

**قابلية سطح الصخور السيليسية العراقية في امتصاص البنزالديهيد وبعض مشتقاته**  
Using Iraqi Siliceous Rocks Surface In Adsorption of Benzaldehyde and Some Derivatives

احمد محمد علوان\* زينب نايف حسن\*\* سعد عزيز حسن\*

\* وزارة العلوم والتكنولوجيا

\*\* جامعة الكوفة / كلية التربية للبنات / قسم الكيمياء

\*\*\* جامعة كربلاء / كلية التربية / قسم الكيمياء

**الخلاصة :**

تضمن موضوع البحث دراسة امتصاص البنزالديهيد وبعض مشتقاته على سطح مسحوق الصخور السيليسية العراقية باستخدام طريقة طيفية، وكان ايزوثيرم الامتصاص من نوع S4,S3 (Giles) طبقاً لتصنيف (S4,S3) (Giles) والذي يتفق مع معادلة فرننلش لامتصاص في مدى التراكيز المستخدمة في الدراسة . وتشير الايزوثيرمات الى زيادة كمية الامتصاص بزيادة تركيز الامتصاص.

كما جرى دراسة تأثير وجود المجاميع المعوضة (الدافعة والساحبة للاليكترونات) وقد وجاد ان هناك انخفاض في سعة امتصاص المشتقات المعاوضة مقارنة بالبنزالديهيد حيث وجاد ان المجموعة الدافعة للاليكترونات تقلل من سعة الامتصاص مقارنة بالمجاميع الساحبة للاليكترونات، اذ ان الامتصاص يقل حسب الترتيب التالي:

Benzaldehyde > p- Nitro Benzaldehyde > p-Hydroxy o-Hydroxy Benzaldehyde  
Benzaldehyde >P- AminoBenzaldehyde  
وتناولت الدراسة ايضاً تأثير موقع مجموعة الهيدروكسيل المعاوضة على موقعي البارا والاورث على سعة امتصاص البنزالديهيد، وتبيّن تناقص كمية الامتصاص هذه الايزوثيرمات بحسب التسلسل التالي:-

O-Hydroxy Benzaldehyde > Benzaldehyde > p-Hydroxy Benzaldehyde  
واظهرت دراسة امتصاص البنزالديهيد على هذا السطح في ثلاثة درجات حرارية مختلفة اختلافاً في السلوك الامتصاصي لهذا المركب عند ارتفاع درجة الحرارة  $< 30^{\circ}\text{C}$  والذى يعزى الى اكسدة البنزالديهيد بواسطة سطح الصخور السيليسية وتحويله الى ايون البنزووات . وقد اهتمت الدراسة ايضاً بتأثير المقاس الحبيبي للسطح الماز وذلك من خلال دراسة ايزوثيرمات امتصاص البنزالديهيد باستخدام ثلاثة مقاسات حبيبية مختلفة لسطح مسحوق هذه الصخور واظهرت النتائج زيادة كمية الامتصاص بنقصان المقاس الحبيبي ، كما بينت نتائج الدراسة ان كمية امتصاص البارانايتوبنزالديهيد تتأثر بحمضية محلول اذ تزداد في ضوء الترتيب التالي:-  
 $\text{pH} \quad 11 > 2 > 7$

**Abstract:**

This study is concerned with the adsorption in solution of Benzaldehyde and some derivatives on Iraqi Siliceous rocks powder. In this work a U.V-Visible spectrophotometric technique has been obtained to study the adsorption isotherms; the isotherms are of type S3 and S4 according to Giles classification and are in a good correlation with Freundlich equation in the range of concentrations studied . The effect of introducing of electron withdrawing and electondonating groups which substituted in the aromatic ring on the adsorption process followed the sequence :

O-Hydroxy Benzaldehyde > Benzaldehyde > p-Nitro Benzaldehyde > p- Hydroxy Benzaldehyde > p-Amino Benzaldehyde. The effect of para and ortho hydroxy substituant on the adsorption extent of benzaldehyde was found to decrease in the following order:-

O-Hydroxy Benzaldehyde > Benzaldehyde > p-Hydroxy Benzaldehyde Adsorption of benzaldehyde was examined as a function of temperature(in the range 303-333K) . The extent of adsoption was found to increase with the increase in temperature(Endothermic process) , and which was attributed to the oxidation of benzaldehyde to benzoate ion .Adsorption isotherm of Benzaldehyde were performed by using three different particle sizes ,and it has been found that the adsorption capacity increase with the decrease in particle size. The study showed that the adsorption of p-Nitro Benzaldehyde at different pH media follow the sequence : pH 11 > 2 > 7

**المقدمة :**

يحتل الاهتمام بالبيئة حالياً مركزاً هاماً بسبب التغيرات الطارئة عليها نتيجة التلوث المتامى الصادر عن النشاط البشري والصناعي والزراعي، وبذلك صارت مشاكل البيئة، من تقييم ومتابعة ومعالجة من اهم الموضوعات على المستوى العالمي والاقليمي بحكم ارتباطها المباشر بالكائنات الحية جميعها بما فيها الانسان.

ويتمثل تلوث المياه السطحية (الأنهار والبحيرات والبحار) أخطر هذه المشاكل لاعتماد الحياة في كوكبنا على الماء، ومن الثابت ان التلوث الحاصل في هذا المصدر الحيوي ينعكس سلباً على جميع مظاهر الحياة مما يؤدي الى تدهور العمليات الحيوية. ويمثل النشاط التنموي أهم مصادر التلوث التي تصيب في المجرى المائي والهواء بالآلاف من الاطنان من الملوثات العضوية وغير العضوية . وتهتم معظم الوسائل بمعالجة المصبات الصناعية وتقليل ملوثاتها التي تصيب في المياه السطحية بطرائق الترکيد والترشيح والترسيب والتهوية والمعالجة البايولوجية<sup>(1)</sup> ، وتؤدي مثل هذه الطرائق الى الوصول الى مستوى منخفض من الملوثات وان كانت لا تخلص منها تماماً وتبقى نسب منخفضة منها يتم ازالتها باستخدام طرائق مقدمة والتي تستعمل حسب الحاجة اعتماداً على طبيعة الملوثات الموجودة في المياه، ومن هذه الطرائق هي الاكسدة الكيميائية<sup>(3-2)</sup> والاكسدة الضوئية<sup>(4)</sup> والتبادل الايوني<sup>(5)</sup> والتناضح العكسي<sup>(6)</sup> والامتزاز باستخدام مختلف السطوح الصالبة المسامية<sup>(8-7)</sup> ، ويهدف البحث الحالي الى دراسة قابلية مسحوق الصخور السيليسية العراقية على امتصاص البنزالديهاید وبعض مشتقاته حيث تمتاز هذه السطوح بكونها غير زجاجية وذات مسامية ومساحة سطحية عالية ولها كثافة واطئة ويتميز تركيبها الكيميائي بارتفاع محتوى اوكسيد السليكون<sup>(9)</sup> ، حيث درس هذا السطح حديثاً وأثبت مقدرة العالية على امتصاص بعض المركبات العضوية<sup>(11-10)</sup>.

**الجزء العملي:-**

استخدم في هذا البحث مطياف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية من نوع U.V-Visible Recording spectrophotometer /U.V-160,Shimadzu بجهاز رج مستمر(5B.4) وجسارة ميكانيكية نوع (Shaking Water bath BBIM) وكذلك طاحونة الكرات المعدنية نوع (Retseh Type BBIM) كما استعملت المواد الكيميائية من شركة (Hanover) England (Htrieb Type2-V3M1) و Hopkins & Willims (Hopkins) ولم تجرى لها عملية تنقية اضافية قبل استعمالها. جرى تكسير نماذج الصخور الى قطع صغيرة ثم غسلت عدة مرات بالماء المقطر ثم جففت بدرجة حرارة 150°C لمدة 24 ساعة ثم طحنت بعد ذلك بطاحونة الكرات المعدنية وثم فرز النماذج ذات المقاس الحبيبي الاقل من 125 مايكرون حضرت محليل المركبات المستعملة بأذابة (0.5gm) من كل مادة في لتر واحد من الماء المقطر وذلك لتحضير تراكيز (500ppm) ومن هذه المحاليل المركزية تم تحضير المحاليل المخففة لكل مركب وضمن تراكيز مداها (10ppm-250ppm)، لغرض ايجاد ايزوثيرم الامتصاز تم تحضير (10) محلول من كل مركب وبتركيز من (10ppm-250ppm) في قلاني حجمية سعة 250ml ثم اخذ منها (50ml) ووضعت في تمساح (0.1gm) من مسحوق الصخور السيليسية في دوارق سعة 100ml مجهزة بسداد محكم، بعد ذلك وضعت الدوارق في حمام مائي مزود بجهاز رج مسيطر على درجة حرارته لمدة اربع ساعات وبدرجة حرارة (30°C) ثم تركت المادة لترکد وفصل منها (4ml) من الرائق في انبال اختبار زجاجية وبعد سدها بسداد محكم تم وضعها في جهاز الطرد المركزي لمدة (30min) (4000rpm) وبسرعة (4000rpm) ، وتم تحليل النماذج في جهاز الاشعة المرئية- فوق البنفسجية عند الطول الموجي الاعظم لكل مركب كما ذكر في الجدول(1) ومن مقارنته مع منحني المعايرة يمكن حساب كمية المادة الممتزرة كما يلي:-

$$\frac{V_{sol}(C_o - C_e)}{M} = Qe$$

حيث:

$V_{sol}$ =الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزرة (L)

$M$ =وزن المادة المازة (g)

$C_o$ = التركيز الابتدائي لمحلول المادة الممتزرة (mg/l)

$C_e$ = التركيز عند الاتزان لمحلول المادة الممتزرة (mg/l)

$Qe$ = كمية المادة الممتزرة (mg/g)

واعيدت نفس الخطوات السابقة وبدرجات حرارية (30,40,50°C) لمتابعة امتصاز البنزالديهاید عند تغير درجة الحرارة .

**النتائج والمناقشة:**

**ايزوثيرمات الامتصاز:-**

تم حساب الكمية الممتزرة (Qe) (المقابلة لكل قيمة من قيم تراكيز الاتزان (Ce) و عند الطول الموجي لكل مركب، وقد رسمت كمية المادة الممتزرة مقابل تراكيز الاتزان لأعطاء الشكل العام لايزوثيرمات الامتصاز كما مبين في الشكل(1)،

ويلاحظ من الشكل ان الامتاز يزداد بزيادة تركيز الاتزان مما يشير الى ان امتاز هذه المركبات يتبع معادلة فرندلش للامتاز<sup>(12)</sup>.

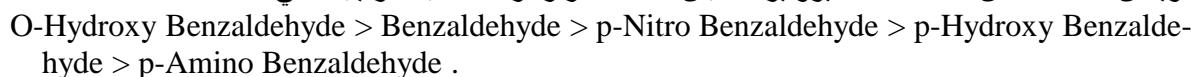
$$Qe = K_f \cdot Ce^{1/n}$$

والتاكد من صحة هذا الاستنتاج تم تعويض قيم (Co-Ce) في المعادلة الخطية لمعادلة فرندلش:

$$\log Qe = \log K_f + 1/n \log Ce$$

الشكل(2) العلاقة الخطية والذي يتراوح معامل الارتباط(Correlation Coefficient) لمستقيمات فرندلش بين 0.9992 الى 0.9626 وقد تم حساب ثوابت فرندلش التجريبية (n,Kf) من العلاقة الخطية لمعادلة فرندلش بعد معالجتها بطريقة Least Square Method (Least Square Method) ان الشكل العام لايزوثيرمات الامتاز يشير الى انها من النوع (S4,S3) حسب تصنيف Giles (Giles) والذي يستند على اساسيات فرندلش للامتاز مما يشير الى ان سطح المادة المازة هو سطح غير متجانس<sup>(13)</sup> كما وان طاقة الامتاز تقل بزيادة الجزء المغطى من السطح<sup>(14)</sup>.

ويمكن الاستدلال من خلال شكل الايزوثيرمات بأن سعة الامتاز تزداد حسب الترتيب الآتي :



و يرجع سبب ارتفاع سعة امتاز السالسالديهيد (اورثو هيدروكسي بنزالديهيد) مقارنة بالبنزالديهيد وبقية المستقفات الى ان موقع مجموعة (OH) في هذه الحالة لا يسبب اعاقة الامتاز نتيجة لارتباط مجموعة (OH) بأصارة هيدروجينية ضمنية (Intra Molecular Hydrogen bond) مع مجموعة (CHO) لنفس المركب وهذا يقلل من تداخل السالسالديهيد مع جزيئات الماء فترتفع ألفته تاركاً محلوله المائي وهذا يعمل على زيادة امتازه على السطح<sup>(12)</sup>، ومن الجدير باللاحظ ان الأصرة الضعيفة المكونة في السالسالديهيد والتي تعمل على تقليل كثافته الاليكترونية لانقل من ألفه سطح الصخور السيليسية لها كما هو الحال للسطح الحاوي على نسبة عالية من (Silica hydroxyl groups) كما ونجد من التسلسل السابق ان البنزالديهيد أعلى امتازاً من مثنته الموضعة في موقع بارا وقد يعزى ذلك الى ان عدم وجود مجموعة موضعة على الحافة يجعلها مستقرة اكثر حيث يكون توجه الجزيئه عمودياً على السطح وبالتالي احتلالها اصغر مساحة ممكنة على السطح بينما التعويض في موقع البارا يسبب اعاقة فراغية لجزيئه<sup>(15)</sup> وبالتالي يجبر الجزيئه على ان تتوجه بشكل موازي للسطح حيث ترتبط الجزيئه بموضع اضافي عن طريقة المجموعة الموضعة مع السطح وبالتالي احتلالها مساحة سطحية اكبر قد تعمل على تقليل امتازها مقارنه بالمركب غير المشتق ، ويمكن الاستدلال من ايزوثيرمات الامتاز على ان مجموعة النايترو (NO2-) تزيد من امتاز المشتق مقارنة بمجاميع (OH-) (عدا الموقع اورثو) ومجاميع الامين (NH2-) ، ويعود سبب ذلك الى كون مجموعة (NO2-) ساحبة للاليكترونات وبالتالي تزيد من تقلب غيوم الشحنة الاليكترونية للحافة الاورماتية والمشاركة بربين معها مما يسبب زيادة ألفة المادة للسطح لتكوين معقد انتقال الشحنة Charge transfere complex (Charge transfere complex) مستقر مع سطح مسحوق الصخور السيليسية بينما تعمل مجاميع (OH-) (NH2-) الدافعة للاليكترونات على تقليل الالفه الاليكترونية للحافة الاورماتية وبالتالي تقليل استقرارية المعقد المحتمل تكونه مع السطح ، فضلاً عن ميل هذه المركبات الى تكوين او اصر هيدروجينية مع الماء وتقليل من ميلها للسطح وهذا يعمل على تقليل سعة امتازها<sup>(16)</sup>.

كما يلاحظ ان امتاز المشتق الموض بمجموعة (OH-) اعلى من المشتق الموض بمجموعة (NH2-) وقد يرجع ذلك الى السالبية الكهربائية لذرة الاوكسجين مقارنة بالنتروجين فقد تميل الى الارتباط بالسطح بأصارة هيدروجينية اقوى من نظيرها الموض بمجموعة (NH2-) وهذا يسبب زيادة قابلية امتازها الموض بمجموعة (OH-) ، كما يمكن تفسير اختلاف قابلية امتاز المستقفات الموض بمجاميع (NH2-, OH-) الى قطبية مركبات الامين العالية وقابليتها على الذوبان أعلى من نظيراتها من مركبات الهيدروكسيل لذا تميل جزيئه (P-Amino Benzaldehyde) الى محلولها المائي اكثر من ميلها للامتاز على السطح.

#### تأثير درجة الحرارة على امتاز البنزالديهيد:

اظهرت نتائج دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية امتاز البنزالديهيد على سطح مسحوق الصخور السيليسية ، ان الامتاز يزداد بارتفاع درجة الحرارة كما في الشكل(3) فضلاً عن هذا فإن طيف الاشعة فوق البنفسجية قد أوضح تغيراً من خلال انخفاض الامتصاص عند الطول الموجي (247nm) وظهور امتصاص عند الطول الموجي (224nm) ، وهوامر يشير الى حدوث تغير في مكونات محلول يمكن ان ينتج عن اكسدة البنزالديهيد الى ايون البنزووات بفعل المواد المؤكسدة الموجودة في تركيب الصخور السيليسية اوكسيد الالمنيوم واوكسيد المغنيسيوم حيث يمتز الايون المكون على السطح ويرافق حالة الاكسدة زيادة تركيز مجامي الهيدروكسيل كموقع جديدة لامتاز على السطح مما يرفع من كفاءته.



وهذا يتفق مع النتائج التي توصل اليها (Miki) عند دراسة لامتاز البنزالديهيد على سطح  $\text{MgO}^{(17)}$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3^{(18)}$ .

#### تأثير المقاس الحبيب على الامتاز:

اجريت تجارب امتاز البنزالديهيد باستخدام مقاسات حبيبية مختلفة من المادة المازة نفسها لمعرفة تأثير المقاس الحبيب على عملية الامتاز .بيين الشكل(4) ايزوثيرمات الامتاز باستخدام مقاسات حبيبية مختلفة وتشير هذه

الايزوثيرمات الى زيادة كفاءة الامتراز بنقصان المقاس الحبيبي وذلك لزيادة المساحة السطحية وهذه النتيجة متوافقة مع ما توصل اليه الباحثون<sup>(19)</sup>.

#### تأثير الدالة الحامضية في الامتراز :

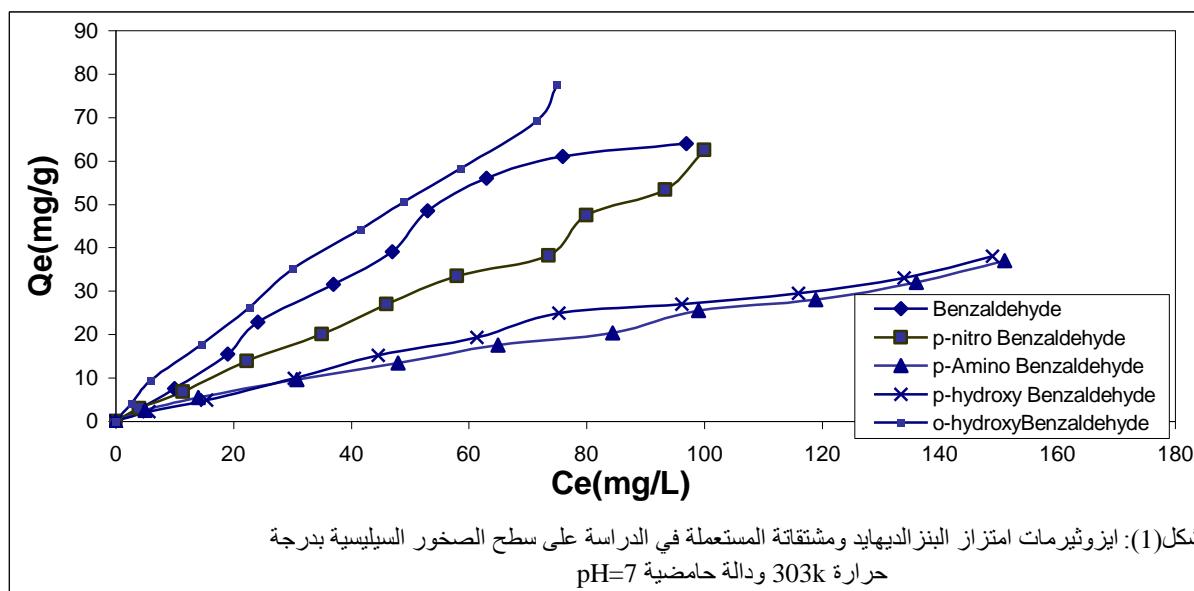
تمت دراسة تأثير الحامضية في امتراز البارا-ناترو بنزالديهيد والناتج ويبين الشكل(5) ايزوثيرمات الامتراز باختلاف الدالة الحامضية ، واظهرت النتائج ان كمية المادة الممتزة تزداد مع تغير (pH) المحلول حسب الترتيب التالي :-

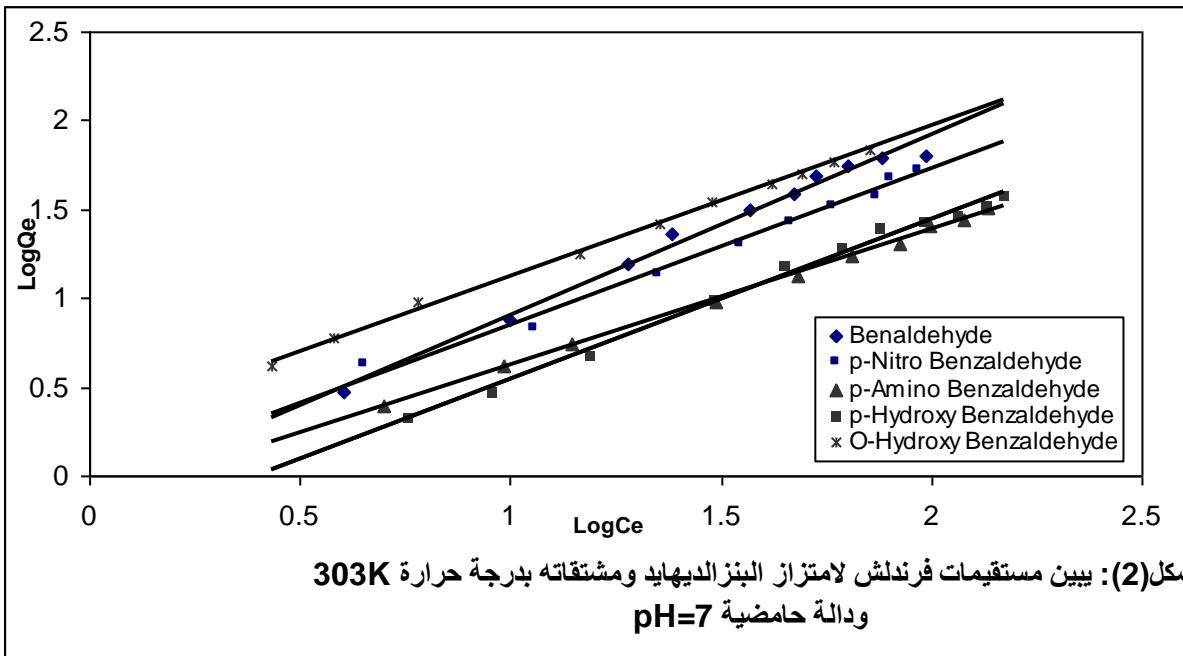
$$7 < \text{pH} < 11$$

ويمكن تفسير ذلك على ان سطح مسحوق الصخور السيليسية يحتوي على موقع مشحونة بشحنة موجبة وموقع مشحونة بشحنة سالبة ، اي ان دقائق الصخور الرطبة تحوي على طبقة كهربائية مزدوجة<sup>(20)</sup> ففي الوسط الفاعدی تزداد فعالية المجاميع الحامضية (المواقع الموجبة الشحنة) ، بينما تقل فعالية المجاميع الفاعدية ، اما في الوسط الحامضي فأن هذه المجاميع سوف تشغّل جزئياً باليونات الموجبة في المحلول وبالتالي يقل عددها المهيئ للامتراز على السطح .

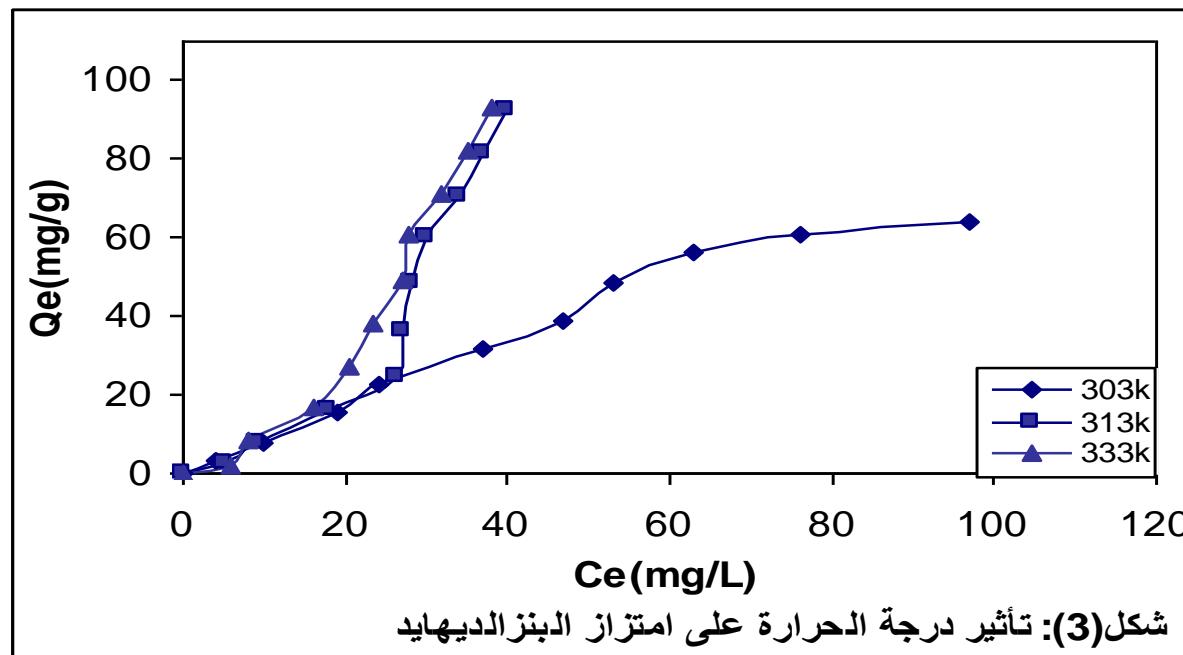
**جدول(1):يبين قيم  $\lambda_{\max}$  للبنزالديهيد ومشتقاته المستعملة في الدراسة**

	compound	$\lambda_{\max}$	
		literature	observed
1-	Benzaldehyde	241	247
2-	p-Nitro Benzaldehyde	281	281
3-	p-Nitro Benzaldehyde	259	267
4-	p-Amino Benzaldehyde	296	315
5-	O-Hydroxy Benzaldehyde	354	356

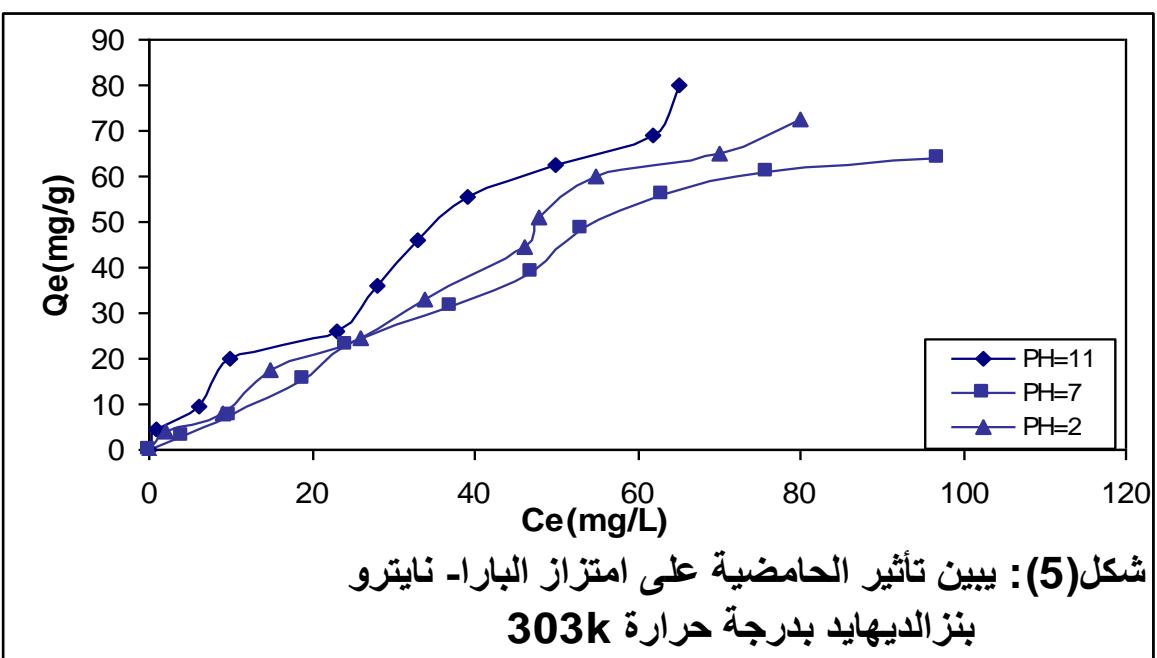
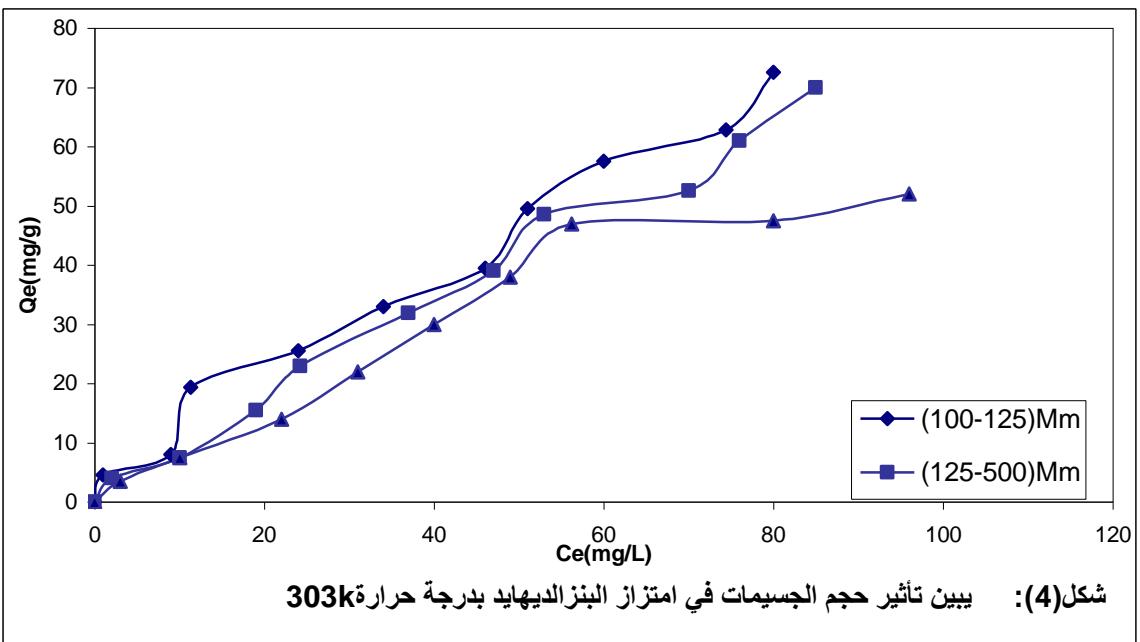




شكل(2): يبين مستقيمات فرنيلش لامتراز البنزالديهايد ومشتقاته بدرجة حرارة 303K  
ودالة حامضية pH=7



شكل(3): تأثير درجة الحرارة على امتراز البنزالديهايد



**References:**

1. عبد اللطيف ، عصام ، الانسان والبيئة ،جامعة بغداد (1978)
2. Stern .M.Heinzle ,E.Kut O.M. ,Water Science and Technology , 329-335 ,35(4) ,(1997).
3. Mokrini A.Ousse D.Esplugas E, Water Science and Technology , 95-102,35(4), ,(1997).
4. Lioczynka K.E.and Bolton J.R,Environ. Sci.Technol. 20,259,(1992).
- 5.Chenph,Environment International, 63-73,23(1), (1997).
6. عبد الواحد، انور محمود ،"مكافحة تلوث البيئة" جامعة القاهرة، (1973)
7. Keith M.C.Davis , J. Chem. Soc. Faraday. Trans.,69(11), 17-1126,(1973).
8. Orhan Talu,Chang-Jie.Guo and David,J.physical. Chem.,93(21),7294-7298,(1989).
9. محمد ابراهيم جاسم، معدنية وصخارية وبيئات ترسيب الصخور الطينية والسيلیسیة في غرب العراق، رسالة دكتوراه ،جامعة بغداد، كلية العلوم،(1993).
10. مازن، كريم مصطفى، قابلية الصخور السيلیسیة على امتصاص المركبات الفینولیة، الجامعة التکنولوجیة،(1998).
11. S.A.Hassan, J. OF Ibn-Alhaythim,18(2),77-91,(2 005).
12. K.S.AL-Bahrani and R.J.Martin,Wat.Res.,10(6),731-736,(1976).
13. Charles.H.Giles,Anthony P.D. Silva and Iana. Easton,J. OF , Colloid and interface Science, 47(3),(1974).
14. Welder.G.,Chemisorption; An experimental approach,Butter worth and co.publishers. London;(1976)
15. Wright, E.M.M.J.Chem. Soc.(B),255-360(1960).
16. Eli.Grushka and Edward J.Kikta, Jr,"Analytical Chemistry " 46(11),1370-1375,(1974).
17. Miki Niwa,Miroshi Ando and Yuicki Murakami,J.of .Catalysis,49,92-96,(1977).
- 18.Miki Niwa,Yoshihiro Tanaka and Yuichi. Murakami,J.of Colloid and interface Science,89(2),571-573(1982).
19. John ,Kaneko and Masahiko, Colloids and Surface ,37,211-222,(1989).
20. Hillel,D.,"Fundamentals of Soil physics"Academic press, New York, (1980).