

تطبيق نموذج حركية الامتزاز لالوفيج والانتشار الدائقي الضمني واحتمالية
الامتزاز (S^*) وايزوثيرم تيمكن على حوامض عضوية اروماتية واليفاتية
متنوعة على سطح MnO_2

د. خليل ابراهيم عبد الله النعيمي

قسم الكيمياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة الموصل
الموصل - العراق

**Application of kinetic model of adsorption for Elovich
and the intraparticles diffusion, the Sticking probability
(S^*), Tempkin isotherm on some different aromatic and
aliphatic acids**

**Dr. Khaleel- Ibraheem- Abdullah Al-Niemi
College of Education – Chemistry Department
University of Mosul**

تاريخ القبول
2018/09/17

تاريخ الاستلام
2018/05/15

Abstract

This study is including application of the kinetic model of Elovich equation to calculate the initial rate of adsorption (α) and desorption constant (β), Tempkin constant (B_T) which refer to the relation with surface capacity of adsorped solid, the potential sticking probability (S^*) and apparent activation energy was determined which indicate that of lower temperature of solution favorite the removal by adsorption. The values of (S^*) less than one this indicates that the sticking is favorite and physical mechanism predominate. The initial rate constant of intraparticles diffusion was

calculated. these studies applied on some amino acids, aliphatic and aromatic dicarboxylic acids as well as α - hydroxyl acids, and aromatic acids.

(Key words): Kinetic model , Elovich , Intraparticles , Sticking probability , Tempkin isotherm , Aromatic and aliphatic.

الخلاصة

تضمنت الدراسة تطبيق النموذج الحركي لمعادلة لالوفيج وحساب السرعة الابتدائية للامتزاز (α) وثابت الابتزاز (β) فضلا عن ثابت تيمكن الذي له علاقة بسعة السطح الصلب على الامتزاز وعلاقة الالتصاق الخطية (S^*) بين المادة المازة والممتزة التي تشير الى الامتزاز الفيزيائي والكيميائي إذ ان قيمة (S^*) كانت اقل من الواحد وهو يعني الالتصاق مفضل والامتزاز الفيزيائي هو السائد، اما طاقة التنشيط الظاهرية فقد اشارت الى ان درجة حرارة المحلول المنخفضة هي المفضلة لعملية الازالة بواسطة الامتزاز ولقد تم حساب قيمة السرعة الابتدائية للانتشار الدقائقى الضمني (K_i) ، الدراسات السابقة طبقت على بعض الحوامض الامينية البسيطة ، حوامض ثنائية الكربوكسيل اليفاتية واروماتية فضلا عن حوامض عضوية حاوية على مجموعة هيدروكسيل في الموقع (α) وحوامض اروماتية.

(الكلمات المفتاحية): موديل حركي ، الوفيج ، دقائقى ضمني ، احتمالية الالتصاق ، ايزوثيرم تمكن ، الاليفاتية والاوروماتية .

المقدمة Introduction

ان عملية الامتزاز هي أحد التقنيات المطبقة بصورة واسعة لازالة الملوثات وان حركية الامتزاز ذات صلة كبيرة في تقييم كفاءة الامتزاز وتفاصيل عن ميكانيكية الامتزاز [1]. وفي هذه الدراسة تم انجاز بعض الدراسات على مختلف المركبات الحامضية العضوية باستعمال مادة محفزة ومازة [2] وهي ثنائي اوكسيد المنغنيز تضمنت النموذج الحركي لليوفيج [3] الذي يتم من خلاله حساب قيم (β, α) من خلال المعادلة :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln (t)$$

α = السرعة الابتدائية للامتزاز (m mol /g min) . β = ثابت الابتزاز (g/m mole).

وكلاهما يتغير كدالة للتركيز الابتدائي للمادة الممتزة وتسمى هذه المعادلة بـ

(mass transfer equation) [4]. فضلا عن تغييرها كدالة لدرجة الحرارة للمحلول وان عملية

الامتزاز الكيميائي محدودة السرعة في خطوة الامتزاز [5] وتكافي (α) التركيز الاصلي، لقد برهنت

معادلة اليوفيج على انها ملائمة للانظمة غير المتجانسة بصورة عامة [3]. وان عملية الامتزاز في نظام (سائل / صلب) تتضمن الانتشار الغشائي (Film diffusion) او الانتشار الدقائق الضمني (Intraparticle diffusion) وفعل الكتلة (mass action) للامتزاز الفيزيائي لذلك فان نماذج الامتزاز الانتشاري توضع بصورة رئيسة لوصف عملية الانتشار الغشائي او الانتشار الدقائق الضمني [6]. ان السرعة الابتدائية للانتشار الدقائق الضمني تحسب من المعادلة الآتية:

$$q_t = K_i t^{1/2} + c$$

=c تمثل تقاطع الخط المستقيم (intercept).

K_i= ثابت سرعة الانتشار الدقائق الضمني Rate Constant of intraparticle diffusion (mg/g min^{1/2}) ان سرعة الامتزاز تسيطر عليها عدة عوامل [7]، ان هذا النموذج يستعمل لتحليل النتائج العملية وان القيم العالية لـ (k_i) تعطي توضيحاً على ان هناك تعزيز في سرعة الامتزاز وان عملية الامتزاز هي عملية انتشار مسيطر عليها وان الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي

Intraparticle mass transfer resistance⁽⁶⁾. ان لدراسة احتمالية الالتصاق للايونات على السطح (S*) Potential sticking probability و طاقة التنشيط (E_a) الظاهرية (Apparent Activation Energy) مهمة لوصف عملية الامتزاز فيزيائي او كيميائي او مزيج منهما في معادلة ارهنيوس المطورة [8] يعد ايزوثيرم تيمكن [9] مهما كون قيمة ثابت تيمكن (B_T) لها علاقة بسعة السطح الصلب على الامتزاز لكل وحدة طاقة - أصرة إذ تحسب من:

$$B_T = \frac{RT}{b}$$

(b) = ثابت له علاقة بحرارة الامتزاز (جول / مول)

إما معادلة ايزوثيرم تيمكن تكون بالشكل الآتي:

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln c_e$$

K_T (L/g) تمثل ثابت تأصر التوازن وهو يشير الى أقصى طاقة تأصر، إن قيمة حرارة الامتزاز تتناقص خطياً مع زيادة تغطية الجزيئات الممتزة للسطح الصلب إذ يزداد التنافس بين الجزيئات للارتباط على المواقع المتبقية ويزداد التنافر بين الجزيئات الممتزة وغير الممتزة مؤدياً الى ضعف قوة الارتباط للجزيئات الممتزة مع السطح فتقل حرارة الامتزاز [9][10].

المواد وطرائق العمل: Materials and procedure

1-المواد الكيميائية: جهزت كافة الحوامض الامينية والكاربوكسيلية من شركة Fluka واستعملت من دون تنقية اضافية. وتم معايرة هيدروكسيد الصوديوم باستعمال محلول فتالات البوتاسيوم الحامضية معلومة العيارية واستعمال دليل الفينولفتالين كدليل، ماء مقطر، ايثانول.

2-الاجهزة المستعملة: حمام مائي مجهز بهزاز لرج الدوارق الحاوية على المحاليل من نوع (Julabo SW23).

3-تطبيق الدراسة الحركية : حضرت محاليل بحجم (100 مل) لكافة الحوامض المستعملة بعد الوصول لأفضل تركيز ، زمن تماس ، درجة حرارة ، دالة حامضية وكل حسب تركيزه المثالي واضيف وزن من المادة المازة (MnO_2) غم (الوزن المثالي) إذ كان للحوامض الثنائية الكربوكسيل مالونيك وسكسنيك (0.5)غم ولماليك وفتاليك (0.7)غم والحوامض الامينية والحوامض الحاوية على مجموعة هيدروكسي (0.02)غم وضبط الوقت وترك فارق زمني بين كل دورقين يكفي لعملية الترشيح والتسحيح ، ثم رج الدوارق الحاوية على المحاليل بسرعة ثابتة في هزاز كهربائي يحتوي على حمام مائي عند درجة حرارة ثابتة ومضبوطة ورشحت المحاليل بعد ذلك عند ازمان مختلفة (5، 10، 15، 20، 25، 30، 35، 40، 45، 50) دقيقة إذ حسبت سعة الامتزاز q_t عند ازمان مختلفة ودرجة حرارة مختلفة. ثم طبق النموذج الحركي لليوفيج بعد الحصول على النتائج العملية وكذلك حساب ثابت سرعة الانتشار الدائقي الضمني وانجزت الدراسات كافة عند الدالة الحامضية الطبيعية لكل حامض.

4-تطبيق ايزوثيرم تيمكن: تم تطبيقه إذ حسبت قيم ثوابت تيمكن (B_T) و (K_T) وذلك عن طريق رسم العلاقة بين (q_e) مقابل ($\ln Ce$) وحسب المعادلة المذكورة في المقدمة.

5-حساب احتمالية الالتصاق (S^*) وطاقة التنشيط الظاهرية [8]: لغرض الحصول على دعم اضافي لسيادة ميكانيكية الامتزاز الفيزيائي فقد تم الحصول على قيم ل (S^* و Ea) من النتائج العملية بتطبيق نوع مطور لمعادلة ارهينوس تتعلق بمقدار تغطية السطح (θ) وحسب المعادلة الاتية:

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

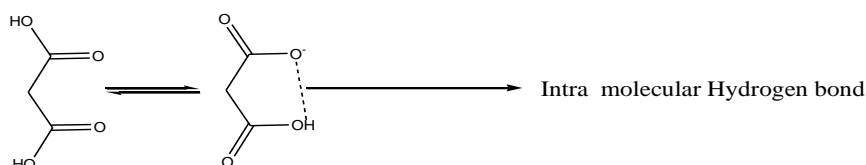
إذ ان sticking probability = S^* (احتمالية الالتصاق)، E_a = طاقة التنشيط الظاهرية وعند رسم العلاقة بين $\ln(1-\theta)$ ضد $\frac{1}{T}$ نحصل على خط مستقيم بمقطع يمثل $(\ln S^*)$ والانحدار يساوي $(\frac{E_a}{R})$ مناقشة النتائج

1-تطبيق نموذج اليوفيج الحركي:

تظهر النتائج الحركية التي تم الحصول عليها من رسم العلاقة البيانية بين قيم سعة الامتزاز عند ازمان مختلفة (q_t) ضد $(\ln t)$ على قيم α و β اللتان تتغيران كدالة لدرجة حرارة المحلول عند زيادة درجة الحرارة فضلا عن كونها دالة للتركيز البدائي للمادة الممتزة (C_0) وتصفان سرعة الامتزاز وثابت الابتزاز (المغادرة من سطح المادة المازة الى المحلول)، [3] [4] [5] [6]، ان ميكانيكية الامتزاز تتضمن عادة تداخل فيزيائي بين المجاميع الفعالة على المادة المازة والايونات الناتجة من تاين الحوامض لتكوين معقد فلزي - عضوي⁽³⁾، وبما اننا نتكلم عن ميكانيكية الامتزاز فلا بد ان نوضح ان ثاني أوكسيد المنغنيز يعتبر سطحا يحمل خاصية الامتزاز بسبب مقدرته على تكوين معقدات على سطحه [11][12][13] ان طبيعة معقد السطح غير معروفة كحالة نهائية لكن تتوفر في الاديبيات [12] الكثير من المقترحات والتوقعات على أسس علمية وتكون سريعة جدا في بداية العملية ثم تتخفف حتى الوصول الى حالة التوازن.

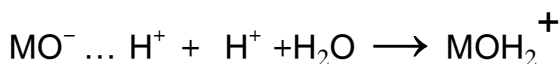
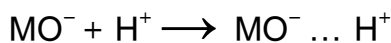
أ-تطبيق نموذج اليوفيج الحركي على الحوامض الثنائية الكربوكسيل: وتظهر النتائج في الجدول (1) إذ قيم β و α عند درجات حرارة مختلفة (15-55)° م للحوامض الثنائية الكربوكسيل (مالونيك، ماليك ، سكسينيك ، فثاليك) ، إذ نلاحظ ان قيم السرعة الابتدائية لامتزاز حامض مالونيك (α) متقاربة من (15-35)° م وتزداد بشكل ملحوظ عند 45° م وتبقى هذه القيمة ثابتة عند 55° م وهذه النتيجة تشير الى ان زيادة درجة حرارة محلول الامتزاز ضمن مدى حراري لا يؤثر بدرجة ملحوظة على سرعة امتزاز الحامض اي ان انتقالية الايون الحامضي من المحلول الى سطح MnO_2 يكون ثابتا وافضل انتقالية تحدث عند 45° م وفوقها وفي هذا المجال نعتقد ان تأثير زيادة درجة الحرارة يؤدي الى زيادة تأين الحامض وهذه الطاقة المضافة هي لإزالة التداخلات الجزيئية [14] بين جزيئات الحامض نفسها ومع المذيب اما الامتزاز فيحدث مباشرة دون الحاجة الى طاقة إضافية ونستدل على ذلك لارتفاع درجة الحرارة (15-55)° م وكان الفرق في قيمة α قليلا (1.422) بالمقارنة مع الفرق بدرجات الحرارة عند 40° م ولأجل زيادة سرعة الازالة للأيونات الحامضية بالامتزاز يتطلب أولا زيادة تأين حامض مالونيك وان وجود مجموعتي كربوكسيل تعمل على عدم استقراره الجزيئية ولذلك يكون تأين البروتون الأول اكبر من الثاني ولكي يستقر الانيون السالب

سيكون تأصر هيدروجيني قوي ضمن الجزيئه بحلقة سداسية [14] [15] وانخفاض ثابت تأين البروتون الثاني وهذا سيؤثر على عدد الايونات الموجبة والسالبة في المحلول وقيمة ثابت التأين للمجموعة الكربوكسيلة الثانية اقل من حامض الخليك والسبب في ذلك هو صعوبة إزالة البروتون الثاني من المركب الوسطي السالب الشحنة بعد تكوين الاصرة الهيدروجينية الثانية لذا فإن زيادة درجة الحرارة كما ذكرت تصرف على إزالة الاصرة الهيدروجينية وان هذا سيقفل من انتقال الجزيئة من المحلول الى السطح وان اعطاء طاقة اضافية لنظام الامتزاز هو التغلب على الاصرة الهيدروجينية الضمنية وكسرها لغرض تسهيل انتقال الجزيئة وتكوين معقد فلزي - عضوي بين MnO_2 وحامض مالونيك [16].



Malonic acid

وعند تدقيق النتائج في الجدول (1) نصل الى استنتاج عام ان تغير قيم (α) مع درجة الحرارة لا يخضع الى ترتيب معين كانخفاض او ارتفاع في القيمة مع درجة الحرارة ولكن يمكن القول ان قيمة (α) لمعظم الحوامض متقاربة فيما بينها وعند ربط تأثير الصيغة التركيبية كعامل الإعاقة الفراغية للحلقة الاورماتيه او التباعد بين مجموعتين الكربوكسيل لا يؤثر بصورة معنوية على قيم (α) ضمن نظام الامتزاز المدروس وهناك نقطة مهمة يجب ان تؤخذ بنظر الاعتبار ان ايون H^+ الناتج من تأين الحامض مع وجود الماء كمذيب يؤثر كثيرا على شحنة السطح كما تشير الادبيات [17][18] بامتزاز H^+ وجزيئات الماء على السطح الذي يؤدي الى اكتساب السطح الشحنة الموجبة بدل السالبة [18]



وعندما تتغير شحنة السطح فإن ميكانيكية الامتزاز ستختلف حتما من اذ ان الانيون السالب في الجزيئة الحامضية المتأينة هو الذي سيرتبط مع السطح ولأجل التأكد من هذا الاستنتاج والدراسات السابقة في الادبيات تم قياس الدالة الحامضية لمحلول الامتزاز بعد عملية الامتزاز ولوحظ زيادة في قيمتها بعد الامتزاز مما يشير الى انخفاض في عدد ايونات H^+ في المحلول بامتزازه على السطح ولهذا السبب فإن ميكانيكية الامتزاز لجميع الحوامض الثنائية الكربوكسيل في هذه الدراسة متشابهة

ولم تتأثر قيمة (α) بتغير الصيغة التركيبية وتظهر تغيرات طفيفة بين الزيادة او النقصان بتغير درجة الحرارة والذي يؤكد هذا الاستنتاج ان بقية الحوامض ماليك، سكسينيك، فثاليك لا تحتوي على اصرة هيدروجينية ضمنية نلاحظ ان قيم (α) تزداد قليلا لحامض ماليك عند زيادة درجة الحرارة و هذه القيم متقاربة وهي اكثر قليلا من حامض مالونيك وان اعلى قيمة لـ (α) هي لحامض سكسينيك عند 15°M وهذا يشير الى ان الدرجة الحرارية الواطنة لمحلول الامتزاز مفضلة في عملية الازالة من المحلول الى السطح الصلب وتبقى قيم (α) ثابتة او متقاربة بزيادة درجة الحرارة حتى 55°M ونفس النتائج لقيم α تم الحصول عليها لحامض فثاليك الاوروماتي وقيمة (α) عند 15°M هي اقل من (α) لحامض سكسينيك وهذا يعطي استنتاج على ان الهيئة التركيبية للحامض سواء كان اليفاتي او اروماتي لا تؤثر في قيم (α) عدا الاصرة الهيدروجينية الضمنية. ان قيم (β) التي تعود لثابت مغادرة الجزيئات الحامضية بشكلها الجزئي او الايوني السطح الصلب الى المحلول والمثبتة في الجدول (1) يمكن ان نسجل الملاحظة الاتية وهو ان زيادة درجة الحرارة تساعد في زيادة سرعة مغادرة الايونات الممتزة على السطح الى المحلول لحامض مالونيك وماليك وفثاليك وسكسينيك لحد درجة 35°M وتنخفض تدريجيا عند 45°M للحوامض كافة ولتفسير ذلك هو ان ارتباط الايونات الحامضية على السطح يكون امتزاز فيزيائي سرعان ما ينفك هذا الارتباط بارتفاع درجة الحرارة ولكن زيادة درجة الحرارة اكثر تؤدي الى اعطاء طاقة اضافية للايونات الحامضية بالارتباط بالسطح عن طريق امتزاز كيميائي اي حدوث تفاعل على السطح وبقاء عدد من الايونات مرتبطا بالسطح يحتاج الى طاقة اعلى لفك الارتباط معه واذا ادخلنا تأثير الصيغة التركيبية والاعاقة الفراغية على قيم (β) يبدو وبصورة عامة ان القيم العائدة لحامض فثاليك هي الأكبر بسبب وجود الحلقة الاورماتية التي تشكل عائقا فراغيا بالمقارنة مع الحامض الاليفاتي والذي يؤكد هذا الاستنتاج من خلال تدقيق اقصى سعة امتزاز q_t العملية لحامض فثاليك فأنها كانت اقل القيم بالمقارنة مع الحوامض الاليفاتية كافة عدا قيم حامض ماليك والتي اقل منها بسبب احتوائه على اصرة مزدوجة بالمقارنة مع حامض سكسينيك الحاوي على اصرة مفردة اي ان ثابت الابتزاز للحامض الاروماتي اكبر بكثير من الحامض الاليفاتي قد تصل الى الضعف واكثر اي ان مغادرة الحامض الاروماتي كبيرة من السطح والملاحظة ان قيم (α) قليلة بينما (β) كبيرة نلاحظ ان حامض السكسينيك له مرونة جزيئية عالية لاحتوائه على اصرة مفردة فمن المتوقع ان يؤثر عامل التوجيه للمجموعتين الكربوكسيليتين وقيم ثابت التآين على كثافة الامتزاز على السطح ومواقعه وحدود الدالة الحامضية للامتزاز وهذا كعامل مؤثر جدير بالملاحظة [19] بالمقارنة مع حامض ماليك الذي يحتوي على اصرة مزدوجة بين مجموعتي

الكاربوكسيل وهذا اثر على قيم (α و β) ان عملية البرتته (protonation) و (deprotonation) التي تعزز سطح الاوكسيد الفلزي للشحنات الكهربائية لتكوين مجاميع حامضية وقاعدية لتكوين امتزاز كيميائي وكما أوضحت دراسة [19] حصول عملية استره لأحدى مجاميع الكاربوكسيل وهذا أكدته دراسة [20][21] عن سلوك الايون الممتز على سطح الاوكسيد الفلزي لجزيئة الحامض الكاربوكسيلي الأحادي ونفس الشيء لبقية الحوامض الكاربوكسيلية ونلاحظ من الجدول (1) تطابق قيمة المقطع (intercept) من الرسم البياني (q_t) النظرية مع قيمة (q_t) العملية عند زمن التوازن ولقد كانت قيم معامل الارتباط (R^2) للحوامض الثنائية الكاربوكسيل للحصول على قيم (α و β) تراوحت بين (0.89-0.96) وعند مقارنة قيم α و β في الحوامض الاربعة نلاحظ ان وجود اصرة مزدوجة او حلقة اروماتية بين مجموعتي الكاربوكسيل تؤدي الى اعطاء قيم اعلى من وجود اصرة منفردة او مجموعة الكيلية.

ب-تطبيق نموذج اليوفيج الحركي على بعض الحوامض الامينية:

طبق النموذج الحركي على حوامض امينية بسيطة (Alanine, Leucine, Glycine) تظهر النتائج في الجدول (2) قيم α و β فضلا عن q_t العملية والنظرية وتبين من خلالها الاتي :

- 1- ان قيم (α) بصورة عامة قليلة وقيم β كبيرة اي ان قيم الابتزاز اكثرمن الامتزاز.
- 2- قيم (α) لحامض الكلايسين لا تتأثر بزيادة درجة الحرارة من قيمة (1.2951) الى (1.300) عند 45°C م اي ان عملية الابتزاز تقل، ان قيم (α) للحوامض الامينية بصورة عامة لا تتأثر بزيادة درجة الحرارة وهي ذات قيم ثابتة تقريبا ويمكن تأويل ذلك لكون الحوامض الامينية بعد تأين المجموعة الكاربوكسيلية وفي الدالة الحامضية الطبيعية له تتحول الجزيئة الى شكل ثنائي القطب طرف سالب واخر موجب وبميكانيكية امتزاز متشابهة عدا السرعة الابتدائية للامتزاز فكانت للكلايسين اقل قيمة وتحدث زيادة لها لا تكاد تذكر بزيادة درجة الحرارة في حين ان قيم الليوسين والالنين متقاربة فيما بينها عدا قيمة شادة عند 35°C م التي قد تعتبر خطأ تجريبي فضلا انها ثابتة بتغير درجة الحرارة كما ان قيم اقصى سعة امتزاز كانت متقاربة بين الحامضين الاخرين المذكورين توا والتي كانت بقيم ضعف القيم العائدة لحامض الكلايسين ان وجود مجموعة حامضية وامينية في الجزيئة تعمل كمستقبلات او مانحات للبروتون وذات نظام متعادل للشحنة الكهربائية وبما ان الامتزاز يتأثر بتغير الدالة الحامضية وخصوصا لهذا النوع من الجزيئات فقد أنجزت عند الدالة الحامضية الطبيعية لكل حامض، ان المجموعة الاكيليية على ذرة الكربون المجاورة للمجموعتين تؤثر في الخصائص الفزيائية. لقد بينت دراسة سابقة [19] [20] انه في المحاليل الساخنة يعمل

ثاني أكسيد المنغنيز كعامل مؤكسد يؤكسد المجموعة الامينية الى الدهايد ونعتقد انه ضمن المدى المستخدم لدرجة الحرارة لا يمكن حدوث ذلك والملاحظة الأخرى ان قيم (α) تقل بوجود مجموعة الكيلية معوضه على ذرة الكاربون المجاورة لكل من الطرف الحامضي والاميني.

3- ان قيم (α) لحامض الليوسين والالنين ايضا ثابتة عند تغير درجات الحرارة وعند ملاحظة قيم (β) في الجدول (2) يحصل لها انخفاض تدريجي واضح بزيادة درجة الحرارة بالنسبة لحامض الكلايسين والليوسين وبقيم أكبر بالمقارنة مع حامض الالنين التي تكون ثابتة بدرجتني (25-30) °م وتزداد عند درجة (35-40) °م ثم تنخفض عند (45) °م وفي هذا المجال يمكن القول ان الحوامض الامينية قيد الدراسة تختلف فيما بينها فقط بوجود مجموعة الكيلية واحدة او اثنتين او غير موجودة كما هو الحال في حامض الكلايسين الذي لا يحتوي على مجموعة الكيلية اذ كانت فيها سرعة مغادرة الجزيئات من السطح الى المحلول ذات قيمه اكبر ثم يليه الليوسين الحاوي على مجموعتي الكيل اذ ان قيم (β) تكون اقل بكثير من الكلايسين في حين وجود مجموعة الكيلية واحده كما في الالنين جعلت قيمة (β) قليلة جدا بالمقارنة مع الحامضين المذكورين انفا ومن خلال هذه النتائج يبدو لنا وجود تأثير واضح لمجموعة الاكيل على (β). ان زيادة الوزن الجزيئي للحامض تؤدي الى زيادة في قيم (α) وانخفاض في قيم (β) ان جزيئة الحامض الاميني تختلف عن الحوامض العضوية الثنائية الكربوكسيل لاحتواء الجزيئة على طرف حامضي واخر قاعدي ($N^+H_3-CH_2-$ COO⁻)[21]، ان القيم العملية (q_i) تتطابق مع القيمة النظرية.

ج- تطبيق نموذج اليوفيج الحركي على الحوامض الحاوية على مجموعة هيدروكسي في الموقع الفا:

عند تدقيق النتائج في الجدول (3):

1- نلاحظ ان هذه الحوامض تختلف عن الحوامض الثنائية الكربوكسيل والامينية من ناحية ان قيم (α) اعلى من قيم (β) كما ان قيم (α) تزداد بزيادة درجة الحرارة وذلك يعني زيادة السرعة الابتدائية للامتزاز بزيادة درجة الحرارة ان قيم ثابت الابتزاز (β) قليلة جدا ويحصل لها زيادات قليلة جدا بزيادة درجة الحرارة، ان قيم (α) تزداد بزيادة درجة الحرارة خصوصا عند (45) °م وهذه القيمة هي أكبر من قيمة (α) لحامض مانديليك والتي أيضا تزداد بزيادة درجة الحرارة بينما في حامض بنزليك تبدأ بقيم قليلة وقل من الحامضين مانديليك وكلايكوليك الا انها تزداد من (30-40) °م لتبلغ قيمة اعلى من كلايكوليك ومانديليك ولأجل مناقشة النتائج تلك من ناحية تأثير وجود حلقة اوروماتيه او اكثر في جزيئة الحامض باعتبار ان جزيئة حامض كلايكوليك تمثل ابسط صيغة تركيبية لهذا النوع من

الحوامض كما ان وجود مجموعة الهيدروكسيل الكحولية الواهبة للإلكترونات تقلل حامضية الحوامض الكربوكسيلية وتقلل استقراره الايون السالب اما الحلقة الاوروماتية فتعمل كمجموعة ساحبة للإلكترونات تساعد على استقراره الايون السالب لمجموعة الكربوكسيل وفي بعض الحالات قد تعمل الحلقة الاوروماتية كمجموعة دافعة للإلكترونات وتمتلك هذه الحوامض خاصية الكحولات والحوامض [17] ومجموعة الهيدروكسيل ذات ساليه كهربائية قوية تسبب جذب الالكترونات من هيدروجين مجموعة الكربوكسيل وعند الاخذ بنظر الاعتبار مما تقدم من معلومات ان عدم وجود حلقة اوروماتية في الحامض تؤدي الى زيادة السرعة الابتدائية للامتزاز في حين وجود حلقتين اوروماتيتين كما في حامض بنزليك وبدرجة حرارة (30-40) °م يمكن الحصول على سرعة امتزاز اكبر من حامضي كلايكوليك ومانديليك ان زيادة الوزن الجزيئي لهذه الحوامض وفي الدرجات الحرارية الواطئة تؤدي الى انخفاض السرعة الابتدائية للامتزاز وبالمقارنة بين الحوامض الثلاثة والخذ بنظر الاعتبار تأثير قوة الدفع او السحب الالكتروني وباعتبار انتقال أنيونات الحوامض المتئينة الصغيرة اسرع من أنيونات الحوامض المتأينة الكبيرة وكما هو واضح من النتائج وعند إعطاء طاقة إضافية للحامض ستساعد في زيادة سرعة انتقاله الى السطح وهذا واضح لحامض بنزليك من (30-40) °م باعتباره الأكبر حجما والأكثر وزنا جزيئيا ان وجود الحلقة الاوروماتية تجعل ارتباط هذه الحوامض مع ثاني أكسيد المنغنيز اكبر ومغادرتها اقل كثيرا بالمقارنة مع حامض كلايكوليك. [18]

2- بالنسبة لقيم (β) فهي اقل بكثير من قيم (α) أي ان سرعة الابتزاز اقل بكثير من سرعة الامتزاز وهذا عكس ما شاهدناه في الحوامض الثنائية الكربوكسيل والامينية التي كانت فيها قيم (β) اكبر بكثير من قيم (α) وكما اكدنا سابقا ان الصيغة التركيبية للحامض تلعب دورا مهما في دراسة عملية الامتزاز والابتزاز والملاحظة الأخرى الجديرة بالاهتمام ان قيم (β) لحامض كلايكوليك تزداد بزيادة درجة الحرارة بينما في حامض مندليك وبينزليك تقل بزيادة درجة الحرارة ونعتقد هنا ان زيادة مغادرة انيونات او جزيئات حامض كلايكوليك من السطح الى المحلول هي بسبب تأثير السحب او الدفع الالكتروني وليس بسبب الإعاقة الفراغية التي تسببها الحلقة الاوروماتية أي بمعنى اخر ان وجودها يكون إيجابيا على عملية الامتزاز وسليبا على عملية الابتزاز وكما ناقشنا ذلك في الفقرة (1) ، والاستنتاج العام الذي يمكن الوصول اليه حول كافة أنواع الحوامض المدروسة هو عندما تكون المجموعة المعوضه في الحامض ذات حجم كبير فأنها تقلل من السرعة الابتدائية للامتزاز اما المجاميع الصغيرة مثل (الأمين ، الالكيل ، الهيدروكسيل) فأنها لا تؤثر بدرجة ملحوظة بينما قيمة

ثابت مغادرة الجزيئات للسطح تتخفض كثيرا بوجود الحلقة الاورماتية وتزداد بوجود المجاميع (الأمين، الالكيل ، الهيدروكسيل)

جدول (1): قيم ثوابت معادلة اليوفيج (α) و (β) للحوامض الثنائية الكربوكسيل بدرجات حرارية مختلفة عند ظروف امتزاز مثالية

Comp	Temp ^o C	α m.mole/g min	β g/m mole	R ²	qt max mg/gm	
					النظرية	العملية
Malonic	15	1.079	140	0.89	0.926	0.939
	25	1.069	186.9	0.90	0.935	0.937
	35	1.077	222.2	0.92	0.928	0.933
	45	2.504	105	0.95	0.918	0.924
	55	2.501	100	0.96	0.917	0.928
Maleic	15	1.620	147	0.90	0.617	0.619
	25	1.658	200	0.93	0.603	0.612
	35	1.618	250	0.92	0.618	0.626
	45	1.623	160	0.94	0.616	0.626
	55	1.592	101	0.95	0.628	0.627
Succinic	15	2.471	100	0.93	0.905	0.96
	25	1.10	104	0.90	0.909	0.96
	35	1.09	100	0.92	0.910	0.96
	45	1.103	66.66	0.90	0.906	0.96
	55	1.100	66.66	0.96	0.909	0.97
Phthalic	15	1.412	232	0.96	0.708	0.710
	25	1.426	240	0.95	0.701	0.712
	35	1.420	400	0.96	0.704	0.707
	45	1.426	290	0.96	0.701	0.709
	55	1.424	260	0.96	0.702	0.710

جدول (2): قيم ثوابت معادلة اليوفيج (α) و (β) للحوامض الامينية بدرجات حرارية مختلفة عند ظروف امتزاز مثالية

Comp	Temp ^o C	α m.mole/g min	β g/m mole	R ²	qt max mg/gm	
					النظرية	العملية
Glycine	25	1.2931	3003	0.90	0.257	0.249
	30	1.2938	3205	0.95	0.257	0.249
	35	1.2956	1751	0.97	0.259	0.2469
	40	1.285	1333	0.92	0.2511	0.2487
	45	1.300	1000	0.90	0.263	0.249
Leucine	25	1.653	466	0.98	0.503	0.499
	30	1.654	400	0.96	0.503	0.499
	35	1.733	375	0.98	0.505	0.499
	40	1.6549	363	0.97	0.5038	0.4992
	45	1.6511	314	0.96	0.5015	0.4992
Alanine	25	1.653	100	0.96	0.5026	0.494
	30	1.6561	100	0.95	0.5045	0.494
	35	1.6507	138	0.93	0.5012	0.494
	40	1.650	431	0.97	0.5008	0.498
	45	1.6566	116.6	0.96	0.5048	0.495

جدول (3): قيم ثوابت معادلة اليوفيج للحوامض الحاوية على مجموعة هيدروكسي في موقع (α) بدرجات حرارية مختلفة عند ظروف امتزاز مثالية

Comp	Temp ^o C	α m.mole/g min	β g/m mole	R ²
Glycolic	20	5.459	0.0533	0.95
	25	5.8346	0.0537	0.93
	30	5.8346	0.0647	0.91
	40	9.496	0.07866	0.91
Mandelic	20	1.142	0.1200	0.92
	25	1.409	0.09176	0.91
	30	1.413	0.06400	0.90
	40	5.1847	0.04303	0.95
Benzilic	20	1.0413	0.0700	0.93
	25	1.042	0.0600	0.96
	30	8.4383	0.0564	0.95
	40	9.4961	0.03384	0.96

2- حساب احتمالية الالتصاق للحوامض المتنوعة:

لقد حسبت قيمة (S^* و Ea) للحوامض قيد الدراسة من خلال رسم العلاقة البيانية بين $\ln(1 - \theta)$ ضد $\frac{1}{T}$ إذ تمثل مقدار التغطية بدرجات حرارة مختلفة ضد $\frac{1}{T}$ من معادلة ارهينوس المطورة [8]:

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

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

وان قيمة المقطع تمثل ($\ln S^*$) ومقدار الانحدار يمثل ($\frac{Ea}{R}$) إذ نحصل على Ea الظاهرية. فاذا كانت قيمة ($S^* < 1$) لا يحدث التصاق اما $S^* = 0$ هذا يعني امتزاز ما لانهاية على السطح وميكانيكية الامتزاز الكيميائي هي السائدة، $S^* = 1$ تمثل مزيج من ميكانيكية الامتزاز الفيزيائي والكيميائي اما $0 < S^* < 1$ فهو التصاق مفضل لامتزاز المادة الممتزة على المادة المازة وميكانيكية الامتزاز الفيزيائي هي السائدة والنتائج في الجدول (4) تظهر حساب (S^* و Ea) للحوامض الثنائية الكربوكسيل بتراكيز مختلفة وتظهر النتائج :

أ- ان قيم S^* للحوامض ثنائية الكربوكسيل اقل من واحد وأكبر من الصفر وهو الامتزاز المفضل وميكانيكية الامتزاز الفيزيائي هي السائدة.

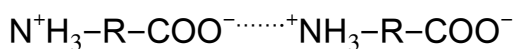
ب- ان زيادة تركيز المحلول تؤدي الى زيادة في قيمة S^* بصورة عامة وقد يكون السبب في ذلك هو ان زيادة التركيز يؤدي الى زيادة التداخلات الجزيئية وان زيادة تركيز المحلول بصورة عامة تؤدي الى زيادات متفاوتة في قيمة S^* وأحيانا بزيادة ثم النقصان ويعود ذلك الى نوع الحامض قيد الدراسة ولكن على اية حال نصل الى استنتاج من خلال الجدول (4) ان زيادة التركيز تؤدي بنظام الامتزاز الى زيادة الاقتراب من مزيج من الامتزاز الفيزيائي والكيميائي ويبقى هو المفضل لكونه لازال اقل من الواحد وأكثر من قيمة الصفر. لقد أوضحت دراسة [14] ان زيادة التركيز تؤدي الى حصول تداخلات جزيئية لهذا النوع من الحوامض تقلل من انتقال الايونات الى السطح فتقل كفاءة الامتزاز [22] وعند ادخال عامل تأثير الصيغة التركيبية على قيم S^* ففي حامض ماليك المشابه لحامض سكسينيك عدا ان الأول يحتوي على اصرة مزدوجة فأن قيم S^* له اكبر من الثاني عدا التركيزين الأخيرين تكون متقاربة نوعا ما أي ان تأثير الاصرة المزدوجة محدودة ولكن اقتراب S^* لحامض ماليك من الواحد قد تشير الى حصول امتزاز كيميائي لهذا الحامض على سطح MnO_2 بعملية تسمى الاستره وكما وضحت دراسات [23][24][25] ونفس الشيء يحدث لحامض سكسينيك ولكن بنسبة اقل.

ج- اقل قيمة ل S^* للحامض فتاليك الاروماتي وهو يميل الى الامتزاز الفيزيائي بدرجة كبيرة في حين الحوامض الاليفاتية تميل الى سيادة الامتزاز الفيزيائي والكيميائي لاقترب قيمة S^* من قيمة الواحد.

د- ان طاقة التنشيط كانت ذات قيم قليلة وهذا يشير الى ان المحلول الحامضي يفضل الدرجات الحرارية الواطئة في عملية الامتزاز وقيمة الطاقة المطلوبة قليلة وقد لا يحتاجها نظام الامتزاز كما يظهر من النتائج لحامض سكسينسك وفتاليك عند التراكيز المخففة. ان انخفاض قيم E_a يعطي توضيح مفاده ان عملية الامتزاز هي عملية انتشار مسيطر عليها وقد تكون عملية الامتزاز باعثة للحرارة في طبيعتها [8] وهذا الاستنتاج وكما وضحنا سابقا E_a لا تمثل طاقة التنشيط الاعتيادية بل الظاهرية التي يمكن ان تكون سالبة او موجبة حسب نظام الامتزاز وكما وضحته دراسة سابقه [8] حيث يمكن الاستفادة من إشارة وقيمة E_a وهي بالأساس مصممة لهذا الغرض وكأنها تمثل قيمة ΔH من حيث إعطاء وصف عن عملية الامتزاز باعثة او ماصة للحرارة من خلال الإشارة التي تحملها فضلا عن القيمة والاستفادة الأخرى من الدراسة المذكورة أيضا هو التلقائية او الغير تلقائية في عملية الامتزاز.

اما حساب قيم S^* و E_a للحوامض الامينية والمدونة في الجدول (5) فأنها تشير:

أ- ان قيم S^* للحوامض الامينية قليلة جدا واقل من الحوامض الثنائية الكربوكسيل والحاوية على مجموعة هيدروكسي في الموقع (α) وتقترب من قيمة الصفر وهذا يشير الى حدوث امتزاز بدرجة عالية ومستمرة ولكن ميكانيكية الامتزاز الفيزيائي هي السائدة ان زيادة تركيز محلول الامتزاز تؤدي الى انخفاض في قيمة S^* واقتربها من الصفر حصول امتزاز ما لانهائي على السطح وزيادة التحول الى ميكانيكية الامتزاز الكيميائي وفي هذا النوع من المركبات يمكن ان تزداد فيها عملية التجاذب الكهروستاتيكي لانها تكون بشكل دايبول (ايون زويتزر) وتزداد التداخلات الجزيئية [14] وفرصة الارتباط مع السطح جدا كبيرة [23]



ب- ان طاقة التنشيط الظاهرية عالية وهي أكبر من قيم الحوامض الثنائية الكربوكسيل وحوامض (α -هيدروكسي) اي ان عملية الالتصاق على السطح ستحتاج فيها ايونات الحامض الاميني الى طاقة ونعتقد ان هذه الحاجة لامتلاك الطاقة الكافية هو سببها التداخلات الجزيئية بين جزيئات الحامض الاميني التي تزداد في التراكيز العالية وكما في الشكل فقرة (أ) وان عملية الامتزاز ليست باعثة للحرارة في طبيعتها، وبالاعتماد على قيم طاقة التنشيط الظاهرية في هذه الدراسة وأخرى سابقة [8] [22] على انها تعطي توضيح وكأنها تمثل متغير ثيرموداينميكي من حيث ان عملية الامتزاز

ماصة او باعثة للحرارة فضلا عن التلقائية وغير التلقائية وهذا هو المهم في هذه الدراسة التي استخدمت E_a الظاهرية لتوضيح الحالة الثرموديناميكية لعملية الامتزاز و S^* .
لقد اظهرت النتائج في الجدول (6) للحوامض الحاوية على مجموعة هيدروكسي في الموقع α الاستنتاجات الاتية:

أ- ان قيم S^* تقترب من القيمة (1) واعلى من الصفر وهذا يدل على ان عملية الامتزاز خليط من الامتزاز الفيزيائي والكيميائي وهذه القيم اعلى بكثير من الحوامض السابقة.
ب- ان قيم طاقة التنشيط لعملية الامتزاز اقل من الحوامض الامينية وأكثر من الحوامض الثنائية الكربوكسيل وان محلول الامتزاز يحتاج الى طاقة قليلة وهي المفضلة لعملية الامتزاز وان عملية الامتزاز ليست باعثة للحرارة في طبيعتها وإذا اخذنا بنظر الاعتبار تأثير التركيز على قيم طاقة التنشيط وبالرجوع الى الجدول (6) نلاحظ زيادة في طاقة التنشيط لحامض كلايكوليك مع زيادة التركيز ثم تنخفض في التركيز الأخير بينما في مندليك تقل ثم تزداد ثم تقل اما بالنسبة لحامض بنزيليك تبقى ثابتة ثم تزداد ثم تقل وعلى اية حال لا يوجد ترتيب منتظم لهذه القيم او علاقة كبيرة بين طاقة التنشيط وزيادة التركيز حيث كان فرق الطاقة ليس بالكثير والاستنتاج العام هو ان نظام الامتزاز وكما وضحنا سابقا لا يحتاج الى طاقة كبيرة ان قيم E_a الظاهرية موجبة مما يشير الى عدم التلقائية في عملية الامتزاز وان الطاقة المطلوبة لإنجاز تلك العمليات قليلة لم تتجاوز $20(J/mole)$ وهي لحامض كلايكوليك عند تركيز $(0.05)M$ ان زيادة تركيز المحلول الحامضي تؤدي الى زيادة طاقة التنشيط الظاهرية بسبب الخاصية التي تمتلكها هذه الجزيئات بالتكتل بتكوين أوامر هيدروجينية [14] بزيادة التركيز حيث تقترب الجزيئات من بعضها في المحلول اما قيمة S^* لأنها تقل بزيادة التركيز وقيم قليلة تعتمد على نوع الحامض اذ تبتعد عن مزيج الامتزاز الفيزيائي والكيميائي الى الامتزاز الفيزيائي [8] وهي بقيم اكبر من الحوامض الثنائية الكربوكسيل والامينية. لقد تم الحصول على معامل ارتباط جيد عند رسم العلاقة بين $\ln(1-\theta)$ ضد $\frac{1}{T}$ لكافة الحوامض والتي كانت محصورة بين $(R^2=0.90-0.98)$

تطبيق نموذج حركية الامتزاز لالوفيج والانتشار الدقائقى الضمني واحتمالية الامتزاز...

جدول (4): قيم (S^*) وطاقة التنشيط (E_a) بتركيز مختلفة للحوامض الثنائية الكربوكسيل بدرجة حرارة 25°م

Conc. (M)	Malonic acid		R^2	Maleic acid		R^2	Succinic acid		R^2	Phthalic acid		R^2
	S^*	E_a J.mol ⁻¹		S^*	E_a J.mol ⁻¹		S^*	E_a J.mol ⁻¹		S^*	E_a J.mol ⁻¹	
0.01	0.600	5.542	0.96	0.9900	3.325	0.94	0.8001	0.0	0.95	0.316	0.0	0.94
0.03	0.769	3.353	0.94	0.9801	0.6459	0.95	0.9212	0.7558	0.92	0.314	2.4942	0.96
0.05	0.812	1.385	0.95	0.8487	2.0785	0.90	0.8419	2.7713	0.96	0.860	2.0785	0.98
0.07	0.814	1.662	0.98	0.9464	0.4618	0.90	0.9436	0.6235	0.95	0.321	1.9186	0.97
0.0944	0.826	4.157	0.99	0.8922	1.279	0.93	0.9398	1.0392	0.93	0.879	2.4912	0.95

جدول (5): قيم (S^*) وطاقة التنشيط (E_a) بتركيز مختلفة للحوامض الامينية بدرجة حرارة 25°م

Conc. (M)	Glycine		R^2	Leucine		R^2	Alanine		R^2
	S^*	E_a J.mol ⁻¹		S^*	E_a J.mol ⁻¹		S^*	E_a J.mol ⁻¹	
0.001	0.0473	19.18	0.95	0.0295	31.17	0.93	0.6020	11.877	0.94
0.005	0.01469	27.71	0.93	0.01227	10.39	0.92	0.0138	23.745	0.93
0.01	0.0223	3.61	0.98	0.01179	13.85	0.95	0.00597	33.25	0.90
0.05	0.00597	16.62	0.90	0.0132	6.92	0.93	0.00782	6.928	0.95
0.1	0.00442	45.34	0.92	0.01156	2.771	0.90	0.01099	13.856	0.94

جدول (6): قيم (S^*) وطاقة التنشيط (E_a) بتركيز مختلفة لحوامض α -هيدروكسي عند 25°م

Conc. (M)	Glycolic acid		R^2	Mandelic acid		R^2	Benzilic acid		R^2
	S^*	E_a J.mol ⁻¹		S^*	E_a J.mol ⁻¹		S^*	E_a J.mol ⁻¹	
0.01	0.9600	13.302	0.98	0.9048	15.5877	0.99	0.7941	10.3925	0.97
0.03	0.8020	13.856	0.97	0.4965	12.7907	0.98	0.6065	10.3925	0.98
0.05	0.8187	20.785	0.96	0.4723	18.4755	0.95	0.4493	14.6717	0.99
0.005	0.9510	9.593	0.98	0.9512	13.8566	0.99	0.8607	7.9180	0.99

3-دراسة الانتشار الدقائقى الضمني لحساب السرعة الابتدائية للانتشار k_i :

من المعروف ان نموذج الرتبة الثانية الكاذبة و نموذج حركية اليوفيج لم تستطعان الكشف عن ميكانيكية الانتشار خلال عملية الامتزاز [6] [9] [10] وعليه فقد طور نموذج من قبل العديد من الباحثين [26] لحساب السرعة الابتدائية للانتشار الدقائقى الضمني التي توصف على انها انتقال كتلي مسيطر عليه وان القيم العالية لـ (q_t) معناه ميكانيكية جيدة للامتزاز وان الخطوة المحددة لسرعة الامتزاز هي الانتشار الدقائقى الضمني إذ يحصل انتشار لأيونات الحامض من المحلول الى السطح المحيط الماز وهو انتشار خارجي وقد يحصل انتشار من دقائق السطح الى المواقع الداخلية

للسطح او الانتشار المسامي [26]. ان عملية الامتزاز في نظام سائل / صلب تتضمن انتشار دقائقي ضمني [6]. لقد تم حساب قيمة (Ki) للحوامض المتنوعة وعند الرجوع الى الجدول (7) إذ نتائج خاصة بالحوامض الثنائية الكربوكسيل عند درجات حرارة مختلفة.

جدول (7): قيم ثابت سرعة الانتشار الدقائقي الضمني (Ki) للحوامض الثنائية الكربوكسيل بدرجات حرارية مختلفة

اسم الحامض	ثابت سرعة الانتشار الدقائقي الضمني (Ki) mg/gm min ^{1/2}									
	15 °C	R ²	25 °C	R ²	35°C	R ²	45 °C	R ²	55 °C	R ²
Malonic	0.00938	0.92	0.01	0.93	0.002702	0.94	0.00794	0.95	0.00277	0.96
Maleic	0.00533	0.95	0.003973	0.96	0.01	0.88	0.00425	0.89	0.00266	0.96
Succinic	0.00857	0.92	0.01282	0.96	0.01282	0.91	0.0080	0.92	0.0040	0.95
Phthalic	0.00170	0.93	0.00125	0.95	0.00175	0.98	0.00391	0.97	0.00138	0.95

نستنتج من الجدول (7) إن أفضل قيمة لـ (Ki) لحمض مالونيك عند 25° م و 15° م وان زيادة درجة الحرارة عن 25° م يؤدي نقصان في ثابت سرعة الانتشار ونفس القيمة لحمض ماليك عند 35° م ولحامض سكسينيك عند 25° م و 35° م (نفس القيمة) إما لحمض فثاليك فكانت أعلى قيمة لـ (ki) عند 45° م والملاحظة العامة على هذه الحوامض هو انخفاض قيمة (ki) بزيادة درجة الحرارة وهذه القيمة تؤكد استنتاجات سابقة إذ ان عملية الامتزاز مفضلة عند الدرجات الحرارية المنخفضة في عملية ازالة الملوثات كما ان قيم (ki) للحوامض الاليفاتية اكبر من (ki) لحمض فثاليك الاروماتي. ولأجل توضيح سبب انخفاض او زيادة ثابت سرعة الانتشار للحوامض قيد الدراسة، ان زيادة درجة الحرارة تتضمن نواحي إيجابية وسلبية ولو طبقنا هذا الكلام نرى انها أعطت نتائج سلبية على ثابت سرعة الانتشار ولكافة الحوامض عند 55° م على الرغم من اختلاف الصيغة التركيبية، ونتوصل الى استنتاج مفاده ان زيادة درجة الحرارة لا تؤدي الى انتشار سريع في الايونات الموجبة والسالبة للحامض من المحلول الى جسيمات MnO₂ بل على العكس انتشارها بالاتجاه المعاكس وهذه النتائج تؤكد على ما اكدناه سابقا على افضلية الدرجات الحرارية الواطئة في عملية الامتزاز، ولو ادخلنا تأثير الصيغة التركيبية والتداخلات الجزيئية وثلاث درجات حرارية بدائية عند 15° م ووسطية 35° م وأخيرة 55° م نرى ان حامض فثاليك كان الأقل انتشارا عند 15° م وحامض سكسينيك الحاوي على اصرة مزدوجة كان افضل من فثاليك وماليك الحاوي على اصرة منفردة في حين كان حامض مالونيك هو الأفضل انتشارا اما عند 35° م وبسبب وجود الحلقة الاروماتية في حامض فثاليك فهو ثابتا في سرعة انتشاره على الرغم من الفرق في درجة الحرارة بمقدار 20° م وكان انتشار حامض ماليك هو الأفضل بينما عند 55° م يبدو واضحا انخفاض الانتشار لجميع

الحوامض، ان ارتفاع درجة الحرارة عمل على انتشار للأيونات من السطح الى المحلول وفي كل الأحوال يجب ان يكون هناك كمية صغيرة من الطاقة المطلوبة تستخدم لتحفيز عملية الانتشار بغض النظر اذا كانت هذه العملية باعثة او ماصة للحرارة وتطبيق هذا النموذج [6] [26] لابد ان نضع بنظر الاعتبار حصول انتقال للأيونات من الحدود الخارجية للمحلول الى السطح الخارجي لجسيمات MnO_2 وهذا يسمى انتقال غشائي، ان الانتشار الدقائقى الضمني يتضمن انتقال الايونات الممتزة من سطح المادة المازة الى المواقع الضمنية لجزيئات المادة المازة وحدث امتزاز على المواقع الفعالة للمادة المازة ومعدل السرعة الكلي للامتزاز سوف يحدد بوساطة الخطوة البطيئة والتي قد تمثل الانتشار الجزيئي الضمني داخل مسامات المادة المازة واذا كانت هذه هي الميكانيكية الوحيدة المؤثرة على معدل سرعة الانتشار فيجب ان تعطي العلاقة المرسومة خطا مستقيما يمر بنقطة الأصل وفي حالة وجود اكثر من ميكانيكية مؤثرة فأنا سنحصل على مقطع (C) من الرسم البياني وله قيمة ويتكون اكثر من خط مستقيم وبقيم (C) مختلفة التي تعطي دليلا على سمك الطبقة الخارجية لحدود المحلول اذ ان القيمة العالية لـ (C) تشير الى تأثير اكبر لهذه الطبقة والملاحظ ان جميع الخطوط المستقيمة التي تم الحصول عليها لا تمر بنقطة الأصل وقيمة (C) لحامض مالونيك كانت اعلى قيمة لها (0.965×10^{-3}) عند 15° م و اقل قيمة لها عند 45° م مساوية لـ (0.915×10^{-3}) وهي اقل القيم بالنسبة للحوامض الأخرى حيث ماليك عند 15° م (0.6401) و (0.628) عند 55° م اما حامض سكسينيك كانت (0.900) عند 25° م و اعلى قيمة عند 55° م (0.934) وأخيرا حامض فتاليك اقل قيمة عند 25° م (0.702) و اعلى قيمة عند 45° م (0.707) من خلال المعلومات المذكورة انفا نلاحظ ان جميع الخطوط لا تمر بنقطة الأصل وهذا يعني وجود عدة ميكانيكيات مؤثرة في عملية الانتشار وان سمك الطبقة الخارجية لحدود تلك المحاليل كانت الأكبر لحامض سكسينيك و اقلها لحامض مالونيك وتم الحصول على قيم جيدة لمعامل ارتباط مثبتة في الجدول (7) اما للحوامض الامينية ومن الجدول (8) فقد كانت قيم (Ki) قليلة بالمقارنة مع الحوامض الثنائية الكربوكسيل وهذا يشير الى انخفاض سرعة انتشارها [26] على دقائق MnO_2 بالمقارنة مع الحوامض السابقة ونفس هذا الاستنتاج تم الحصول عليه عند دراسة قيم $(\alpha$ و $\beta)$ للحوامض الامينية وكما ذكرنا سابقا قد يكون للطبيعة التركيبية للحامض الاميني تأثير على ذلك وللتداخلات الجزيئية من خلال قطبي الجزيئة السالب والموجب يؤدي الى تكثف الجزيئات وصعوبة انتشارها [14].

جدول (8): قيم ثابت سرعة الانتشار الدقائق الضمني للحوامض الامينية بدرجات حرارية مختلفة

اسم الحامض	ثابت سرعة الانتشار الدقائق الضمني (Ki) mg /gm min ^{1/2}									
	25 °C	R ²	30 °C	R ²	35 °C	R ²	40 °C	R ²	45 °C	R ²
Glycine	0.0000923	0.99	0.00080	0.98	0.000333	0.97	0.0005263	0.99	0.00040	0.98
Leucine	0.000645	0.98	0.000634	0.92	0.0008928	0.96	0.000625	0.91	0.000620	0.96
Alanine	0.0030	0.93	0.002702	0.95	0.00255	0.96	0.000769	0.98	0.0019	0.96

ان حامض الكلايسين الغير معوض كانت له اعلى سرعة انتشار عند 30° م ولا تكاد تذكر عند 25° م وأكثر من 35° بفروق قليلة وبالمقارنة مع حامض الليوسين الحاوي على مجموعتي الكيل معوضه كانت أفضلها عند 35° م والالنين الحاوي على مجموعة الكيلية واحدة أعطت أفضل سرعة انتشار عند 25° م وبصورة عامة ان الدرجات الحرارية الواطئة مفضلة في عملية الانتشار، وبالنسبة للحوامض الامينية أيضا لم نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل بل عدة خطوط مستقيمة بمقاطع مختلفة (C) وقيم قليلة ومتقاربة عند درجات حرارية مختلفة وقيم اقل بالمقارنة مع الحوامض الثنائية الكربوكسيل مما يشير الى انخفاض سمك الطبقة لهذه الحوامض وبالتالي تأثيرها اقل وقيم معامل ارتباط جيدة مثبتة في الجدول (8) اما بالنسبة للحوامض الحاوية على مجموعة هيدروكسي في موقع (α) ان عملية الانتشار في حامض كلايكولك مفضلة عند الدرجات الحرارية الواطئة وتخفض بزيادة درجة الحرارة وافضل قيمة عند 20° م. بينما على العكس من ذلك وجود حلقة اروماتية في المركب بدل مجموعة (CH₃) تؤدي الى انخفاض في سرعة الانتشار وهذا يعني حاجة عملية الامتزاز الى طاقة حرارية إذ تزداد سرعة الانتشار بزيادة درجة الحرارة ونفس الحالة في حامض بنزيليك (حلقتين اروماتية) والملاحظ ايضا ان ثابت سرعة الانتشار لهذا الحامض اعلى من حامض مندليك، وبالنسبة لهذه الحوامض فأنها تميزت عن الحوامض السابقة بالأمر الآتي :

أ- كانت قيم المقطع (C) للخطوط المستقيمة كبيرة لحامض بنزيليك التي تراوحت (58-68) ولحامض مندليك (56-62) عدا عند درجة 40° م تم الحصول على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل أي قيمة (C) صفر حيث يكون معدل السرعة الكلي للامتزاز محدد بالخطوة البطيئة والتي تمثل الانتشار الدقائق الضمني وهي الميكانيكية الوحيدة المؤثرة لحامض مندليك واقل القيم كانت لحامض كلايكوليك (11-62) وبمعامل ارتباط جيد كما في الجدول (9).

جدول (9): قيم ثابت سرعة الانتشار الدقائقى الضمنى (Ki) لحوامض α -هيدروكسي بدرجات حرارية مختلفة

اسم الحامض	ثابت سرعة الانتشار الدقائقى الضمنى (Ki) mg/gm min ^{1/2}							
	20 °C	R ²	25 °C	R ²	30°C	R ²	40 °C	R ²
Glycolic	8.571	0.96	7.692	0.92	4.411	0.90	4.838	0.98
Mandelic	5.2631	0.98	6.9767	0.91	11.11	0.96	15.0	0.95
Benzilic	7.5	0.97	8.0	0.95	11.53	0.94	13.63	0.95

ب-وعند مقارنة انواع الحوامض الثلاثة السابقة في سرعة انتشارها على سطح MnO₂ كانت اقل سرعة انتشار للحوامض الامينية ثم الحوامض الثنائية الكربوكسيل ثم الحوامض الحاوية على مجموعة OH في الموقع (α) وهي حوامض اليفاتية تحتوي على معوضات حلقة اروماتية ولجل الوصول الى مقارنة في سرعة انتشار هذه الحوامض الاليفاتية مع الحوامض كربوكسيلية احادية اروماتية فقد تم اختيار حامض البنزويك وبعض معوضاته لهذا الغرض وعند 25° م والنتائج مدونة في الجدول (10).

جدول (10): قيم ثابت سرعة الانتشار الدقائقى الضمنى لحامض البنزويك وبعض معوضاته عند درجة حرارة 25° م

اسم الحامض	Ki (mg/gm min ^{1/2})	R ²
Benzoic Acid	0.005	0.90
o-Hydroxy Benzoic Acid	0.00002	0.91
p-Amino Benzoic Acid	0.006	0.98
5-Amino Benzoic Acid	0.0457	0.90

تظهر النتائج في الجدول (10) ان سرعة انتشار معوض o-hydroxy Benzoic acid كانت جدا قليلة واقل من كافة الحوامض الاليفاتية والاروماتية وهي نقطة جديرة بالاهتمام. وهو ان هذا المعوض وحسب الادبيات [26] بعد تأين الحامض واعطاء ايون H⁺ تتكون اصرة هيدروجينية ضمنية بين مجموعة الكربوكسيل الحامضية ومجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو بشكل حلقة كليتيية سداسية وان استقرارية الجزيئة في هذه الحالة اكثر من استقراريتها بالريزونانس وبذلك تكون هذه الحلقة الاضافية عامل اعاقه حجمية Steric effect وقد يكون هو السبب الرئيسى في انخفاض سرعة الانتشار على سطح MnO₂ وبصورة عامة كانت سرعة الانتشار للمعوضات الاخرى اكبر من الحامض السابق ولكن وجود مجموعة (NH₂) في الحامض ادت الى زيادة سرعة انتشارها بالمقارنة مع الحامض الغير معوض وكانت لحامض (5-Amino Benzoic acid) لبعدها عن مجموعة (COOH) ذات سرعة انتشار عالية اكبر بكثير من معوض (4-Amino Benzoic acid). لقد تم الحصول على معامل ارتباط قليل لهذه الدراسة للحوامض الكاربوكسيلية، لقد تم الحصول على عدة

خطوط مستقيمة لمقطع قليل وأكثر قيمة كانت لحامض البنزويك (0.02) وبوجود الهيدروكسيل في الموقع اورثو أدت الى إعطاء قيمة قليلة للمقطع (5×10^{-5}) وفي حامض البنزويك المعوض بمجموعة امين بالموقع بارا كانت (0.005) والمجموعة الامينية الأخرى في الموقع 5 لحامض البنزويك كانت القيمة (0.0165)، نلاحظ ان قيم المقطع لحامض البنزويك ومعوضاته باعتبارها حوامض عضوية اورماتية وبالمقارنة مع الحوامض المدروسة سابقا وبصورة عامة ذات قيم قليلة وعدم مرور الخطوط المستقيمة في الرسم البياني بنقطة الاصل يشير الى وجود عدة ميكانيكيات للانتشار وان سمك طبقة الانتشار قليلة جدا، ان وجود مجموعة الأمين في الموقع بارا أعطت قيمة مقطع اقل من نفس المعوض في الموقع 5 لحامض البنزويك والأخير الغير معوض هو اكبر من كليهما.

4-تطبيق ايزوثيرم يمكن على النتائج العملية لامتماز الحوامض المتنوعة: طبقت النتائج العملية لامتماز الحوامض الثنائية الكربوكسيل عند درجات حرارية مختلفة على ايزوثيرم ويمكن وتم الحصول على قيم لكل من (K_T, B_T) مدرجة في الجدول (11) و يتبين من خلالها الاتي :

أ- ان طاقة تآصر التوازن K_T يحصل لها تغيرا طفيفا جدا بزيادة درجة الحرارة لحامض مالونيك وماليك وانخفاضها عند (45 و 55) ° م لحامض ماليك وكانت قيمة طاقة التآصر اكبر من الواحد ونفس الحالة لحامض فثاليك والزيادة الطفيفة تشير الى زيادة قليلة جدا للسطح الصلب على الامتماز لكل وحدة طاقة- اصرة وبالرغم من زيادة درجة الحرارة كانت قيمة طاقة التآصر وحسب ايزوثيرم ويمكن ان قيمة حرارة الامتماز تتناقص خطيا مع زيادة تغطية جزيئات المادة الممتزة للسطح الصلب الذي يتسبب بزيادة التنافس بين الجزيئات للارتباط بالمواقع المتبقية فيزداد بذلك التنافر بين الجزيئات الممتزة وغير الممتزة وبذلك يضعف الارتباط بين الجزيئات الممتزة مع السطح فتقل بذلك حرارة الامتماز [27][28] ولهذا كانت الزيادة طفيفة في قيم K_T ، اما قيم B_T التي تمثل سعة السطح الصلب للامتماز لكل وحدة طاقة- اصرة قد كانت متفاوتة بالزيادة او النقصان بزيادة درجة الحرارة حسب نوع الحامض وكانت قيم معامل الارتباط قليلة وهذا يقودنا الى ان ايزوثيرم يمكن قد ينطبق جزئيا على نظام الامتماز كما ان وجود الاصرة الهيدروجينية الضمنية في حامض مالونيك وعدم وجودها في حامض ماليك لها تأثير على نتائج K_T و B_T من حيث زيادتها مع زيادة درجة الحرارة للتغلب على الاصرة الهيدروجينية الضمنية وفي حامض فثاليك قيم K_T اكبر من حامض مالونيك الالفاتي بفروقات قليلة ان قيم B_T لحامض مالونيك تزداد بزيادة درجة الحرارة بقيم قليلة مما يشير الى عدم تأثيرها بدرجة كبيرة على سعة سطح الامتماز ونفس الحالة لحامض ماليك لحد 35 ° م ثم تتخضع

تطبيق نموذج حركية الامتزاز لالوفيج والانتشار الدائقي الضمني واحتمالية الامتزاز...

ولكنها في كل الأحوال هي اقل لمالونيك فقد تلعب الاصرة المزدوجة دورا في ذلك وتقل عن هذه القيم في سكسينيك وعندما يكون الحامض اوروماتي فالحالة نفسها موجودة في قيم B_T بل بقيم اقل هذه المقارنة توضح ان تأثير الصيغة التركيبية لا يلعب دورا مهما على قيم B_T وخصوصا بين حامضي ماليك وسكسينيك المتشابهين عدا وجود الاصرة الهيدروجينية المزدوجة وحتى حامض فتاليك ان القيم القليلة لمعامل الارتباط لهذه العلاقات يعطينا مؤشرا واضحا على احتمالية كبيرة بعدم انطباق النتائج العملية للامتزاز على ايزوثيرم تيمكن.

ب- قيم (K_T) لحامض سكسينيك اقل من الحوامض الاخرى وهذا يشير الى نقصان في طاقة تاصره مع سطح MnO_2 وتزداد طاقة التاصر بزيادة درجة الحرارة لحاجة نظام الامتزاز لذلك.

ج- زيادة سعة السطح الصلب على الامتزاز لحامض سكسينيك بزيادة درجة الحرارة لحد 35° م كما هو الحال في حامض ماليك ثم تتخفف بعد ذلك بشكل واضح مع زيادة درجة الحرارة.

د- في حامض فتاليك نلاحظ زيادة في قيم (K_T) وقيمها مقارنة للحوامض الاليفاتية وتزداد بزيادة درجة الحرارة وهذا يشير الى حاجة نظام الامتزاز الى درجات حرارة قليلة لحصول الامتزاز ولا يفضل الدرجات الحرارية العالية اما قيم (B_T) فأنها ايضا تزداد بزيادة درجة الحرارة ثم تتخفف عند 45° م و 55° م لتعطي قيمة متشابهة وهذه الحالة مشابهة لحامض ماليك.

جدول (11): قيم ثابتي تيمكن K_T و B_T للحوامض الثنائية الكربوكسيل بدرجات حرارية مختلفة

اسم الحامض	Temp °C	K_T mg/L	B_T	R^2
Malonic Acid	15	1.00010	0.00020	0.92
	25	1.00015	0.000275	0.89
	35	1.00017	0.000297	0.89
	45	1.000179	0.000356	0.89
	55	1.000205	0.00050	0.90
Maleic Acid	15	1.00059	0.000138	0.92
	25	1.00070	0.000160	0.90
	35	1.00093	0.000200	0.90
	45	1.00059	0.000069	0.89
	55	1.00012	0.000171	0.89
Succinic Acid	15	0.8352	0.000107	0.92
	25	0.8607	0.000150	0.89
	35	0.8824	0.00020	0.89
	45	0.9048	0.000197	0.90
	55	1.1051	0.000100	0.89
Phthalic Acid	15	0.9997	0.0000588	0.89
	25	1.00048	0.000133	0.92
	35	1.00057	0.000175	0.90
	45	1.00075	0.000100	0.92

	55	1.00070	0.000100	0.90
--	----	---------	----------	------

نلاحظ من الجدول (11) ان قيم معامل الارتباط كانت قليلة مما تشير احتمالية عدم انطباق ايزوثيرم
تيمكن على هذه الحوامض.

تطبيق ايزوثيرم تيمكن على الحوامض العضوية الحاوية على مجموعة هيدروكسي في الموقع (α):

تظهر النتائج المدونة في الجدول (12) ان قيم B_T و K_T لهذه الحوامض اكبر من قيمها
للحوامض الثنائية الكربوكسيل وعند التدقيق في النتائج نلاحظ ان زيادة درجة الحرارة عند تطبيق
ايزوثيرم تيمكن على حامض كلايكوليك تؤدي الى انخفاض منتظم في قيم K_T أي انخفاض في
طاقة التآصر وفي حامض منديليك الحاوي على حلقة اوروماتية واحده نلاحظ زيادة في طاقة التآصر
لحد 25° م ثم تتخفف بعد ذلك وعند مقارنته مع حامض بنزيليك فأن قيم K_T اقل من حامض
منديليك وتتنخفض تدريجيا بزيادة درجة الحرارة وهي اقل من قيم حامض كلايكوليك في حين ان
حامض كلايكوليك تقل فيه قيمة K_T بزيادة درجة الحرارة وبالمقارنة مع حامض بنزيليك فأن وجود
حلقتين اروماتيتين أدت الى انخفاض قيمة طاقة التآصر فعندما كانت قيم طاقة التآصر تقل بزيادة
درجة الحرارة لحامض كلايكوليك في نفس الوقت تزداد سعة السطح الصلب العائدة له وبصورة
منتظمة وهذا الانتظام لا نجده في حامض مانديليك وبينزيليك، ان وجود الحلقة الاورماتية تساعد
على استقرار الانيون السالب للمجموعة الكربوكسيلية وزيادة التآين الا انها أدت الى انخفاض في
طاقة التآصر لحامض بنزيليك وزياده في سعة السطح الصلب بينما في حامض مانديليك ذو حلقة
اورماتية واحده تزداد فيه طاقة التآصر وسعة السطح ولحد 30° م ان القيم المنخفضه لمعامل
الارتباط الخاصة بهذه الحوامض عدا القليل منها والنتائج المتفاوتة بالزيادة والنقصان تشير الى
احتمالية حصول انطباق جزئي لنتائج امتزاز هذه الحوامض مع ايزوثيرم تيمكن في الجدول (12).

جدول (12): B_T و K_T في ايزوثيرم تيمكن للحوامض كلايكولك ، مانديليك ، بنزيليك عند درجات حرارة مختلفة

اسم الحامض	Temp °C	K_T mg/L	B_T	R^2
Glycolic Acid	20	1.0068	0.0025	0.90
	25	1.0065	0.0031	0.89
	30	1.0044	0.00372	0.88
	40	1.0035	0.00496	0.89
Mandelic	20	1.0058	0.0020	0.90
	25	1.00974	0.003571	0.90
	30	1.00883	0.003577	0.90
	40	1.0084	0.0030	0.91
Benzilic	20	1.00309	0.010	0.92
	25	1.00305	0.0107	0.94
	30	1.0025	0.0083	0.95
	40	1.0022	0.0080	0.93

تطبيق ايزوثيرم تيمكن على الحوامض الامينية:

يتبين من الجدول (13) أ- أن قيم K_T و B_T لهذه الحوامض أكبر من الحوامض الثنائية الكربوكسيل والحوامض الحاوية على مجموعة هيدروكسيل وبالشكل الآتي:

$K_T, B_T >$	$K_T, B_T >$	K_T, B_T
الحوامض الامينية	حوامض - الفا هيدروكسي	الحوامض الثنائية الكربوكسيل

ب- أما قيم K_T لحمض كلايسين تتخفف بزيادة درجة حرارة وهي أكبر من الحوامض الامينية الاخرى وهذا يدل على انخفاض في اقصى طاقة تاصر لحالة التوازن بسبب تزويد نظام الامتزاز بالطاقة الحرارية وحصل انخفاض ايضا لقيم (B_T) تبعا لذلك إذ ازدادت سعة السطح الصلب على امتزاز الحامض وكانت قيم معامل ارتباط قليلة وهذه إشارة الى عدم انطباق ايزوثيرم تيمكن على حامض الكلايسين.

ج- لقد لوحظ في حامض الليوسين ان قيم (K_T) بصورة عامة تزداد مع زيادة الحرارة وهي حالة معاكسة لحمض كلايسين ونفس الحالة حصلت لقيم (B_T) ولكن على نحو عام ان قيم K_T و B_T هي اقل من قيمها في الكلايسين وقد يكون السبب وجود مجموعتي الكيل في الليوسين وعدم وجودها في الكلايسين وله علاقة بطاقة التاصر وسعة السطح الصلب على الامتزاز، ان وجود مجموعة الكيلية في الحامض الاميني تكون مسؤولة عن الخواص الفيزيائية والكيميائية المميزة [29] ان الاصرة الهيدروجينية بين مجموعة الأمين المزال منها H^+ والسطح تعطي توضيح عن حالة الامتزاز [30] ان وجود سلسلة جانبية في الحامض تؤدي الى حصول ميل كبير للشحنة الجزئية الموجودة في نهاية الجزئية الحامضية لمهاجمة المواقع الفعالة على السطح الصلب [21] والنتائج في الجدول (13) تظهر بأن قيم K_T كانت أكبر وخصوصا عند 25-30° م لحمض الكلايسين بينما تزداد في الانلين والليوسين ثم تتخفف من (40-45)° م في الليوسين هذا الاختلاف هو بسبب الصيغة التركيبية حيث ان مجموعة الالكيل أحدثت انخفاضا بقيم K_T بمقارنتها مع الكلايسين اما قيم B_T يحصل انخفاض في قيمها بزيادة درجة الحرارة في حين وجود مجموعة الكيل واحدة (الانلين) تجعل قيم B_T عند 25° م اقل من الكلايسين وحتى الليوسين اقل والقيم الأخرى له اقل من الانلين وعلى اية حال فإن قيم معامل الارتباط قليلة فضلا عن الزيادة والنقصان بالقيم هذا يشير بوضوح الى احتمالية عدم انطباق هذا النوع من الايزوثيرم على النتائج العملية للامتزاز.

جدول (13): قيم K_T و B_T لتطبيق ايزوثيرم تيمكن على الحوامض الامينية بدرجات حرارية مختلفة

اسم الحامض	Temp °C	K_T mg/L	B_T	R^2
Glycine	25	1.9444	0.080	0.89
	30	2.0137	0.080	0.88
	35	1.7506	0.6133	0.85
	40	1.4637	0.400	0.82
	45	0.9559	0.1142	0.80
Leucine	25	1.1274	0.0240	0.89
	30	1.3364	0.050	0.87
	35	1.3771	0.050	0.85
	40	1.2586	0.040	0.83
	45	1.4652	0.075	0.80
Alanine	25	1.3771	0.064	0.89
	30	1.5527	0.080	0.86
	35	1.5872	0.0888	0.82
	40	1.3231	0.0800	0.80
	45	1.1996	0.0545	0.85

المصادر References

- 1- Chie, S. H., Clayton, W. R., V. 44, No.2, pp265-268, (1980).
- 2- Emad A. S. Al-Hyali, Khalil I. Al-Niemi, Safwan A. Al-Dubunee, Tikrit Journal of Pure Science, 17(2), (2012).
- 3- Y. S. Ho and G. McKoy, Adsorption Science and Technology, V.20, No.8, (2002).
- 4- J. Soil Sci. Plant Nutr., 11(2):109-122, (2011).
- 5- Xue Song, Zhi Zhong, Shong Rong Tao, Journal of Environmental management, 90, 721-729, (2009).
- 6- Hui Qiu. LnLv. Bing, Journal of Zhejiang Univ. Sci. A, 10(5): 716-724, (2009).
- 7- S. M. Yakout, E. Elsherif, Applied Science Innovations Pvt-Ltd, Indian, Carbon - Sci. Tech. 1, 144-153(2010).
- 8- Michael Horsfall Jur*¹. Ayebaemi I I. Spiff², Electronic Journal of Biotechnology, V. 8, No. 2, pp.162-169, (2005).
- 9- AbdelWahab. O, Egypton J. Aqu. Res., 33, p.136, (2007).

- 10- Aiman Shndala, MSc Thesis, University of Mosul, 2012.
- 11- Weaver.R.M, and Hochella.M.F, Am. Miner, 88, (2003).
- 12- Knaebl.K.s, Absorbent selection, Adsorption Research, Inc, Dublin, Ohio, 43016 p.p 2-7, (2003).
- 13- Newton.I.D,Devaney.R.D, Encyclopedia of surface and colloidal science, (2004).
- 14- Pimental and Mecellean. G.c, The hydrogen Bond, Freeman. W.H, San Franciscow. P169-195, (1960).
- 15- Klans.F, Analytica chemica Acta, 465, 157-173, (2002).
- 16- Seunghum.k and Baoshan.x, Langmuir,23 (13), p7024-7031, (2007).
- 17- Melvin.J.J.R, (Organic chemistry) second edition, Oxford and IBH, Publishing Co, New Delhi, (1976).
- 18- Tamura.H, katayama. N, Furnichi.R, Environ.Sci. Technol, 30, (4). 1198-1204, (1996).
- 19- Colloids and surfaces, volume 39, issue2,311-396.(2007).
- 20- Brunauer.s. and Ennet.p.h,j.Amer.Chem.Soc.,66,309,(1939).
- 21- Janos.p.and Buctova.H., Water Res.,37.4938-4944,(2003).
- 22- خليل إبراهيم عبدالله النعيمي، مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة، العدد الثالث، مجلد السابع،(2015).
- 23- Karaman.M.E,Antelmi.D.A,Pashley.R.M,Colloids Surf. Aphysiochem. Eng.Asp.182-285,298,(2001).
- 24- Karaman.M.E,Pashley.R,Waite.T.D,Hotch.S.J,Bustamante.H,Colloids Surf,Aphysicochem-Enj.Asp,129-130,239,255,(1997).
- 25- From internet.http://www.ncbi-nlm-gov/pubmed/1936.0935[ATR-FTIR-Spectroscopy].

- 26- Igwe.G.C,Abia.A.A.,International Journal of Physical Science,V.2(5),pp.1190127,(2007).
- 27- خالد محمود داؤود، محمد نزار أبراهيم، ميكانيكية التفاعلات العضوية، دار الحكمة للطباعة والنشر، الموصل، (1990).
- 28- Alkan.M,Demirbas.O,Dogan.M.,Microprpus and Mesporous materials,101(3):388-396(2007).
- 29- Wood.N.G and Earnshaw.A,Chemistry of elements.Mc Graw-Hill,New York.p.p.296-304USA.(1986).
- 30- Abdelwahb.o,Egyption J.Aqu Res.,33,p136.(2007) .