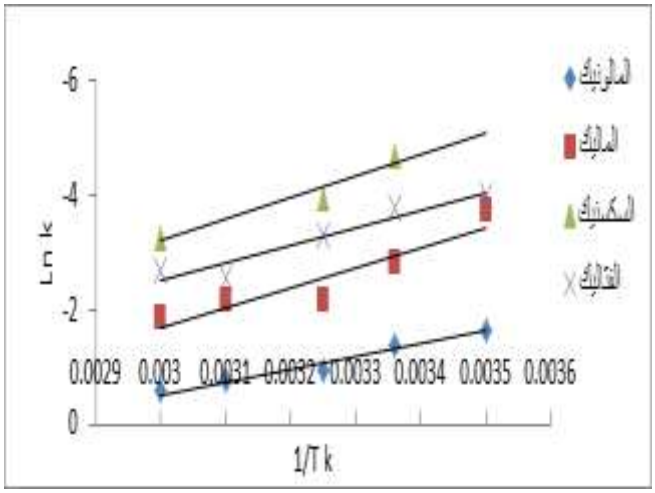
خلاصة القول أن الصيغة التركيبية لحامض السكسنيك جعلت امتزازه تلقائيا وأكثر انتظاما على السطح من الحامضين (المالونيك والماليك) بوجود الآصرة المزدوجة في حامض الماليك وعدم وجودها

في حامض السكسنيك ووجود مجموعة CH− واحدة فقط في المالونيك واثنتين في الماليك والسكسنيك، وتظهر النتائج العملية لحامض الفثاليك أن عملية امتزازه غير تلقائية وماصة للحرارة وانتظام الجزيئات الممتزة على السطح اقل انتظاما من حامض السكسنيك.

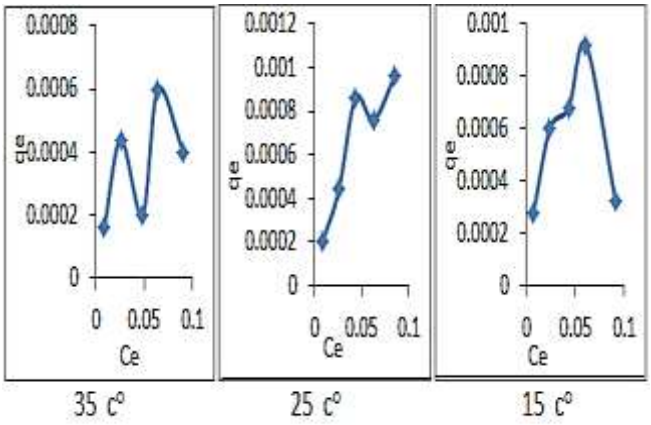
جدول (16): قيم ΔS, ΔH, ΔG لامتزاز الحوامض ثنائية الكربوكسيل .

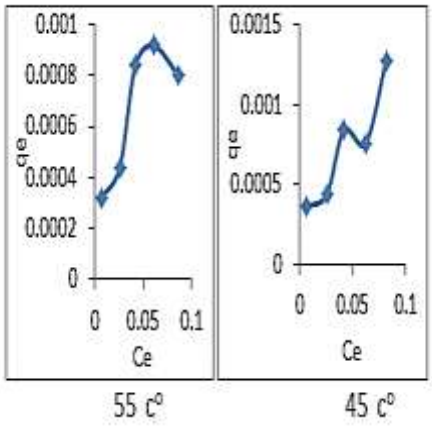
Acid	K°	ΔG KJ/mole	ΔH KJ/mole	ΔS KJ/mole/K°
Malonic	288	3.975	18.55	0.0506
	298	3.444		0.0506
	308	2.433		0.0523
	318	1.983		0.0520
	328	1.555		0.0518
Maleic	288	4.790	25.24	0.071
	298	1.440		0.079
	308	1.490		0.077
	318	1.530		0.075
	328	1.580		0.072
Succinic	288	3.330	-20.145	-0.082
	298	1.44		-0.073
	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 الثرموداينميكية للامتزاز 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 لفرندلخ ولانكماير.

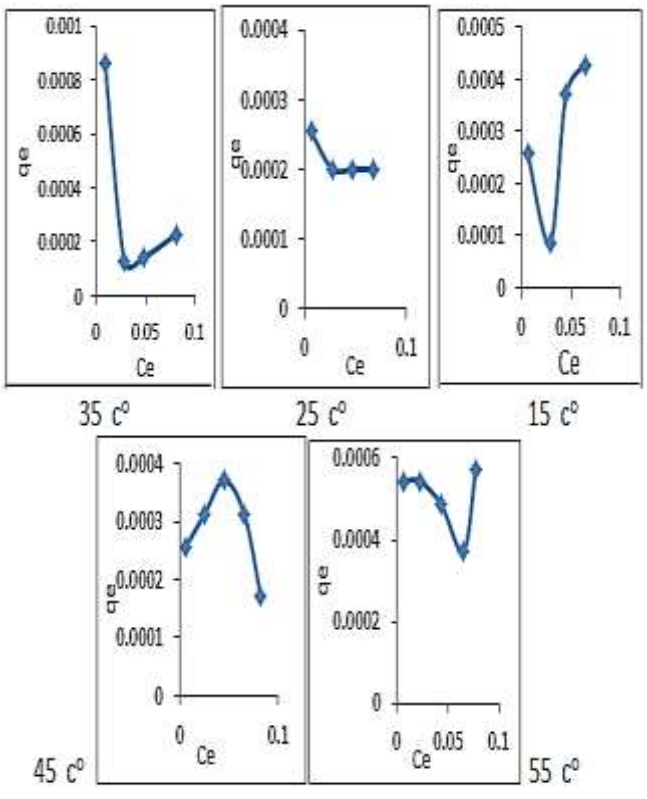


الشكل (13) :علاقة أرهينيوس للحوامض ثنائية الكاربوكسيل.

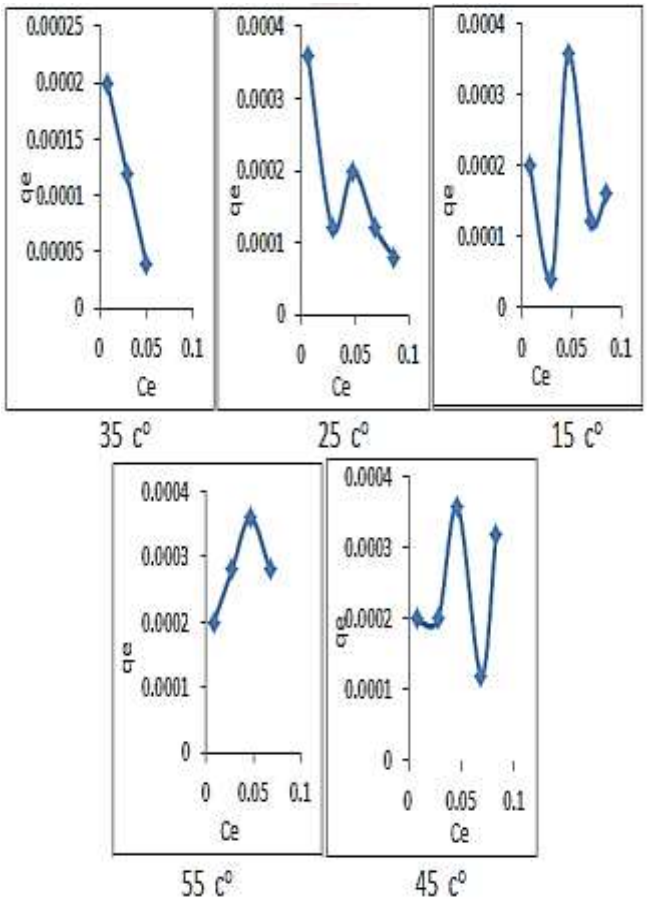




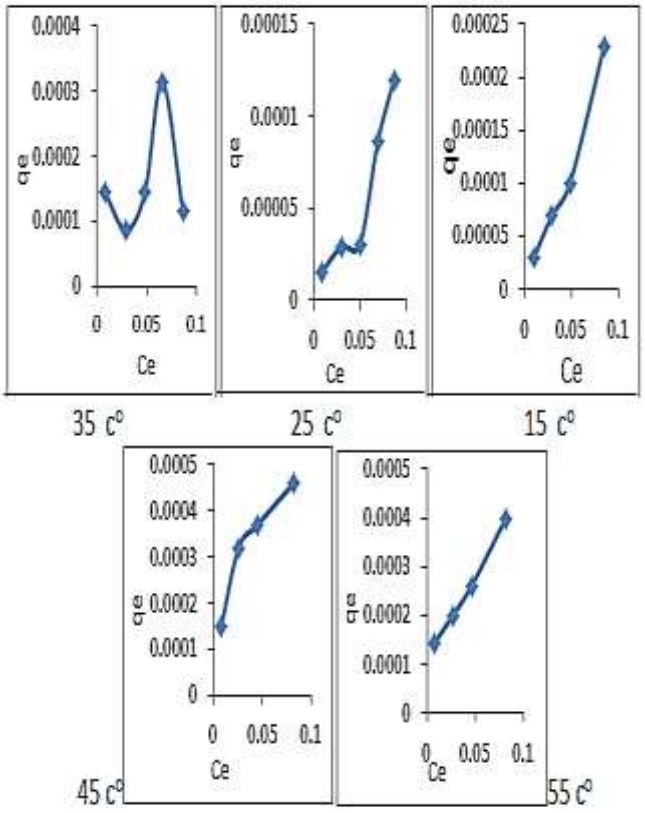
الشكل(14): الايزوثيرم في درجات حرارة مختلفة لحامض المالونيك.



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



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



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

المصادر :

1-L.B.Khalil and B.S.*Girgis*(1998)."Color removal of some dyastuffs by activated carbon derived from apricol stone shells". *Adsorpt. Sci, Tehnol.*, 16:P.P405-414

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 preconcentrotion 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 للبنات، 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 الايزوثيرمي 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 Umberrellaeffect, Croatica Chemica,71:4:1139-1153 .

10-S.Bernard , ph.Chazal and M.Mazet (1997) ."Removal of organic compounds by adsorption on pyrolusite (B-MnO2)".Water Res.Vol.31:lssue 5:1216-1222.

11-A.T.Shone(1987)."Reductive dissolution of Manganese(III/IV) oxides by substitted phenols". Environ ,Sci. Technol.,21: 979-988. 12- T.J.Jones and R.M.Noyer (1983)."Mechanistic detailes 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 colloidial science".

14– إبراهيم،محمد نزار وخالد 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 ryes 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 وخليل إبراهيم النعيمي وعمار احمد حمدون(2004)."دراسة امتزاز بعض الحوامض العضوية من محاليلها المائية باستخدام كاربون منشط محضر بالمعالجة الكيميائية". مجلة التربية والعلم، المجلد16 :العدد3.

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

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). "Pseduo 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 andM.Ryznarova (2003)."Water Res.".37:4938-4944 .

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

26- النعيمي ،خليل إبراهيم وصفوان عبدالستار الدبوني وذكى عبدالغني(2011). "تاثير استخدام MnO2 كمادة مازة على ثابت التأين والتوصيل الكهربائي لبعض الحوامض الكربوكسيلية الاليفاتية الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل في الموقع(α)". مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة، المجلد5: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 adsorbens", 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 thetheory of So called adsorption of soluble substance". K.Sevenskevetenskapsakad. 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.

ISOTHERM ADSORPTION STUDY OF THE SOME DICARBOXYLIC ACID BY MANGANESE DIOXIDE

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

E.mail: dean_coll.science@uoanbar.edu.iq

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 Freundlech 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.