

إرجاع حمض الحماض كهركيميائياً إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء انتقائي من البولي ستايرين المسلفن غير المتشابك

وائل بوسنه لي* . د. مظهر عبد الواحد** . د. لمياء معمولي**

الملخص

دُرس الإرجاع الكهركيميائي لحمض الحماض إلى حمض الغليوكساليك بوجود غشاء انتقائي محضّر من البولي ستايرين المسلفن غير المتشابك في خلية مزودة بمصعد من ثنائي أكسيد الرصاص ومهبط من الرصاص، فحصلنا على $2.43 \pm 80.04\%$ مردود كيميائي من حمض الغليوكساليك بانتقائية بلغت $4.87 \pm 99.42\%$ بعد مرور زمن تفاعل 150 دقيقة بالشروط المثلى للتفاعل. أدت زيادة كثافة التيار إلى تحسّن ملموس في نسبة التحويل وسرعته. تشكّل المنتج الثانوي حمض الغليكوليك بعد أكثر من 120 دقيقة بالتزامن مع تناقص انتقائية حمض الغليوكساليك، وشجّع تشكّله كل من كثافة التيار ودرجة الحرارة. وصّف الغشاء المحضّر بتقانات (IR) و(EDX) و(SEM). كما عيّنت له درجة السلفنة وسعة التبادل الأيوني ونسبة امتصاص الماء ونسبة الانتاج ونسبة عدد جزيئات الماء إلى عدد زمر السلفون. ودلّت النتائج على نجاح عملية السلفنة، وتبيّن أن انتقال البروتون عبر

* طالب دراسات عليا (ماجستير) قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية.

** قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية.

إرجاع حمض الحماض كهركيميائيًا إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد،
معمولي

الغشاء يتم على شكل هيدرونيوم. أظهر الغشاء المحضر (SPS) أداءً مشابهًا لنظيره الصناعي النافيون (Nafion117)؛ إذ امتاز غشاء النافيون بديمومة أعلى لانتقائية المنتج حتى الزمن 300 دقيقة، في حين أبدى غشاء (SPS) مردودًا كهربائيًا أعلى يعود لسعة تبادل أيوني أكبر.

الكلمات المفتاحية: حمض الحماض، حمض الأوكساليك، حمض الغليوكساليك، حمض الغليكوليك، الإرجاع الكهركيميائي، غشاء البولي ستايرين المسلقن.

Reduction of oxalic acid to glyoxylic acid electrochemically using a selective non-crosslinked sulfonated polystyrene membrane

Wael Bosnali* **Dr. M.Abdulwahed**** **Dr. L.Mamoly****

Abstract

The electrochemical reduction of oxalic acid to glyoxylic acid has been studied using a selective membrane made of non-crosslinked sulfonated polystyrene in a cell equipped with lead cathode and lead dioxide anode. A chemical yield of $80.04\% \pm 2.34$ is obtained with $99.42\% \pm 4.87$ selectivity after 150 minutes of reaction under optimum conditions. Increased current density resulted in a significant improvement in conversion ratio and rate has been observed. The byproduct, glycolic acid, forms after more than 120 minutes in conjunction with decreasing selectivity of glyoxylic acid. Its formation is supported by current density and temperature. IR, EDX, and SEM techniques characterize the prepared film, it is assigned by degree of sulfonation, the ion exchange capacity, the water absorption ratio, the swelling ratio, and the ratio of water to sulfonic groups' molecules has been considered. The results indicate that, the success of sulfonation process and under the transport of the proton through the membrane in the form of hydronium. Prepared SPS membrane exhibited comparable performance to its analogue. The industrial Nafion117 membrane exhibits enduring product selectivity, while SPS membrane shows higher electrical yield due to a greater ion exchange capacity.

* Master student, Chemistry Department – Faculty of sciences – Damascus University, Syria

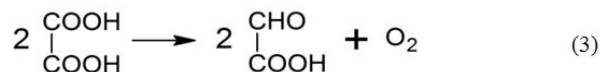
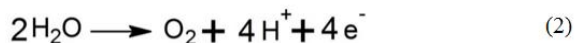
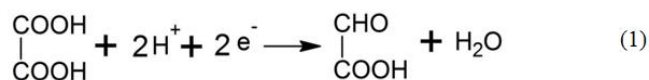
** Professor, Chemistry Department – Faculty of sciences – Damascus University, Syria

إرجاع حمض الحماض كهركيميائيًا إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد، معمولي

Key words: Oxalic acid, Glyoxylic acid, Glyoxalic acid, Glycolic acid, Electro reduction, electrochemical reduction, sulfonated polystyrene membrane, Electro synthesis.

المقدمة:

يُعد حمض الغليوكساليك أحد الحموض العضوية الهامة في الصناعات الكيميائية، والتجميلية، والدوائية، والغذائية. يُحضّر هذا الحمض بطرائق عدّة، منها كيميائية كأكسدة الغليوكسال بحمض الأزوت المركز، أو حفزية بأكسدة الإيتلين أو الأسيت الدهيد، أو كهركيميائية بأكسدة الغليوكسال أو بإرجاع حمض الحماض [1]، وتعدّ الطرائق الكهركيميائية واعدة لأنها لا تحتاج كواشف كيميائية مؤكسدة أو مرجعة تزيد من كلفة التحضير. كما يمكن أن تكون هذه الكواشف ضارة بالبيئة أيضًا [2،3]. يرجع حمض الحماض إلى حمض الغليوكساليك كهركيميائيًا وفق المعادلة (1)، يعوّض البروتونات المستهلكة تلك المهاجرة عبر الغشاء المتشكلة من تفاعل أكسدة الماء على المصعد حسب المعادلة (2). وتمثّل المعادلة (3) التفاعل الإجمالي الحاصل في الخلية.



قد يرافق تفاعل تشكل المنتج حدوث تفاعلات ثانوية على المهبط كتفاعل إرجاع حمض الغليوكساليك إلى حمض الغليكوليك، وإرجاع البروتونات إلى الهيدروجين. يمكن التخفيف من

تشكّل حمض الغليكوليك بضبط درجة حرارة الخلية دون 20°م [4]، كما جرت العادة على استعمال الرصاص بوصفه مهبطاً لمنع حدوث إرجاع أيون الهيدروجين نظراً لارتفاع فوق كمون التفاعل [5-13].

يمكن تصنيف الأغشية التي اختبرت في اصطناع حمض الغليكوساليك إلى أغشية المرشحات النانوية [5، 7] وأغشية فلورية كأغشية النافيون 324، 425، 427 [8،9،11]، وأغشية هيدروكربونية مثل غشاء Ionac MC 3470 المحضر من البولي ستايرين المسلفن المتشابك مع ثنائي فينيل البنزن [12]. تعدّ الأغشية الفلورية والهيدروكربونية انتقائية لجهة نقلها الكاتيونات بسبب احتوائها على زمر السلفون على عكس سائر أنواع الأغشية الأخرى غير الانتقائية لاعتمادها في عملها على أقطار المسامات بداخلها.

يعدّ غشاء التبادل الكاتيوني أهم أجزاء خلية الاصطناع الكهركيميائي؛ إذ يسهم بنسبة كبيرة في زيادة عمر الخلية وأدائها وكلفتها. يتميز غشاء النافيون بمختلف أنواعه بمقاومته الكيميائية والميكانيكية العالية بالإضافة لمقاومته الكهربائية المنخفضة، إلا أنّ عملية تصنيعه باهظة التكلفة ومعقدة [14]، أما غشاء (Ionac) فيحتاج تحضيره لشروط معقدة لنجاح عملية التشبيك مع ثنائي فينيل البنزن.

يهدف هذا البحث إلى اصطناع حمض الغليكوساليك بالإرجاع الكهركيميائي لحمض الحماض بتطبيق غشاء من البولي ستايرين المسلفن غير المتشابك محضّر بطريقة سهلة وبشروط لطيفة وتكلفة منخفضة.

مواد وأدوات البحث

1- المواد المستعملة:

حمض الحماض 99 % (BDH)، حمض الكبريت 95-98 % (Panreac)، صفائح رصاص 99.95% (Riedel De Haen)، غشاء نافيون 117 Nafion membrane

إرجاع حمض الحمض كهريميائيًا إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد،
معمولي

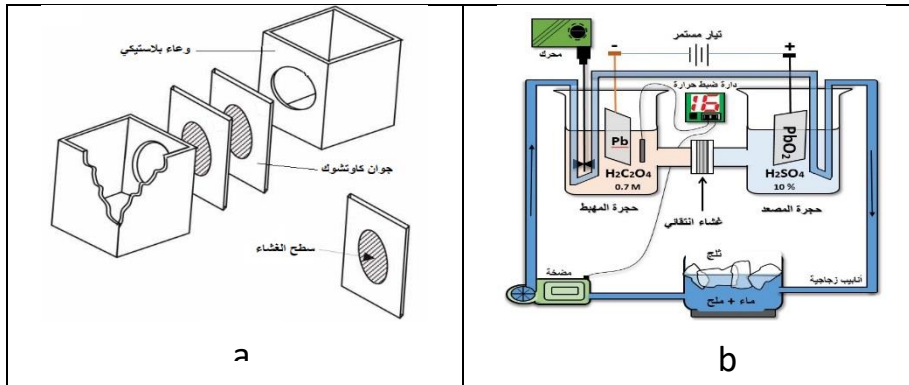
(Sigma Aldrich)، كلوريد الباريوم 99% (Sigma Aldrich)، حمض كلور الماء 35-
38% (SDFCL)، حمض الأزوت 65% (Panreac)، أسيتونتريل 99.9% (Sigma)
(Aldrich)، ثنائي كلوريد الميثان 99.9% (Riedel De Haen)، حبيبات البولي ستايرين
البكر التجارية، سلك نحاسي قطره 0.5 مم.

2- الأجهزة والأدوات المستعملة:

منبع تيار مستمر Zhaoxin DC power supply RXN 305D 30V-5A، جهاز
الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) مزود بعمود Knauer Eurokat columns H
Form الحاوي على مبادل كاتيوني بالشكل الهيدروجيني من البولي ستايرين المسلفن ومجهز
بمكشاف RID من شركة Knauer طراز Smart line series، مجهر إلكتروني ماسح SEM من
شركة Tescan من طراز VEGA-II XMU، ومزود بمكشاف EDX من شركة EDAX
وطراز Ametec، جهاز مطيافية تحت الأحمر FT-IR من شركة (Jasco) طراز 4200، دارة
ضبط حرارة الكترونية HW-557 مزودة بحساس درجة الحرارة، محرك عمودي Stuart SS20،
أفومتر Dt 9205A AVO meter.

3- الخلية الكهركيميائية المستعملة:

استعملت الخلية الموضح أجزاؤها في الشكل (1، a) وتتألف من وعاءين بلاستيكيين من
البولي بروبيلين يفصل بينهما فاصلان مطاطيان يوضع الغشاء المدروس بينهما. يمثل الشكل
التوضيحي (1، b) الخلية في طور العمل مزودة بمصعد من ثنائي أكسيد الرصاص ومهبط
من الرصاص مربوطين إلى تيار مستمر، ويفصل بين الحجرتين الغشاء المدروس.



شكل ترسيمي للخلية المستعملة في طور العمل (b)

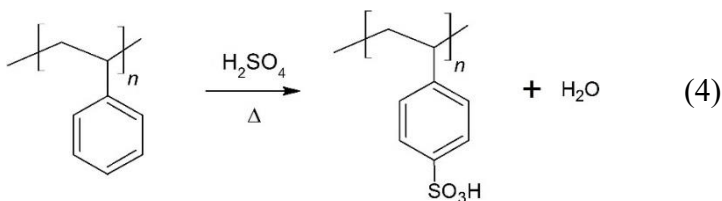
الشكل 1: مكونات الخلية المستعملة (a)

القسم العملي:

1- تحضير الأغشية:

حضرت أغشية البولي ستايرين المسلفن بسلفنة حبيبات البولي ستايرين البكر (VPS) بواسطة حمض الكبريت المركز بنسبة حمض الكبريت: البوليمر 1:3 وزناً عند درجة حرارة 30 م لمدة 30 دقيقة تحت التحريك والتقطير المرتد باستعمال حمام مائي حسب التفاعل المبين في المعادلة (4)؛ إذ جرت عملية السلفنة بالطور السائل بعد إذابة البوليمر في ثنائي كلوريد الميثان بنسبة 10% v/w. وشكل منتج البولي ستايرين المسلفن على شكل غشاء بتقانة انقلاب الطور بثخانتين 0.1 و0.2 مم، ثم حفظت الأغشية في محلول حمض كلور الماء 10% لحين التوصيف أو الاستعمال.

إرجاع حمض الحماض كهركيميائياً إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد،
معمولي



2- توصيف الأغشية:

اختبر نجاح عملية السلفنة بواسطة أطياف (IR) و(EDX) للأغشية المحضرة، وصوّر الغشاء (SPS) 0.2 مم بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، كما وصفت الأغشية المحضرة بالإضافة لغشاء النافيون 117 فعيّنت لها درجة السلفنة، وسعة التبادل الأيوني، ونسبة امتصاص الماء، ونسبة الانتباج، ونسبة عدد جزيئات الماء إلى عدد زمر السلفون حسب الطرق المذكورة في [14].

3- تحضير المساري:

حُضّر مسرى المصعد بأكسدة صفيحة من الرصاص مساحتها 38 سم² بثخانة 0.4 مم كهركيميائياً بربطها بالقطب الموجب للخلية غير مقسومة بوجود مهبط من النحاس وكهرليت من حمض الكبريت تركيزه 30 % وزناً لمدة ساعتين عند شدة تيار 200 ميلي أمبير/سم² [15]. أما مسرى المهبط فقد حُضّر بتثبيط صفيحة رصاصية مساحتها 20 سم² بثخانة 0.4 مم بنقعها في محلول حمض الأزوت 10% وزناً لمدة نصف ساعة قبيل انطلاق كل عملية اصطناع [8]. جرى بعد ذلك طلي الوجه الخلفي من صفيحتي المهبط والمصعد بطلاء عازل لمنع حدوث التفاعل عليهما والسماح لحدوث التفاعل على الوجه المقابل للغشاء فقط.

4- تحضير الخلية وتشغيلها وطريقة تحليل منتج الاصطناع:

استعملت الخلية الموضحة بالشكل (1، a)، بوجود 150 مل من حمض الحماض بتركيز الإشباع M 0.7 في حجرة المهبط و150 مل من محلول حمض الكبريت 10% وزناً في

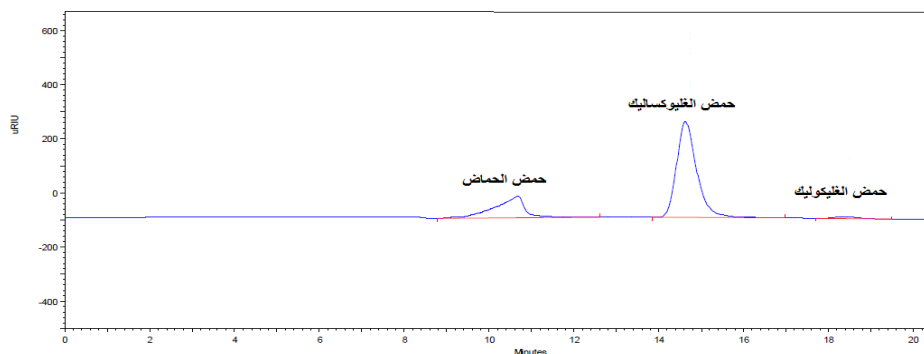
حجرة المصعد، مع التحريك بسرعة 500 دورة بالدقيقة (rpm) في حجرة المهبط، وضبطت درجة حرارة التفاعل على مجالات مختارة، نظرًا للفعالية الحرارية الكبيرة للتفاعل، باستعمال دارة تبريد أوتوماتيكية واستعمال جملة مزيج التبريد ماء-ملح-ثلج. بقية الشروط كما هي موضحة بالجدول (1). وبسبب البعد الكبير نسبيًا بين المسريين وجدنا أنه من الأفضل عمليًا إجراء التفاعل مع تثبيت كثافة التيار عوضًا عن تثبيت الكون باستعمال منبع التيار المستمر .

الجدول 1 مواصفات مسريي الخلية ومساحة الغشاء

مساحة المهبط (cm ²)	مساحة المصعد (cm ²)	البعد بين المسريين (cm)	مساحة سطح غشاء التبادل (cm ²)
20	38	3	10

بعد تركيب مكونات الخلية حسب الشكل (1، b) وتشغيلها أُخذت عينة من حجرة المهبط مقدارها 0.25 مل كل 30 دقيقة للتحليل بجهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC حسب الطريقة المتبعة في المرجع [16] مع تغيير سرعة التدفق إلى 0.4 مل/دقيقة والطور المتحرك إلى مزيج 15:85 حمض كبريت 0.01N: أسيتو نتريل ويوضح الشكل (2) الكروماتوغرام الناتج، ونود أن ننوه هنا إلى عدم قدرة الطريقة التحليلية في إظهار الإيتيلين غليكول الموجود في مزائج المعايرة باستعمال مكشاف قرينة الانكسار فيما كان إظهار الغليوكسال ممكنًا لكن لم يتم ملاحظة تشكّله. حُللت عينات عدة لتعيين حمض الغليوكسالينك بطريقة لونية انتقائية لهذا الحمض حسب المرجع [17] للتأكيد على صحة النتائج، وأخذت عينة أخرى من حجرة المهبط بشكل منتظم للتأكد من عدم وجود تسريب لحمض الكبريت وذلك بإضافة كلوريد الباريوم.

إرجاع حمض الحمض كهركيميائيًا إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد،
معمولي



الشكل 2: الكروماتوغرام الناتج عن تحليل مزيج التفاعل بتقانة HPLC

دُرس تأثير كل من درجة الحرارة وثخانة الغشاء وكثافة التيار وتركيز حمض الحمض الابتدائي ونوع الغشاء في المردودين الكيميائي والكهربي والانتقائية لكل من حمض الغليوكساليك وحمض الغليوكوليك ونسبة تحويل حمض الحمض تحت شروط عمل الخلية.

5- الحسابات الكيميائية:

حُسبت نسبة التحويل والانتقائية والمردود الكيميائي من العلاقات (1) إلى (3) على الترتيب:

$$X = \frac{n_{i,o} - n_i}{n_{i,o}} * 100 \quad (1)$$

$$S_j = \frac{n_j}{n_{i,o} - n_i} * 100 \quad (2)$$

$$Y_j = \frac{n_j}{n_{i,o}} * 100 \quad (3)$$

حيث n هي عدد مولات المركب الكيميائي i أو j عند لحظة أخذ العينة، n_o عدد المولات الابتدائية، i حمض الحمض، j المركبات الناتجة حمض الغليوكساليك أو حمض الغليوكوليك. وأخذ بالاعتبار حجم العينة المسحوبة كل مرة في الحسابات.

بعد ذلك حُسب المردود الكهربائي لحمض الغليوكساليك $Y_{j,el}$ من العلاقتين (4) و(5)، حيث $n_{j,el}$ هي عدد مولات حمض الغليوكساليك المتوقع تشكله نظرياً وفق قانون "فاراداي"، z عدد الالكترونات المكتسبة وتساوي 2، I شدة التيار (أمبير)، t الزمن (ثانية)، F ثابت "فاراداي".

$$n_{j,el} = \frac{I.t}{z.F} \quad (4)$$

$$Y_{j,el} = \frac{n_j}{n_{j,el}} * 100 \quad (5)$$

النتائج والمناقشة:

1- توصيف الأغشية:

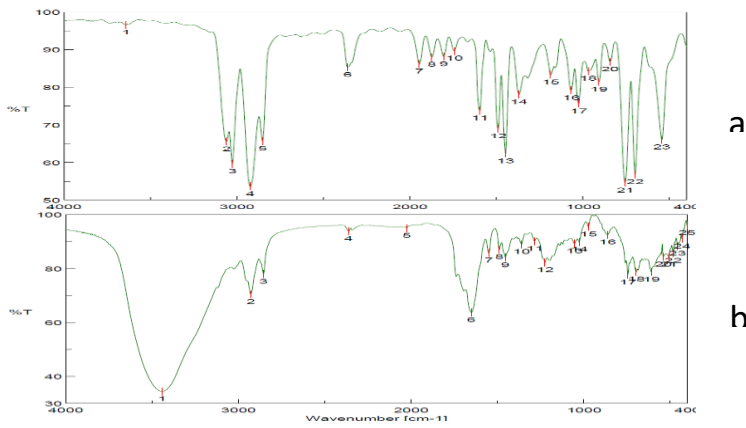
يعطي الجدول (2) نتائج توصيف أغشية البولي ستايرين وغشاء نافيون 117. يُلاحظ تباين قيم كل من سعة التبادل الأيوني ودرجة السلفنة ونسبة امتصاص الماء ونسبة الانتباج λ (نسبة عدد جزيئات الماء إلى عدد زمر السلفون) للغشاء المحضر مع الغشاء المرجعي نافيون 117، وتقاربهما في الثخانة.

يمثل الشكل (3) طيف تحت الأحمر FTIR لغشائي البولي ستايرين غير المسلفن (a) والمسلفن (b)؛ إذ لوحظ فيه عُصابة امتصاص عريضة خاصة باهتزاز استطالة الرابطة -O-H الحرة العائدة إلى زمرة السلفون SO₂-OH عند العدد الموجي 3450-3400 cm⁻¹ وغياب هذه العُصابة من طيف البولي ستايرين غير المسلفن دليل نجاح السلفنة.

إرجاع حمض الحماض كهركيميائيًا إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد،
معمولي

الجدول 2: الأغشية المستعملة وتوصيفها

رقم الغشاء	نوع البوليمير	ثخانة		سعة التبادل الأيوني IEC ¹ (mmol/g)	درجة السلفنة DS ² %	نسبة		λ (H ₂ O/SO ₃)
		الغشاء الرطب (mm)	الغشاء الجاف (mm)			امتصاص الماء WU ³ %	نسبة الانتباج SR ⁴ %	
1	SPS ⁵	0.01±0.2		0.0016±0.67	0.1±12.39	1.9±29.08	2.1±24	1.3±16.7
		0.02±0.1						
2	SPS	0.02±0.2		0.0014±0.46	0.08±8.58	1.6±23.2	1.5±8.5	1.44±21.3



الشكل 3: طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR لغشاء البولي ستايرين غير المسلفن (a) ولغشاء SPS 0.2

¹ IEC : Ion Exchange Capacity

² DS : Degree of Sulfonation

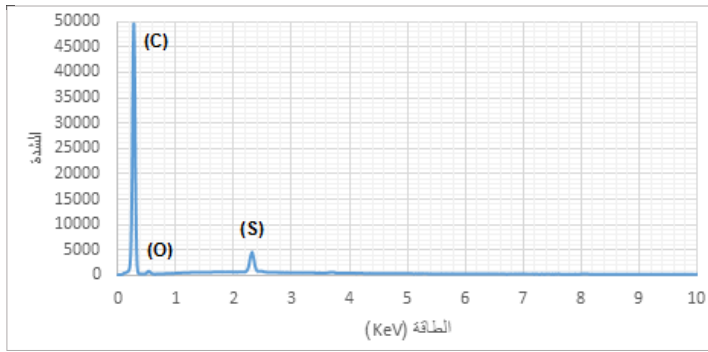
³ WU : Water Uptake

⁴ SR : Swelling Ratio

⁵ SPS: Sulfonated Poly Styrene

كما يدل على نجاح السلفنة ظهور مجموعة عُصابات امتصاص عند 1027 و 1074 و 1180 عائدة إلى اهتزازات رابطتي S=O في زمرة السلفون وظهور عُصابة امتصاص عريضة بين 1620 – 1750 cm^{-1} عائدة إلى اهتزاز استطالة روابط C=C العطرية نتيجة نشوء التأثير الساحب لزمرة السلفون في الموقع بارا من الحلقة العطرية [18].

يمثل الشكل (4) طيف تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) لغشاء البولي ستايرين المسلفن ولوحظ فيه وجود عنصري الكبريت عند الطاقة 2.30 KeV والأوكسجين عند 0.52 KeV العائدين إلى زمرة السلفون بالإضافة إلى عنصر الكربون عند 0.27 KeV بوصفه دليلاً آخر على نجاح السلفنة.



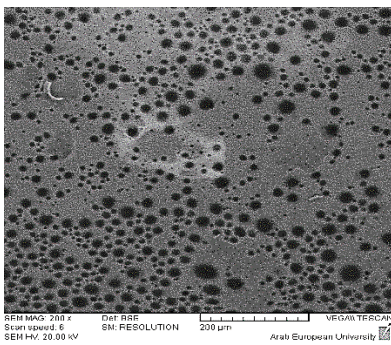
الشكل 4: طيف EDX لغشاء SPS 0.2 مم

وبينت صورة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لغشاء (SPS) 0.2 مم، شكل (5)، تجانساً مقبولاً للبنية المسامية لسطح الغشاء مع ترواح أقطار المسامات بين 1 و 45 ميكرومتر فضلاً على تكّس بعض المسامات الكبيرة في مناطق دون غيرها. يجدر الذكر أن عمل أغشية التبادل البروتوني يتحقّق بألية التناضح الكهربائي (electro osmosis) التي تتشكل استجابة لتطبيق تيار كهربائي على جانبي الغشاء يؤدي إلى انتقال عدد من جزيئات الماء من حجرة

إرجاع حمض الحماض كهركيمائياً إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد،
معمولي

المصعد الى حجرة المهبط بالتزامن مع انتقال أيونات الهيدروجين، وهذا ما تبين في التجربة؛ إذ ازداد حجم محلول المهبط 10 مل ليصبح 160 مل بعد 300 دقيقة من بداية التفاعل، في حين انخفض حجم محلول المصعد 20 مل ليصبح 130 مل نتيجة للتناضح الكهربائي وأكسدة الماء حسب التفاعل (2).

حُسب متوسط عدد جزيئات الماء المنتقلة لكل أيون هيدروجين أو ما يسمى ثابت سحب التناضح الكهربائي (electro osmotic drag coefficient) بالنسبة لغشاء (SPS) ويساوي $ED=0.992$ حسب الطريقة في المرجع [19]، ومنه نستنتج أن البروتون ينتقل عبر الغشاء في هذه العملية على شكل هيدرونيوم، وهذا يتفق مع آلية النقل البروتوني عبر الغشاء وفق آلية المركبات (Vehicular mechanism) [14].



الشكل 5: صورة SEM لغشاء SPS 0.2 مم

التأكد من دقة الطريقة التحليلية:

عُيِّن حمض الغليوكساليك في خمس عينات بأزمنة مختلفة من إحدى خلايا الاصطناع بطريقتي التحليل: أولاهما التي تعتمد على تقانة (HPLC) وفق المرجع [16]، والأخرى لونية

انتقائية مطورة في أعمالنا ومنشورة في المرجع [17]، وسجلت النتائج في الجدول (3).
تعكس القيم المدرجة في الجدول التقارب الشديد في نتائج الطريقتين.

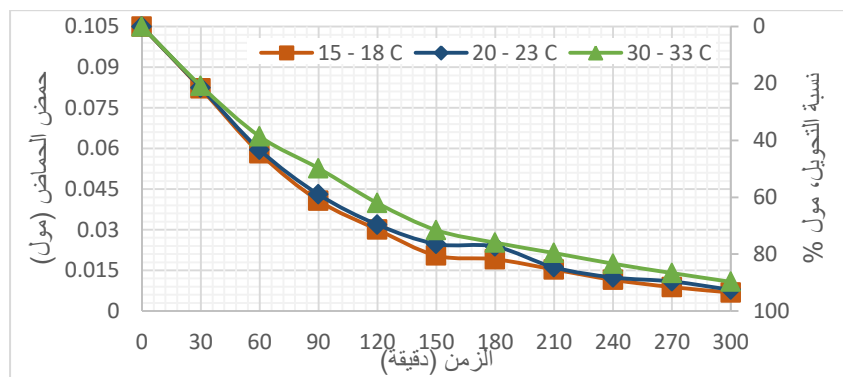
الجدول 3: مقارنة نتائج تعيين حمض الغليوكساليك بطريقتي HPLC والطريقة اللونية

تركيز حمض الغليوكساليك M		العينة
الطريقة اللونية	طريقة HPLC	
0.15	0.13	1
0.27	0.28	2
0.40	0.39	3
0.46	0.48	4
0.54	0.53	5

2- تأثير درجة الحرارة:

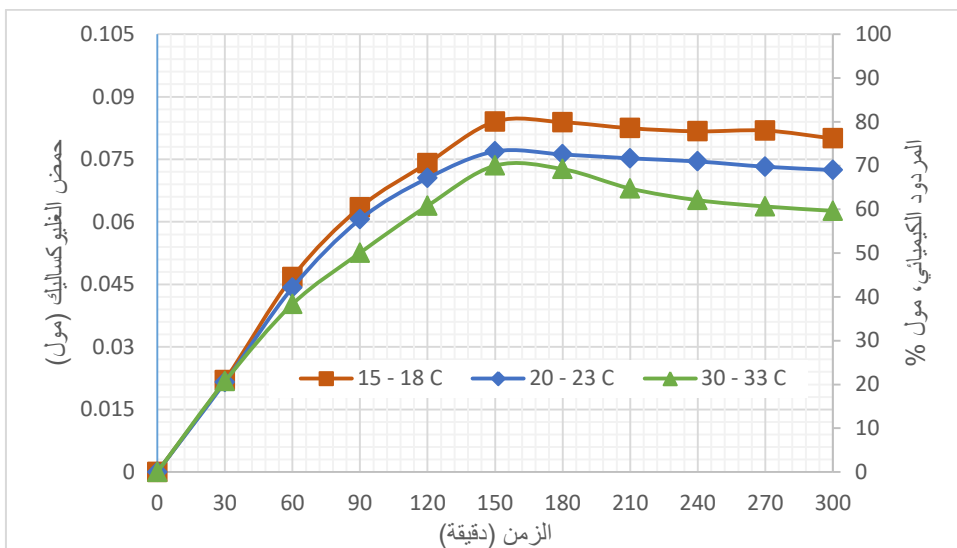
دُرس تأثير درجة الحرارة في اصطناع حمض الغليوكساليك كهركيميائيًا عند ثلاثة مجالات، وهي (15-18، 20-23، 30-33) °م بتطبيق غشاء (SPS) 0.2 مم على خلية التصنيع، وكثافة تيار ثابتة على المهبط مقدارها 150 ميلي أمبير/سم². مثلت النتائج في الأشكال (6-10).
يلاحظ في الشكل (6) تناقص عدد مولات حمض الحمض بدءًا من 0.105 مول بشكل مستمر مع استمرار التفاعل ليلبغ نحو 0.0068، 0.0078، 0.0107 مول، والتي توافقت مع نسب تحويل 93، 92، 89 % على الترتيب عند زمن 300 دقيقة ودرجة حرارة 15-18، 20-23، 30-33 °م على التوالي؛ أي أن زيادة درجة الحرارة خفضت من نسبة تحويل حمض الحمض، وفسر ذلك بسبب انخفاض امتزازه على سطح المهبط بارتفاع درجة الحرارة.

إرجاع حمض الحمض كهركيميائيًا إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد، معمولي



الشكل 6: تأثير درجة الحرارة على عدد مولات حمض الحمض ونسبة تحويله بدلالة زمن التفاعل عند كثافة تيار 150 ميلي أمبير / سم² وثخانة غشاء (SPS) 0.2 مم

كما يلاحظ من الشكل (7) ازدياد عدد مولات حمض الغليوكساليك بدلالة الزمن حتى يبلغ حدًا أعظميًا مقداره 0.084، 0.076، 0.073 مول موافقًا مردودًا كيميائيًا مقداره 80.1، 73.2، 69.9% على الترتيب عند زمن 150 دقيقة ومجال درجة حرارة 15-18، 20-23، 30-33 °م على التوالي، يبدأ بعدها عدد المولات بالانخفاض عند درجات الحرارة جميعها بسبب تحول حمض الغليوكساليك إلى المنتج الثانوي حمض الغليكوليك كما يوضح الشكلان (8 و9).

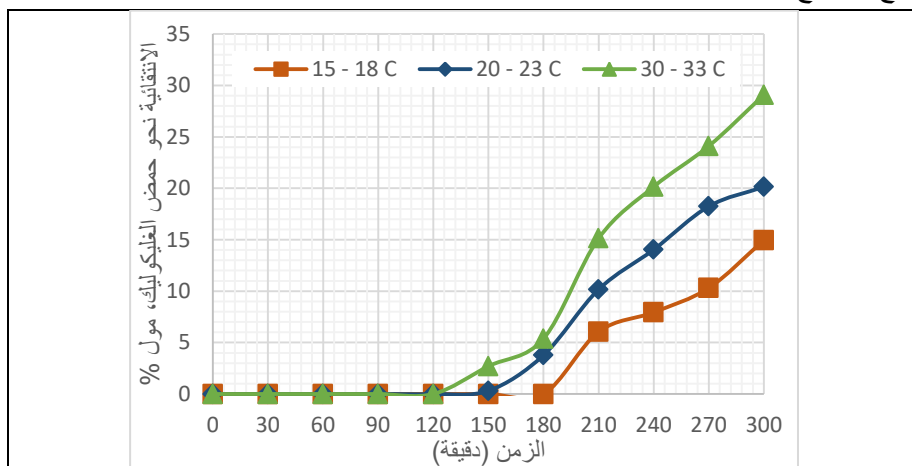


الشكل 7: تأثير درجة الحرارة على عدد مولات حمض الغليوكساليك ومردوده الكيميائي بدلالة زمن التفاعل عند كثافة تيار 150 ميلي أمبير / سم² وثخانة غشاء (SPS) 0.2 مم

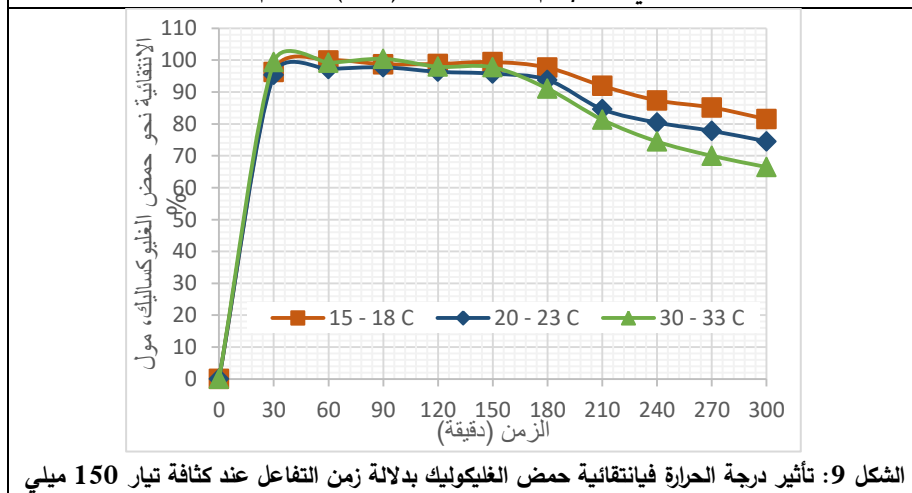
تتناقص انتقائية التفاعل نحو حمض الغليوكساليك عن التمام وفق الشكل (8) مع ازدياد درجة الحرارة بعد الزمن 150 دقيقة نظراً لبداية تحول حمض الغليوكساليك إلى حمض الغليكوليك بحسب الشكل (9) وبما يتوافق مع المراجع [6، 10، 12، 13]، ونستنتج أنّ تشكّله تمّ عبر تفاعل ثانوي انطلقاً من إعادة امتزاز حمض الغليوكساليك وتحوّله، ذلك بعد انخفاض تركيز حمض الحمض في المحلول المنافس له في الامتزاز على سطح المهبط. وحسب الشكل (10) فإن المردود الكهربائي يتناقص باطراد مع الزمن نظراً لثبات كثافة التيار. كما نلاحظ أنّ المردود الكهربائي ينخفض بازدياد درجة الحرارة؛ إذ أبدى التفاعل عند درجة

إرجاع حمض الحماض كهركيميائيًا إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد، معمولي

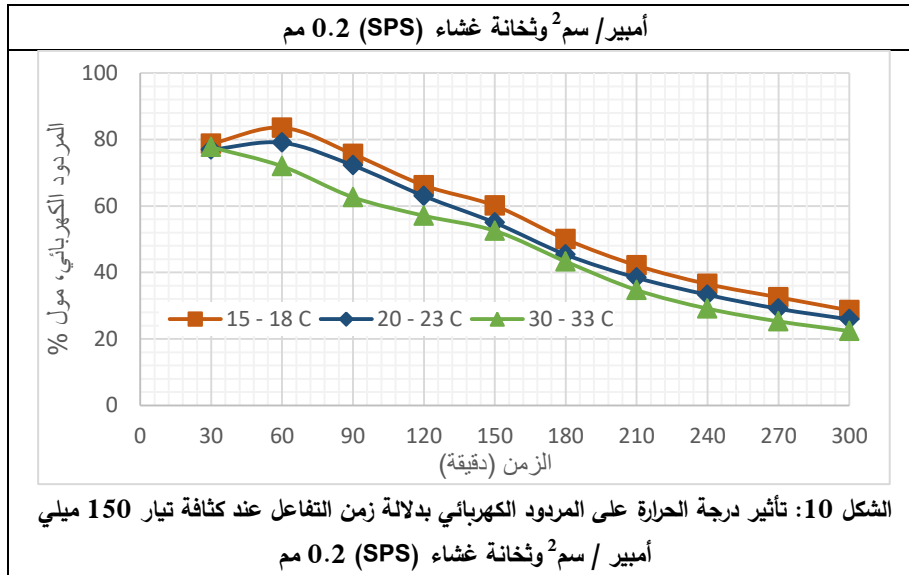
مع المراجع [10، 12، 13].



الشكل 8: تأثير درجة الحرارة في انتقائية حمض الغليوكساليك بدلالة زمن التفاعل عند كثافة تيار 150 ميلي أمبير/سم² وثخانة غشاء (SPS) 0.2 مم



الشكل 9: تأثير درجة الحرارة في انتقائية حمض الغليوكوليك بدلالة زمن التفاعل عند كثافة تيار 150 ميلي



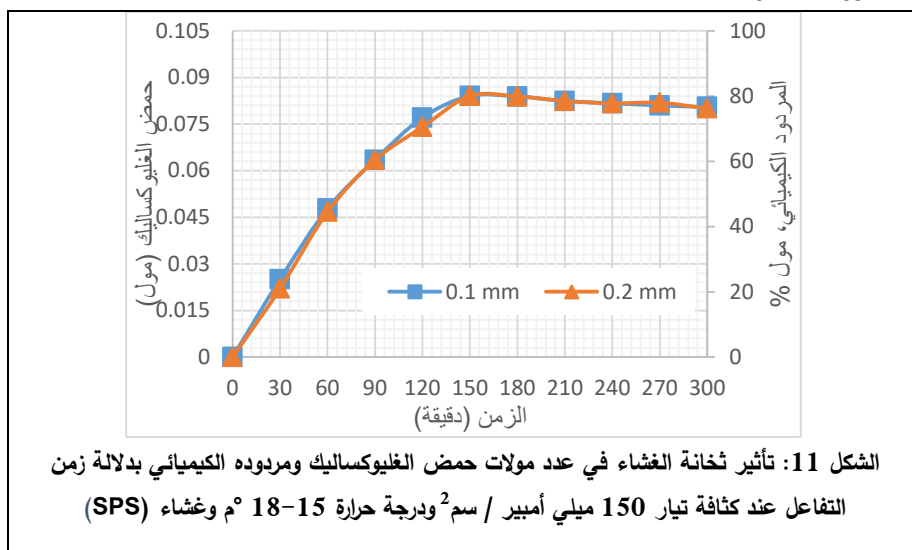
ومن الجدير نكره أنه لا يمكن ضبط درجة حرارة التفاعلات الكهركيميائية عند درجة محددة وإنما عند مجال من درجات الحرارة. ويعزى ذلك إلى أن إجراء التفاعلات الكهركيميائية عند كثافة تيار مرتفعة يقود إلى ارتفاع درجة حرارتها بشكل مزامن بسبب مقاومة المحاليل لمرور التيار الكهربائي والتي قد تصل دون تبريد فعال حتى 80 °م.

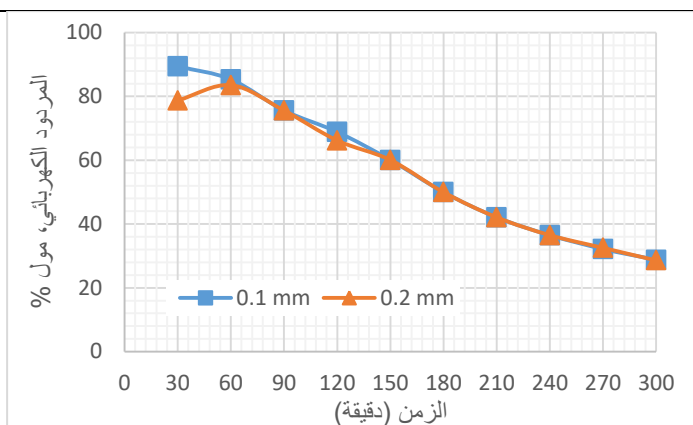
4- تأثير ثخانة الغشاء:

دُرس تأثير الثخانة بتطبيق كل من الغشائين (SPS) بثخانة 0.1 و 0.2 مم على خلية الاصطناع عند درجة حرارة 15-18 °م وعند الشروط ذاتها الواردة في القسم العملي، وكثافة التيار على المهبط 150 ميلي أمبير/سم². تلعب ثخانة الغشاء دورًا هامًا في المقاومة

إرجاع حمض الحماض كهركيميائيًا إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد، معمولي

الكهربائية الكلية للخلية، وتعدّ مقاومته الأكبر مقارنة بمقاومة المحاليل والمساري. إلا أن الغشاء الأكثر ثخانة يصبح أكثر مقاومة ميكانيكية وأكثر مقاومة للتسريب. لم تؤثر ثخانة الغشاء في المردودين الكيميائي والكهربائي، ولم تؤثر أيضًا في نسبة التحويل والانتقائية بالنسبة لحمض الغليوكساليك، انظر الشكلين (11 و12)، نظرًا لأن التفاعل يتم عند شدة تيار ثابتة، غير أنه يدل من جهة أخرى على أنّ زمر السلفون متوزعة بشكل متساوٍ في كتلة بوليمر الغشاء سواء من جهة المقطع أو السطح، مما سمح لأيونات الهيدروجين بالعبور بين طرفيه بالمعدّل نفسه.





الشكل 12: تأثير ثخانة الغشاء في المرود الكهربائي بدلالة زمن التفاعل عند كثافة تيار ميلي أمبير / سم² ودرجة حرارة 15-18 °م وغشاء (SPS)

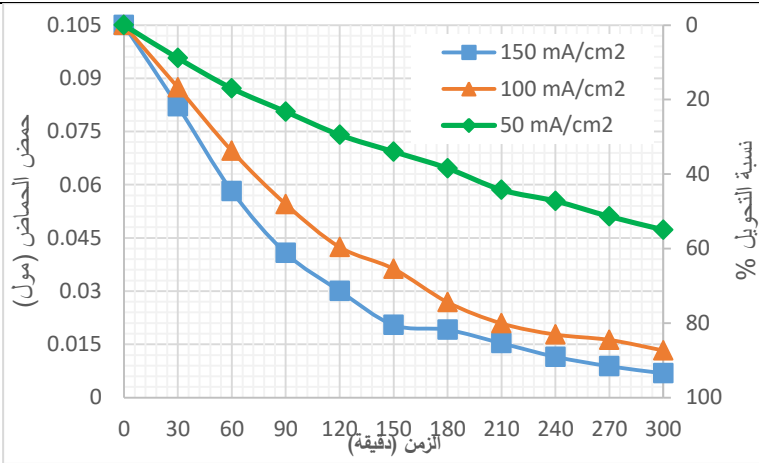
كثافة التيار:

دُرس تأثير كثافة التيار في عملية الإرجاع عند كثافات تيار 50، 100 و150 ميلي أمبير/سم² بتطبيق غشاء (SPS) 0.2 مم على خلية الاصطناع عند درجة حرارة 15-18 °م وباقي الشروط المذكورة في القسم العملي. تتناسب سرعة استهلاك المركب المتفاعل r_i وسرعة تشكل المركب الكيميائي r_j طرْدًا مع كثافة التيار الكهربائي وفق تقاضل قانون "فاراداي".

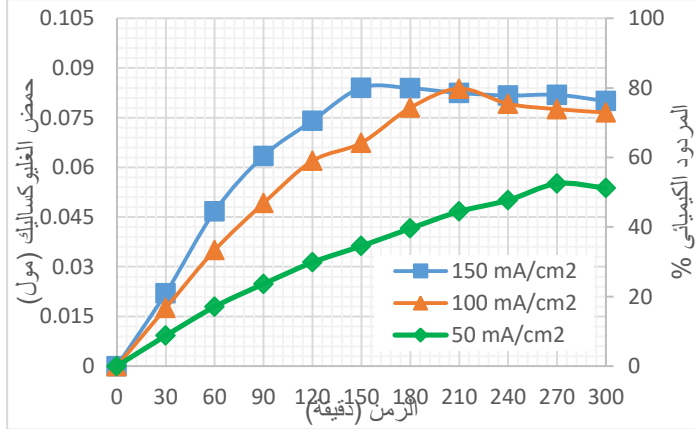
وحسب الشكل (13)، نلاحظ أنّ زيادة كثافة التيار من 50 إلى 100 ثم إلى 150 ميلي أمبير/سم² قد انعكس في ازدياد سرعة تحويل حمض الحماض الابتدائية متمثلاً بازدياد ميل مماس منحنى عدد المولات عند لحظة انطلاق التفاعل. كما انعكس في ازدياد سرعة تشكل حمض الغليوكساليك الابتدائية وسرعة الوصول إلى المرود الكيميائي الأعظمي عند زمن

إرجاع حمض الحماض كهركيميائيًا إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد،
معمولي

150 عوضًا عن 210 دقيقة و270 دقيقة، شكل (14). يبدأ بعدها عدد مولات حمض الغليوكساليك بالانخفاض بوتيرة أخف عند استعمال كثافة تيار كهربائي منخفضة لصالح تشكّل المركب الثانوي حمض الغليكوليك، حسب الأشكال (15) و(16) بالتوافق بالنتائج والملاحظات مع لمراجع [4] و[13]. كما تجلّى ذلك في انخفاض المردود الكهربائي وفق الشكل (17).

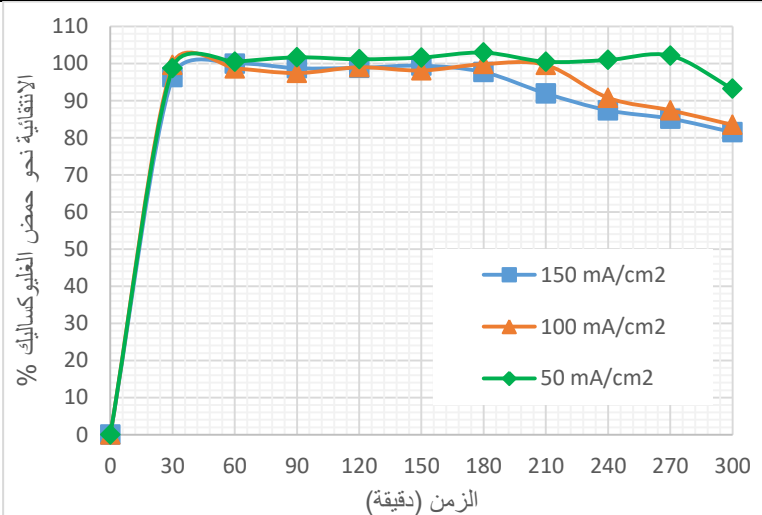


الشكل 13: تأثير كثافة التيار في عدد مولات حمض الحمض ونسبة تحويله بدلالة زمن التفاعل عند درجة حرارة 15-18 °م وبتطبيق الغشاء (SPS) بثخانة 0.2 مم

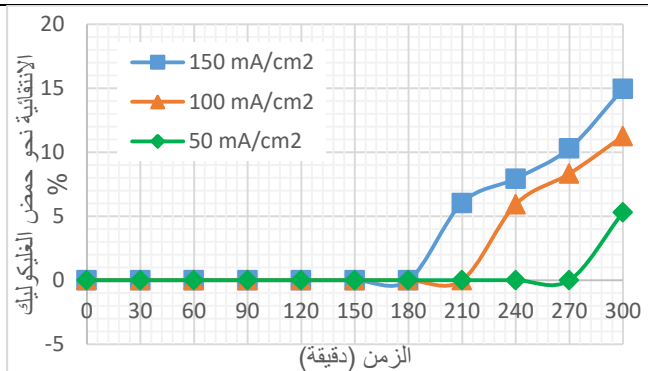


الشكل 14: تأثير كثافة التيار في عدد مولات حمض الغليوكساليك والمردود الكيميائي بدلالة زمن التفاعل عند درجة حرارة 15-18 °م وبتطبيق الغشاء (SPS) بثخانة 0.2 مم

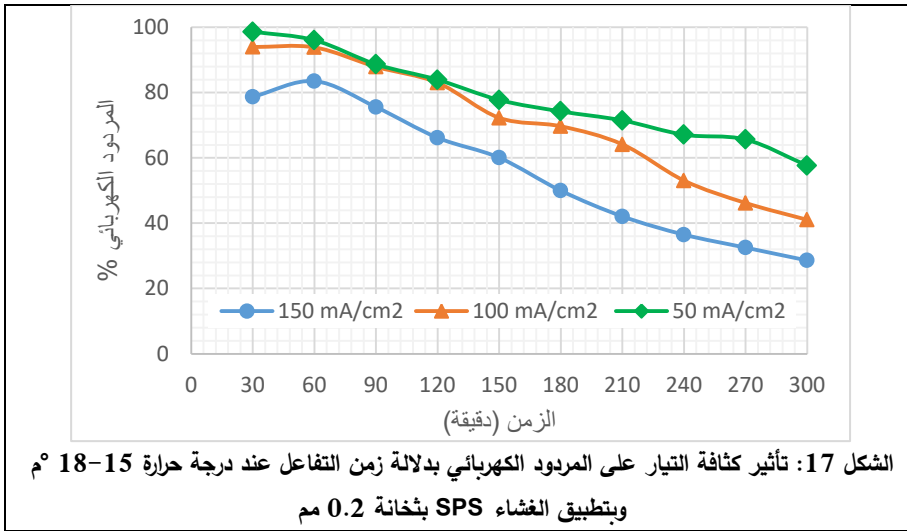
إرجاع حمض الحماض كهركيميائيًا إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد، معمولي



الشكل 15: تأثير كثافة التيار في الانتقائية بالنسبة لحمض الغليوكساليك بدلالة زمن التفاعل عند درجة حرارة 15-18 °م وتطبيق الغشاء (SPS) بثخانة 0.2 مم



الشكل 16: تأثير كثافة التيار في الانتقائية بالنسبة لحمض الغليوكريك بدلالة زمن التفاعل عند درجة حرارة 15-18 °م وتطبيق الغشاء (SPS) بثخانة 0.2 مم



6- تأثير تركيز حمض الحماض الابتدائي

يفضل استعمال التراكيز الأكبر من المادة المتفاعلة عند ثبات الحجم للحصول على سرعة أكبر وعدد مولات أكبر من المنتج وتكلفة أقل. كما أن استعمال تراكيز منخفضة منها في الخلية الكهركيميائية يؤثر تأثيرًا كبيرًا في مقاومتها الكهربية مما يستلزم تطبيق كمون أكبر للوصول إلى كثافة التيار المطلوبة. وقد استعمل التركيز المشبع من حمض الحماض البالغ 0.7 M في المراجع [8، 9]. واعتمدنا التركيز المشبع نفسه من حمض الحماض وقدره 0.7 M في دراستنا بناءً على ذلك؛ لأنه الأفضل من الناحية الصناعية.

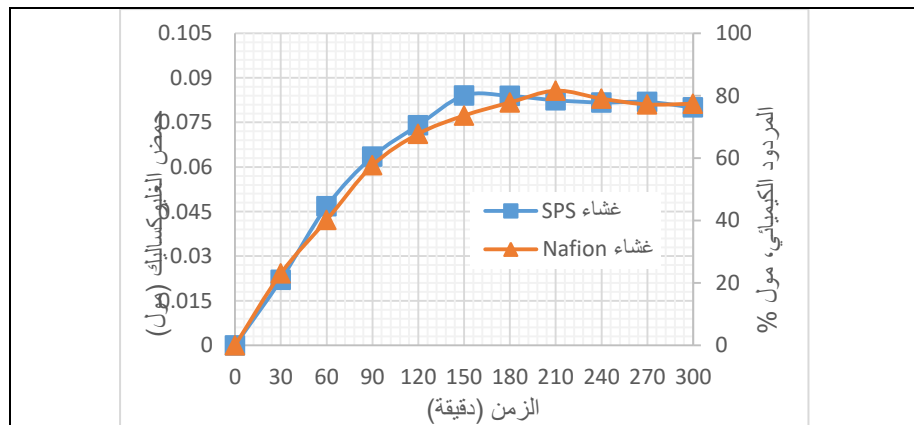
7- مقارنة أداء الغشاء بآخر صناعي

طبّق غشاء Nafion117 المحفوظ بمحلول حمض كلور الماء 10% على خلية الاصطناع عند درجة حرارة 15-18 °م وكثافة تيار 150 ميلي أمبير/سم² بالإضافة للشروط الواردة في القسم العملي، وتمت مقارنة النتائج مع نتائج غشاء (SPS) 0.2 مم عند الشروط نفسها.

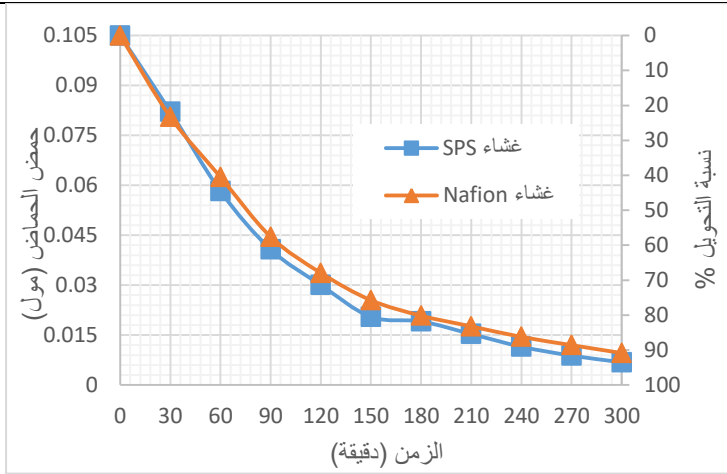
إرجاع حمض الحماض كهركيميائيًا إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد،
معمولي

حصلنا على نتائج متطابقة لأداء الغشاء بين ضمن خطأ التجربة حسب الأشكال (18-21)،
وامتاز غشاء النافيون بديمومة أعلى لانتقائية المنتج الرئيس حتى الزمن 300 دقيقة. فيما
أبدى غشاء (SPS) مردودًا كهربائيًا أعلى، وذلك عائد إلى أن غشاء (SPS) رقم (1) له سعة
تبادل أيوني أكبر مقارنة بغشاء النافيون حسب التوصيف في الجدول (2) ما رفع من سرعة
تبادل

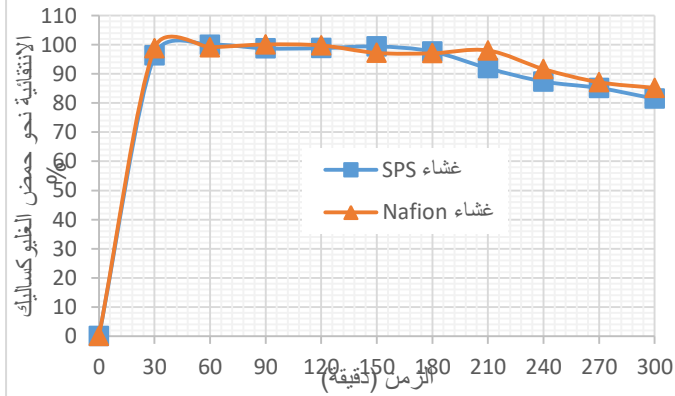
البروتونات عبر الغشاء وبالتالي المردود الكهربائي.



الشكل 18: تأثير نوع الغشاء في عدد مولات حمض الغليوكساليك والمردود الكيميائي بدلالة زمن التفاعل
عند درجة حرارة 15-18 م وبتطبيق الغشاء بثخانة 0.2 مم وكثافة تيار 150 ميلي أمبير/سم²

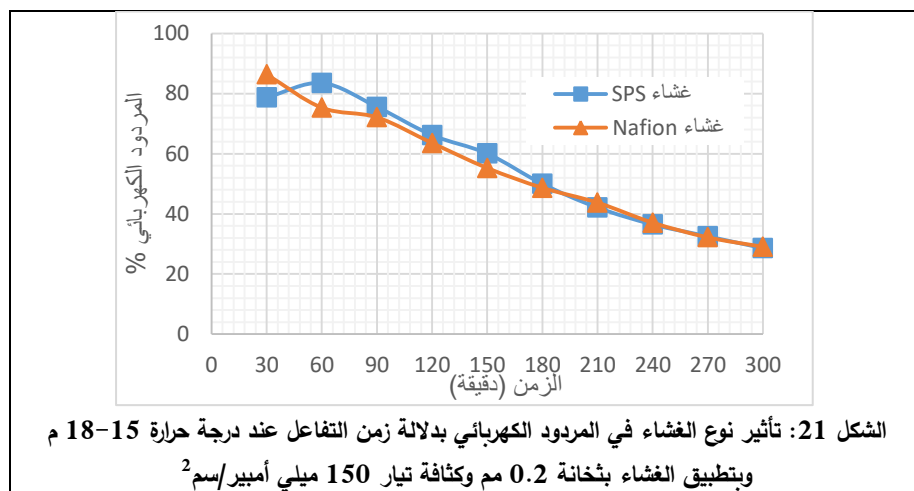


الشكل 19: تأثير نوع الغشاء في عدد مولات حمض الحمض ونسبة تحويله بدلالة زمن التفاعل عند درجة حرارة 15-18 م وبتطبيق الغشاء بثخانة 0.2 مم وكثافة تيار 150 ميلي أمبير/سم²



الشكل 20: تأثير نوع الغشاء في الانتقائية بالنسبة لحمض الخليوكساليك بدلالة زمن التفاعل عند درجة حرارة 15-18 م وبتطبيق الغشاء بثخانة 0.2 مم وكثافة تيار 150 ميلي أمبير/سم²

إرجاع حمض الحمض كهريميائيًا إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد، معمولي



8- تكرارية الطريقة

أعيد الاصطناع عند الشروط المثلى: درجة حرارة 15-18 °م، ثخانة الغشاء 0.2 مم، كثافة التيار على المهبط 150 ميلي أمبير/سم²، تركيز حمض الحمض الابتدائي 0.7 M وباستعمال غشاء (SPS) عند ثلاث مرات اصطناع للتأكد من التكرارية، يبين الجدول (4) الانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي لكل من المردود الكيميائي والكهربائي والانتقائية ونسبة التحويل عند الزمن 150 دقيقة.

الجدول 4: الانحراف المعياري العادي والنسبي لكل من المردودين الكيميائي والكهربائي

والانتقائية ونسبة التحويل عند الزمن 150 دقيقة

المقادير (مول%)	الانحراف المعياري	الانحراف المعياري النسبي %RSD
المردود الكيميائي	2.43 %	2.92
نسبة التحويل	2.65 %	3.31
الانتقائية	4.87 %	4.85
المردود الكهربائي	1.76 %	2.92

الاستنتاجات:

أُصطنع حمض الغليوكساليك كهركيميائيًا بنجاح بإرجاع حمض الحمض بوجود غشاء انتقائي من البولي ستايرين المسلفن غير المتشابك باستعمال خلية مقسومة مزودة بمصعد من ثنائي أكسيد الرصاص ومهبط من الرصاص، فصلنا على مردود كيميائي لحمض الغليوكساليك مقداره $2.43 \pm 80.04\%$ بانتقائية بلغت $4.87 \pm 99.42\%$ عند الزمن 150 دقيقة ودرجة حرارة 15-18 °م وكثافة تيار مهبطي 150 ميلي أمبير/سم² وتركيز حمض الحمض الابتدائي M 0.7، فيما بلغ المردود الكهربائي $1.76 \pm 60.07\%$.

وُدُرس تأثير كل من درجة الحرارة وثخانة الغشاء وكثافة التيار في المردودين الكيميائي والكهربائي للتفاعل. فأدى رفع درجة الحرارة إلى انخفاض نسبة التحويل والانتقائية والمردودين الكيميائي والكهربائي، فيما لم يؤثر تخفيض ثخانة الغشاء من 0.2 إلى 0.1 في نسبة التحويل أو الانتقائية واقتصر تأثيره في نقصان مقاومة انتقال التيار. في حين أدت زيادة كثافة التيار المهبطي إلى تحسن ملموس في نسبة التحويل وسرعة تشكّل المنتج.

لوحظ تشكّل حمض الغليكوليك بعد أكثر من 120 دقيقة على بدء التفاعل تبعًا للشروط المطبقة وبالتزامن مع انخفاض انتقائية حمض الغليوكساليك، وعزي ذلك إلى انخفاض تركيز حمض الحمض في المحلول، بالتالي ازدياد فرصة إعادة امتزاز حمض الغليوكساليك وإرجاع أدهيده إلى غول. وشجّع ازدياد كل من كثافة التيار ودرجة الحرارة تشكّل حمض الغليكوليك بسبب درجة التحويل العالية.

لم تؤثر حالة عدم تشبيك غشاء البولي ستايرين المسلفن (SPS) على إمكانية استعماله في التفاعل المدروس نظرًا للشروط التشغيلية اللطيفة لهذا الاصطناع من حيث درجة الحرارة و عدم تشكّل مواد مؤكسدة تهاجم بنية الغشاء في أثناء عمله. وتبيّن أن انتقال البروتون عبر الغشاء المستعمل يكون على شكل هيدرونيوم.

إرجاع حمض الحماض كهركيميائياً إلى حمض الغليوكساليك باستعمال غشاء... بوسنه لي، عبد الواحد،
معمولي

حصلنا على نتائج متطابقة لأداء الغشاء (SPS) مقابل نظيره الصناعي النافيون Nafion117، وامتاز غشاء النافيون بديمومة أعلى لانتقائية المنتج حتى الزمن 300 دقيقة. في حين أبدى غشاء (SPS) مردوداً كهريائياً أعلى يعود لسعة تبادل أيوني أكبر.

المراجع:

1. Mattioda, Georges and Christidis, Yani., 2000. Glyoxylic acid. Stains, France. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 17, pp. 89-91.
2. Cardoso, David S.P., Šljuki, Biljana., Santos, Diogo M.F and Sequeira, César A.C., 2017. Organic Electrosynthesis: From Laboratorial Practice to Industrial Applications. Portugal. American Chemical Society. pp. 1-42.
3. Frontana-Uribe, Bernardo A., Little ,R. Daniel., Ibanez, Jorge G., Palma, Agustin and Vasquez-Medrano, Ruben., 2010. Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry. Mexico. The Royal Society of Chemistry Green Chemistry. Vol. 12. pp. 2099–2119.
4. Scott, K., 1992. The role of temperature in oxalic acid electroreduction. UK. Electrochimica Acta. Vol. 37. pp. 1381-1388.
5. Shuo, Wang and Su-fang, Wu., 2006. Study on electro-synthesis glyoxylic acid from oxalic acid. China. Journal of guangzhou.
6. Xin Chunan, Wei and Xiao, Liu., 2001. Study on the electrolytic reduction of oxalic acid to glyoxylic acid without diaphragm. China. Journal of guangzhou.
7. Song, Liao., Peng, Deng and Hui Rong, Yang., 2000. Study on the electrolytic reduction of oxalic acid to glyoxylic acid. China. Journal of guangzhou.
8. Ochoa, J. R, Diego, A. De and Santa-Olalla, J., 1993. Electrosynthesis of glyoxylic acid using a continuously electrogenerated lead cathode. Spain. Journal of applied electrochemistry. Vol. 23. pp. 905-909.
9. Kranke, P., Matschiner, H., Trutschel, R and Wahren, M., 1993. Isotope Effects in the Electrochemical Reduction of Oxalic Acid-D2 and Benzoic Acid-D. Germany. Taylor and Francis. Vol. 29. pp. 187-191.
10. Scott, K., Colbourne, A. P. and Perry, S. D., 1990. A study of glyoxylic acid synthesis in an undivided cell. UK. Electrochimica acta. Vol. 35. pp. 621-623.
11. Gagyí-P.A.Lffy., Prepostffy, E and Koranyi, Gy., 1985. Electrosynthesis of glyoxylic acid. Hungary Periodica Polytechnica Chemical. Vol. 29. pp. 95-101.

12. Goodridge, F., Lister, K., Plimley, R. E and Scott, K., 1980. Scale-up studies of the electrolytic reduction of oxalic to glyoxylic acid. UK. Journal of applied electrochemistry. Vol. 10. pp. 55-60.
13. Pickett, D. J and Yap, K. S., 1974. A study of the production of glyoxylic acid by the electrochemical reduction of oxalic acid solutions. Manchester UK. Journal of applied electrochemistry. Vol. 4. pp. 17-23.
14. Peighamardoust, S.J., Rowshanzamir, S and Amjadi, M., 2010. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. Iran. International journal of hydrogen energy. Vol. 35. pp. 9349- 9348.
15. Carr, J. P and Hampson, N. A., 1972. *The lead dioxide electrode*. England. Chemical Reviews. Vol. 72. pp. 679-703.
16. Zhang, Zhiyong ., Zhao, Dishun and Xu, Baoyun., 2012. Analysis of Glyoxal and Related Substances by Means of High-Performance Liquid Chromatography with Refractive Index Detection. China. Journal of Chromatographic Science. Vol. 51. pp. 893-898.
17. Abdulwahed, Mazhar., Mamoly, Lamia and Bosnali, Wael., 2020. A Simple Spectrophotometric Method for Determination of Glyoxylic Acid in Its Synthesis Mixture. Damascus, Syria. International Journal of Analytical Chemistry. Vol. 2020. pp. 1-9.
18. Silverstein, Robert M., Webster, Francis X. and Kiemle, David J., 2005. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th. USA . John Wiley and sons, pp. 72-126.
19. Pivovar, Bryan S., Smyrl, William H and Cussler, Edward L., 2005. Electro-osmosis in Nafion 117, Polystyrene Sulfonic Acid, and Polybenzimidazole. Minneapolis, USA. Journal of The Electrochemical Society. Vol. 152. pp. 53-60.