



## بررسی رفتار جذبی رنگینه آبی متیلن روی کانی رسی مونت‌موریلونیت

مزدک ولیدی<sup>۱</sup>، سعید بازگیر<sup>۲</sup>، ابوسعید رشیدی<sup>۱</sup>، محمداسماعیل یزدان‌شناس<sup>۳</sup>

### چکیده

در این تحقیق اثر عواملی نظیر زمان فرایند جذب، غلظت رنگینه، pH محیط و دما بر فرایند جذب رنگینه آبی متیلن روی کانی رسی مونت‌موریلونیت به منظور شناخت رفتار جذبی این کانی و تعیین ظرفیت جذب آن نسبت به رنگینه آبی متیلن مورد بررسی قرار گرفت. انجام فرایندهای جذب در محیطهایی با pH ۳ تا ۱۱ نشان داد که فرایندهای انجام گرفته در محیطهای قلیایی از نقطه نظر میزان جذب این رنگینه کاتیونی موفق تر بوده اند. ایزوترمهای جذب آبی متیلن روی مونت-موریلونیت در دمای محیط، ۴۰°C و ۶۰°C انجام گرفت. نتایج نشان داد که میزان جذب با افزایش غلظت رنگینه افزایش یافته و مقدار متوسط جذب تعادلی در حدود ۶۳۰ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب بدست آمده است. همچنین نتایج نشان داد که ظرفیت جذب در این فرایند نسبت به دما حساس نبوده و با افزایش دما تغییر نمی یابد. بررسی اثر زمان جذب نشان داد که فرایند جذب رنگینه آبی متیلن روی مونت‌موریلونیت واکنشی سریع بوده و در مدت بیست دقیقه فرایند جذب به تعادل رسیده است.

**کلمات کلیدی:** آبی متیلن، مونت‌موریلونیت، جذب سطحی، ایزوترم جذب، تبادل کاتیونی.

### Abstract

In order to study the adsorption behavior of methylene blue from aqueous solution onto montmorillonite, different parameters such as time and temperature of adsorption and pH dependence of the process was investigated. Results of adsorption processes performed in pH range of 3 to 11 showed that adsorption capacity increased in mediums with higher pH. Adsorption isotherms showed that amount of adsorbed dye increased by increasing dye concentration and reached to equilibrium amount of 630 mg/g after 1 hr. Comparison between obtained results from isotherm experiments carried out in different temperatures showed that there is no specific correlation between dye adsorption and temperature of the process. Also approximately equal adsorption capacity in each temperature was achieved. Investigation of adsorption time showed that the adsorption of methylene blue onto montmorillonite reached to equilibrium value in early minutes of the process.

**Keywords:** methylene blue, montmorillonite, adsorption, adsorption isotherms.

۱. گروه مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران. مسئول مکاتبات: validi.m@srbiau.ac.ir

۲. گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

۳. گروه مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران.

## ۱. مقدمه

رسها (کانیهای رسی) بدلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر بفرد نظیر ساختار لایه ای، سطح مخصوص زیاد و ظرفیت تبادل کاتیونی می توانند با طیف وسیعی از ترکیبات آلی به صورت های گوناگون واکنش دهند. یکی از مهمترین این واکنشها نفوذ مولکولهای آلی در فضای بین لایه ای کانیهای رسی می باشد که تحت عنوان میان افزایی<sup>۱</sup> شناخته می شود [۱]. از بین کانی های رسی، سیلیکات های لایه ای منبسط شونده نظیر مونت موریلونیت به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، ظرفیت تورم، مساحت سطح زیاد و ظرفیت جذب قوی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۲].

مونت موریلونیت به خانواده ای از سیلیکات های لایه ای بنام اسمکتیت ها یا سیلیکاتهای لایه ای ۱:۲ تعلق دارد. هر لایه از ضخامتی در حدود یک نانومتر برخوردار بوده و از دو صفحه سیلیکای چهاروجهی ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) که صفحه ای از هیدروکسید آلومینیوم هشت وجهی ( $\text{AlO}_6^{9-}$ ) را در برگرفته اند تشکیل شده است. با قرارگیری لایه های سیلیکاتی روی هم فاصله ای بین آنها بوجود می آید که به فاصله بین لایه ای<sup>۲</sup> معروف می باشد (شکل ۱). این لایه ها توسط نیروهای ضعیف واندروالسی به یکدیگر متصل شده اند. جانشینی آلومینیوم توسط منیزیم یا آهن دو ظرفیتی بار منفی در ساختار ایجاد می کند که این بار منفی بواسطه حضور کاتیونهایی نظیر سدیم، پتاسیم یا کلسیم در فاصله بین لایه ای خنثی می گردد. به بیان دیگر از مهمترین خواص این دسته از کانیهای رسی می توان به منفی بودن بار لایه های سیلیکاتی اشاره کرد که با کاتیونهای فلزی هیدراته شده موجود در فضای بین لایه ها به تعادل رسیده است.

کاتیونهای آلی این توانایی را داشته که با کاتیونهای بین لایه ای تعویض شده و جذب لایه های آنیونی رس گردد. برهمکنشهای مونت موریلونیت با طیف وسیعی از مولکولهای آلی اخیراً بررسی شده است [۱]. از این بین فرایند جذب رنگینه های کاتیونی روی رس تحقیقات متعددی را به خود اختصاص داده است [۴-۷]. خواص نورفیزیک<sup>۳</sup> و نورشیمی<sup>۴</sup> متفاوتی برای سیستمهای رنگینه-رس گزارش شده است که کاربردهای فراوانی را برای اساس فرایندهای نوری این سیستمها رقم زده است [۸]. همچنین ظرفیت بالای جذب این مواد در جذب رنگینه ها آنها را به عنوان جاذبهایی با کارایی بالا و قیمت ارزان در حذف رنگینه ها از پسابهای رنگی مطرح ساخته است [۹، ۱۰].

<sup>1</sup> - Intercalation

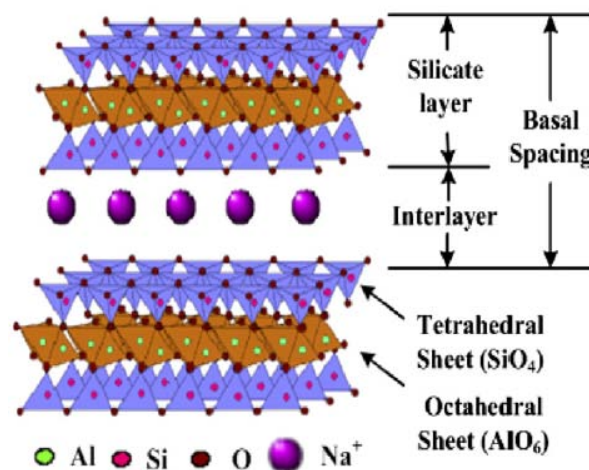
<sup>2</sup> - Gallery or interlayer spacing

<sup>3</sup> - Photo-physics

<sup>4</sup> - Photo-chemistry

اخیراً ایده تهیه نانوکامپوزیتهایی از طریق میان افزایی رس با رنگینه کاتیونی و پراکنش آن در بستر پلیمری که ممکن است به لایه لایه شدن آنها بیانجامد به ایجاد زمینه جدیدی در حیطه مواد چندمنظوره و معرفی رنگزای جدیدی مناسب برای رنگ کردن پلاستیک ها گشوده است. این رنگزای جدید، اولین بار توسط فیشر<sup>۵</sup> و همکاران تحت عنوان نانوپیگمنت معرفی گردید [۱۱]. این محققین ساخت نانوپیگمنت یا رنگدانه رسی را براساس میان افزایی مونت موریلونیت با تعدادی از رنگینه های کاتیونی و استفاده از آن در رنگ نمودن رزینهای پایه آبی و پلی اتیلن را گزارش نموده اند. در تحقیق انجام گرفته توسط باچاتاریا<sup>۶</sup> و همکاران [۱۲] گزارش شده است که نانوپیگمنت ساخته شده از میان افزایی مونت موریلونیت با رنگینه رودآمین از ثبات نوری بالاتری نسبت به رنگینه خالص در بستر پلی پروپیلن برخوردار است.

به جهت رسیدن به درکی از فرایند جذب سطحی رنگینه کانیونی آبی متیلن روی مونت موریلونیت و بهره گیری از آن در راستای دستیابی به شرایط بهینه ساخت رنگدانه پایه رسی، ماهیت و خواص جذبی این رنگینه روی مونت موریلونیت ساخت داخل پس از بررسی اثرات پی اچ، دما و زمان روی مقدار جذب رنگینه، مدنظر قرار داده شد. انطباق داده های بدست آمده با مدل های جذبی نظیر لانگمویر و فروندلیش به منظور ارزیابی مکانیزم جذب رنگینه روی مونت موریلونیت انجام گرفت. شمای کلی از ساختار مونت موریلونیت در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. نمای شمایی از ساختار مونت موریلونیت و کاتیونهای بین لایه ای [۳]

<sup>5</sup>- Fischer

<sup>6</sup>- Bhattacharya

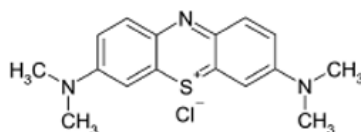
## ۲. مواد

### ۱.۲. مونت موریلونیت

مونت موریلونیت مورد نیاز به روش خالص سازی هیدروسیکلونی از خاک رس بنتونیت با خلوص ۹۱٪ تهیه شده است. ظرفیت تبادل کاتیونی<sup>۷</sup> (CEC) این محصول با استفاده از روش استات آمونیوم [۱۳] تعیین شده که برابر با ۱۰۲ میلی اکی والان به ازاء هر ۱۰۰ گرم مونت موریلونیت بوده است.

### ۲.۲. آبی متیلن

رنگینه بکار رفته در ساخت رنگدانه رسی، آبی متیلن<sup>۸</sup> یا بازیک آبی شماره ۹ (C.I. 52015)، به وزن مولکولی g/mole ۳۶۴/۴۶ بوده است. این رنگینه گونه صنعتی بوده و محصول شرکت Schwan کشور چین می باشد. ساختمان شیمیایی این رنگینه در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲. ساختمان شیمیایی رنگینه آبی متیلن

## ۳. روش کار

### ۱.۳. اثر پی اچ (pH)

به منظور مطالعه اثر pH محیط بر جذب رنگینه توسط مونت موریلونیت و تعیین مقدار بهینه آن، آزمایشات جذبی به شرح زیر انجام گرفت. ابتدا محلولهای از رنگینه با غلظت ۳۰۰ ppm تهیه و pH هریک توسط محلول سود و اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال در محدوده ۳ تا ۱۱ تنظیم شده است. مقدار ۰/۱ گرم مونت موریلونیت به ۱۵۰ میلی لیتر از محلول رنگینه اضافه شده و فرایند جذب به کمک همزن مغناطیسی در دور ۱۰۰۰ rpm به مدت یک ساعت در دمای محیط انجام گرفته است. لازم به ذکر است که اثر pH محلول رنگینه روی رفتار جذبی رنگینه و بررسی حساسیت رنگینه نسبت به تغییرات آن در

<sup>7</sup> - Cation exchange capacity

<sup>8</sup> - Methylene Blue (C.I. Basic Blue 9)

محدوده فوق در نبود جذب بررسی و مشاهده گشت که تغییر pH، تغییر طول موج مربوط به بیشترین جذب ( $\lambda_{max}$ ) را به طول موجهای بالاتر یا پایین تر از ۶۶۴nm در پی نداشته است و فقط در محیط قلیایی با پی اچ برابر ۹ و ۱۱ مقداری از شدت جذب رنگینه در این طول موج کاسته شده است. در این بررسی با توجه به حساسیت رنگینه های بازیک به محیط های شدیداً قلیایی، از بررسی pH های بیشتر از ۱۱ اجتناب شده است.

### ۱.۲.۳. ایزوترمهای جذب و بررسی اثر زمان واکنش

برای ایزوترمهای جذب رنگینه متیلن آبی روی مونت موریلونیت در سه دمای ۲۵°C (محیط)، ۴۰°C و ۶۰°C، حمامهایی با غلظتهای مختلفی از رنگینه در محدوده ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر در pH بهینه تهیه و پس از اضافه کردن ۰/۱ گرم مونت موریلونیت، فرایند جذب به مدت یک ساعت انجام گرفت. سرعت جذب رنگینه روی جاذب رسی توسط انجام فرایند جذب در زمانهای مختلف بررسی شده است. در این مرحله محلولی از رنگینه متیلن آبی با غلظت ۳۰۰ ppm در pH بهینه تهیه و پس از افزودن مقدار ۰/۱ گرم مونت موریلونیت عملیات جذب در زمانهای مختلف بین ۵ تا ۳۶۰ دقیقه در دمای محیط انجام شده است.

پس از پایان یافتن فرایند جذب، جداسازی جاذب از محلول رنگی، توسط دستگاه سانتریفیوژ مدل (3-18K) ساخت شرکت SIGMA کشور آلمان، در دور ۴۰۰۰rpm به مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفته است. به منظور استانداردسازی رنگینه های مصرفی و همچنین تعیین غلظت رنگینه باقیمانده در پساب پس از عملیات جذب، از دستگاه اسپکتروفوتومتر جذبی فرابنفش مدل Cary300 ساخت شرکت Cary Varian استفاده شده است. پس از تعیین طول موج مربوط به بیشترین جذب ( $\lambda_{max}$ )، خطی بودن معادله بیر-لامبرت توسط رابطه ای بین غلظت و جذب محلولهای رنگی رقیق شده در برای رنگینه آبی متیلن تایید شده است. میزان غلظت سرریز پس از جداسازی و رقیق شدن، توسط دستگاه جذب فرابنفش در طول موج  $\lambda_{max}$  رنگینه آبی متیلن (۶۶۴ nm) محاسبه شده است. پس از تعیین غلظت پساب، مقدار رنگینه برداشت شده بر حسب میلی گرم ماده جذب شونده به ازای هر گرم جاذب (mg/g) از رابطه شماره ۱ محاسبه شده است:

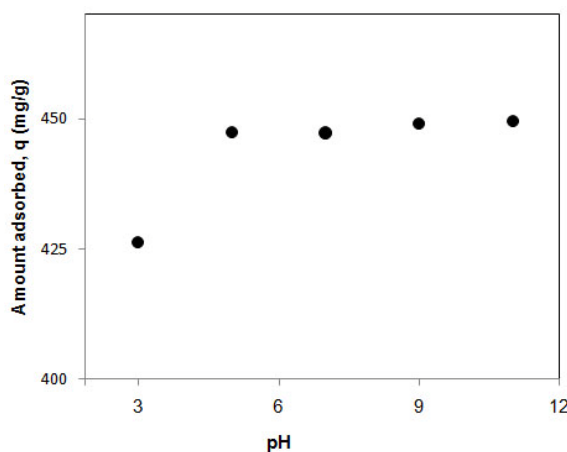
$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad \text{رابطه ۱}$$

در این رابطه  $C_0$  و  $C$  به ترتیب غلظتهای اولیه و نهایی رنگینه در حمام بر حسب میلی گرم بر لیتر (mg/l)،  $V$  حجم محلول مورد استفاده بر حسب میلی لیتر و  $m$  وزن جاذب بر حسب گرم می باشد.

#### ۴. نتایج و مباحث

##### ۱.۴. اثر pH بر مقدار جذب رنگینه آبی متیلن روی مونت موریلونیت

اثر pH محلول رنگینه آبی متیلن روی مقدار رنگینه جذب شده از طریق تغییر pH اولیه حمامهای جذب در محدوده ۳ تا ۱۱ در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایشات اولیه نشان داد که رنگ محلولها در محدوده pH بین ۳ تا ۱۱ پایدار بوده است. نتایج این بررسی یعنی میزان رنگینه برداشت شده توسط جاذب رسی در مقابل pH محلولهای رنگینه در شکل ۳ نشان داده شده است.

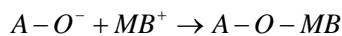
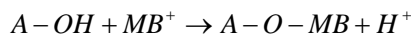


شکل ۳. اثر pH بر برداشت رنگینه آبی متیلن توسط مونت موریلونیت

همانگونه که ملاحظه می گردد افزایش pH محیط از ۳ به ۵ افزایش جذب آبی متیلن توسط مونت موریلونیت را در پی داشته است. این روند در pH های بیشتر از ۵ آهسته شده و میزان برداشت رنگینه تقریباً ثابت باقی مانده است. روند جذب در pH های قلیایی ۹ و ۱۱ کامل و بازدهی برداشت رنگینه تقریباً صد درصد شده است که معادل میزان جذبی در حدود ۴۵۰ mg/g بوده است. تأثیر pH محیط بر جذب آبی متیلن روی مونت موریلونیت به تغییر چگالی بار در سطح لایه های سیلیکاتی در محلولهایی با pH های مختلف مربوط است. به بیان دیگر pH محیط هم بار سطحی جاذب و هم میزان یونیزه شدن مولکولهای ماده جذب شونده (رنگینه) را تغییر می دهد. در محیطهای اسیدی کاتیونهای قابل تبادل رس به شکل فزاینده ای با پروتون ها جایگزین می شوند که این مسأله سبب اختلال فرایند تبادل با رنگینه می گردد. بدین ترتیب که اسیدی بودن محیط، بار منفی سطح لایه های سیلیکاتی رس را کاهش داده و تمایل آن را به رنگینه کاتیونی کاهش می دهد [۴]. از طرف دیگر در محیط اسیدی پروتونه شدن شدید رنگینه، سهولت جذب آنرا در پی دارد و به نظر می رسد که

ثابت ماندن مقدار بر داشت رنگینه در pH های ۵ تا ۱۱ نتیجه پروتون زدایی از آن در محیط قلیایی و خنثی نمودن اثر بار منفی رس در این شرایط باشد.

افزایش pH محیط، قابلیت جذب سطوح لایه ها در جذب رنگینه متیلن آبی را افزایش می دهد و در محیط های قلیایی بار سطحی لایه های رس، کاملاً منفی است که این مسأله، جذب بیشتر رنگینه را در بر دارد. علاوه بر این لایه های سیلیکاتی رس دارای بار وابسته به pH می باشد که میزان جذب را تحت تأثیر قرار می دهد. لایه های رس همانند سطح لایه ها از اکسیدهای مختلفی تشکیل شده است با این تفاوت که گروه های عاملی هیدروکسیل موجود روی لایه ها در محیط های قلیایی یونیزه شده و سایت بیشتری را برای جذب رنگینه ایجاد می کنند. وابستگی جذب رنگینه آبی متیلن توسط مونت موریلونیت در محیط قلیایی به صورت زیر نشان داده شده است:



حرف A نماینده گروه های عاملی فعال سطح سیلیکات رس نظیر سیلانول ( $Si-O^-$ ) و آلومینول ( $Al-O^-$ ) و  $A-OH$  و  $A-O^-$  نماینده گروه های هیدروکسیل عاملی دست نخورده (خنثی) و یونیزه شده می باشد. در نهایت با توجه به نتایج ارائه شده، پی اچ قلیایی ۹ برای انجام آزمایشات جذب رنگینه روی این کانی به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد و آزمایشات بعدی نظیر ایزوترمها و اثر زمان جذب در این شرایط انجام گرفته است.

#### ۱.۲.۴. ایزوترمهای جذب رنگینه آبی متیلن روی مونت موریلونیت

داده های ایزوترم جذب رنگینه آبی متیلن بدست آمده در غلظت های اولیه مختلف جهت انطباق بر مدل های لانگمویر و فروندلیش مورد بررسی قرار گرفت. شکل خطی مدل لانگمویر به صورت رابطه شماره ۲ می باشد

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad \text{رابطه ۲}$$

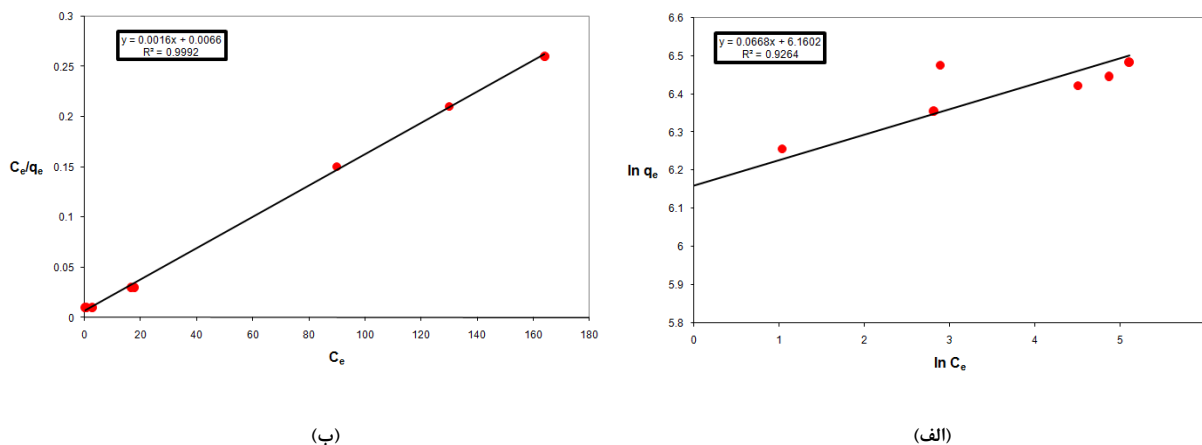
در این رابطه  $q_e$  غلظت تعادلی رنگینه روی جاذب برحسب  $mg g^{-1}$ ،  $C_e$  غلظت تعادلی رنگینه در محلول برحسب  $mg L^{-1}$ ،  $q_{\max}$  ظرفیت تک لایه ای جاذب برحسب  $mg g^{-1}$  و  $K_L$  ثابت جذب لانگمویر برحسب  $L mg^{-1}$  می باشد. با رسم مقادیر  $C_e/q_e$  در برابر  $C_e$  خطی حاصل می شود که شیب این خط  $1/q_{\max}$  و عرض از مبدأ آن  $1/q_{\max} K_L$  را بدست می دهد.

معادله لانگمویر در مورد فرایندهای جذب همگن که جذب هر مولکول ماده جذب شونده روی سطح از انرژی فعال سازی جذب یکسانی برخوردار است صدق می کند [۱۴].

از طرف دیگر صورت خطی معادله فروندلیش در رابطه ۳ ارائه شده است.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{رابطه ۳}$$

در این رابطه  $q_e$  غلظت تعادلی رنگینه روی جاذب برحسب  $\text{mgg}^{-1}$ ،  $C_e$  غلظت تعادلی رنگینه در محلول برحسب  $\text{mgL}^{-1}$ ،  $q_{\max}$  ظرفیت تک لایه ای جاذب برحسب  $\text{mgg}^{-1}$  و  $K_F$  برحسب  $\text{L mg}^{-1}$  و  $n$  اعداد ثابت جذب فروندلیش می باشند. این اعداد ثابت مشخصه سیستم و به ترتیب معرف ظرفیت و شدت جذب می باشند. معادله فروندلیش جهت تشریح سیستم های جذب ناهمگن و غیربرگشت پذیر بکار میرود و به تشکیل تک لایه ها محدود نمی شود [۱۱]. با رسم مقادیر  $\ln q_e$  در برابر  $\ln C_e$  در جذب آبی متیلن روی مونت موریلونیت، خطی حاصل می شود که از شیب آن مقدار  $1/n$  و عرض از مبدأ آن  $K_F$  محاسبه شده است. مقادیر بدست آمده به همراه ضرایب همبستگی معادله لانگمویر ( $r_L^2$ ) و معادله فروندلیش ( $r_F^2$ ) در جدول ۱ گزارش شده است. نمودارهای اشاره شده برای ایزوترم جذب انجام گرفته در دمای محیط و pH بهینه در شکل ۴ ارائه شده است.



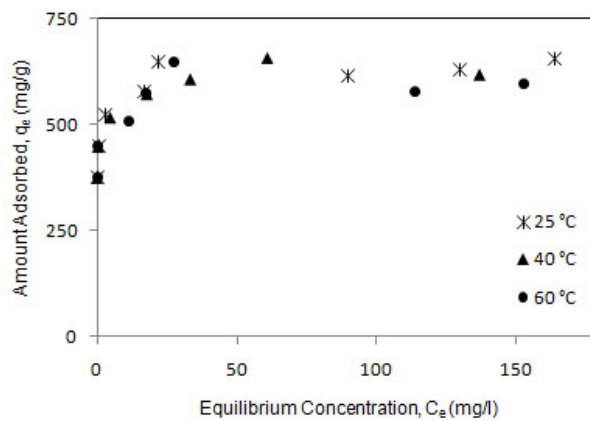
شکل ۴. معادلات خطی ایزوترمهای جذب فروندلیش (الف) و لانگمویر (ب) بر اساس داده های فرایند جذب انجام گرفته در دمای محیط

و pH=۹

جذب آبی متیلن روی مونت موریلونیت در سه دمای متفاوت ( $25^\circ\text{C}$ ،  $40^\circ\text{C}$  و  $60^\circ\text{C}$ ) و در محلولهایی از رنگینه با غلظت متغیر در pH=۹ بمدت یک ساعت انجام شده و نتایج آن در قالب ایزوترمهای جذب در شکل ۵ ارائه شده است. با توجه به روند دیده شده در شکل های ۴ و ۵ و داده های جدول ۱ (از جمله مقادیر ضرایب همبستگی) می توان نتیجه گرفت که ایزوترم



جذب رنگینه آبی متیلن روی جاذب رسی از فرایند جذب تک لایه ای لانگمویر تبعیت می کند. بدین شکل که جذب رنگینه روی رس با اشباع سطح لایه های سیلیکاتی کامل می گردد و مقدار ظرفیت جذب تک لایه ای در حدود  $625 \text{ mg g}^{-1}$  بدست آمده است. از طرفی همانگونه که در شکل ۵ مشاهده می گردد وابستگی چندانی بین ظرفیت جذب مونت موریلونیت و دمای محیط جذب وجود نداشته است و مقدار جذب رنگینه در محلولی از رنگینه با غلظت مشخص در دماهای مختلف ثابت بوده است.



شکل ۵. ایزوترمهای جذب رنگینه آبی متیلن روی مونت موریلونیت در دماهای ۲۵ تا  $60^\circ \text{C}$  و  $\text{pH}=9$

جدول ۱. متغیرها و ثابتهای مربوط به معادلات جذب خطی لانگمویر و فروندلیش

ایزوترم فروندلیش			ایزوترم لانگمویر			دما	
$r_F^2$	N	$K_F$	$r_L^2$	$R_L$	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$q_{\text{max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	( $^\circ \text{C}$ )
۰/۹۲۶۴	۱۴/۹۷	۴۷۳/۵	۰/۹۹۹۲	۰/۰۰۷۴	۰/۲۴۳	۶۲۵	۲۵
۰/۸۲۱۴	۱۵/۳۶	۴۸۴/۴۴	۰/۹۹۷	۰/۰۵۴	۰/۰۳۹	۶۲۵	۴۰
۰/۶۳۶	۲۶/۷۴	۵۰۵/۱	۰/۹۹۷۸	۰/۰۰۷۱	۰/۲۵۴	۵۸۸/۲۳	۶۰

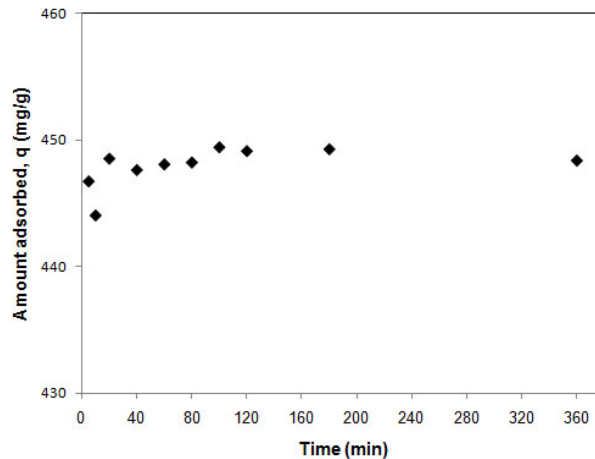
نبود وابستگی ظرفیت جذب مونت موریلونیت به دمای محیط جذب در جذب رنگینه بازیکی آبی شماره ۴۱ روی مونت موریلونیت نیز گزارش شده است [۶]. این محققین علت این امر را به یکنواختی میکروساختار جاذب و اثر آن روی کاهش (سد انرژی) بین محلهای جذب مربوط دانسته اند. زیرا برخلاف نتایج بدست آمده روی مونت موریلونیت، میزان جذب رنگینه بازیکی

روی خاک رس بنتونیت با افزایش دمای جذب، افزایش داشته است. این مسأله حاکی از آن است که بر اثر افزایش دما، مولکولهای رنگینه در طی نفوذ از حفره ها و کانالهای محدود موجود در جاذب و آزادی حرکت (غیر موضعی بودن جذب) بین محلهای جذب مجاور هم بر (سد انرژی) غلبه می کنند. این رفتار به حضور مولکولهای آب بین لایه ای و سیالیت کاتیونهای رنگینه در رقابت با آنها و ارتباط با ساختمان در اثر افزایش دما مربوط می گردد. موضعی بودن جذب توسط ارتفاع سد انرژی بین یک محل جذب مشخص و نواحی مجاور آن نسبت به انرژی حرارتی مولکول جذب شونده تعیین می گردد. بدین ترتیب افزایش انرژی حرارتی به سبب افزایش دمای واکنش، میزان موضعی شدن مولکولهای ماده جذب شونده بین محلهای جذب را کاهش می دهد [۴].

نتایج آزمایشات به خوبی نشان می دهند که مونت موریلونیت از قابلیت بالایی در جذب رنگینه آبی متیلن برخوردارند. واکنش تبادل یونی بین کاتیونهای رنگینه و کاتیونهای تبدالی بین لایه های سیلیکاتی رس به عنوان مهمترین عامل در جذب رنگینه های بازیکی روی مونت موریلونیت مطرح می باشد. داده های بدست آمده در آزمایشات جذب نشان می دهد که مقدار کل رنگینه آبی متیلن جذب شده روی مونت موریلونیت از مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی آن ( $102 \text{ meq}/100\text{g}$ )، بیشتر است (تقریباً  $1/3$  برابر). این مسأله نشان می دهد که برداشت رنگینه توسط مونت موریلونیت نه فقط براساس مکانیزم تبادل یونی بلکه از طریق جاذبه های الکترواستاتیکی بین کاتیون رنگینه و سطوح با بار منفی لایه های سیلیکاتی نیز صورت می گیرد. بیشتر بودن ظرفیت جذب رنگینه از ظرفیت تبادل یونی مونت موریلونیت توسط محققین دیگری نیز گزارش شده است [۵].

#### ۳،۴. اثر زمان جذب رنگینه آبی متیلن روی مونت موریلونیت

جهت بررسی سرعت جذب و ارزیابی دقیق تر کارایی جاذب های رسی در حذف رنگینه، آزمایشات جذب در غلظت ثابتی از محلول رنگینه و دمای محیط در زمانهای مختلف انجام شده و نتایج آن در شکل ۶ ارائه شده است. مشاهده می گردد که جذب رنگینه تقریباً در دقایق ابتدایی واکنش کامل شده و با گذشت بیشتر زمان تغییر چندانی در میزان برداشت رنگینه حاصل نشده است. در ابتدای واکنش یعنی لحظاتی پس از افزودن مونت موریلونیت به محلول رنگینه، مولکولهای رنگینه روی سطوح خارجی ذرات جذب می گردند. این امر به افزایش غلظت رنگینه در محلهای خاص و تشکیل تجمعاتی از رنگینه یعنی مولکولهای دایمر  $(\text{MB}^+)_2$  و تریمر  $(\text{MB}^+)_3$  می انجامد. با گذشت زمان این مولکولها به نواحی بین لایه ای مهاجرت کرده و از غلظت رنگینه روی سطوح خارجی کاسته می شود. همچنین تجمعات رنگینه به واسطه اسیدی بودن این نواحی شکسته شده و کاتیونهای رنگینه جذب می گردند.



شکل ۶. میزان برداشت رنگینه آبی متیلن در مقابل زمان فرایند جذب در دمای محیط

### ۵. نتیجه گیری

نتایج اثر pH محیط جذب بر میزان جذب آبی متیلن روی مونت‌موریلونیت نشان داد که در محیطی با pH اسیدی ۳ کمترین مقدار جذب بدست آمده است. مقدار جذب با قلیایی تر شدن محیط جذب افزایش یافته است و در pH های قلیایی به مقدار ثابتی در حدود ۴۵۰ mg/g رسیده است. ایزوترمهای جذب این رنگینه در سه دمای ۲۵°C (دمای محیط)، ۴۰°C و ۶۰°C نشان داد که ایزوترم جذب رنگینه آبی متیلن روی جاذب رسی از فرایند جذب تک لایه ای لانگمویر تبعیت می کند. این نتایج نشان داد که در این فرایند افزایش دمای واکنش تأثیری بر میزان ظرفیت جذب جاذب رسی نداشته است. نتایج بررسی اثر زمان جذب آبی متیلن روی جاذب رسی نشان داد که جذب رنگینه تقریباً در دقایق ابتدایی واکنش کامل شده بطوریکه پس از گذشت بیست دقیقه فرایند جذب به تعادل رسیده است. با گذشت بیشتر زمان، تغییرچندانی درمیزان برداشت رنگینه حاصل نشده است. این نتایج نشان داد که مونت‌موریلونیت از قابلیت بالایی در جذب رنگینه آبی متیلن بر اساس مکانیزم تبادل یونی و دیگر برهمکنشهای الکترواستاتیکی برخورداراست بطوریکه مقدار ظرفیت جذب تعادلی بدست آمده در آزمایشات ایزوترم از ظرفیت تبادل کاتیونی مونت‌موریلونیت بیشتر بوده است.

### ۶. منابع

- [1] M.Auerbach, K.Carrado, P.K.Dutta., "Handbook of Layered Materials", Marcel Dekker., New York., USA., 2004.
- [2] A.Gurses, C.Dogar, M.Yalcin., Journal of Hazardous Materials., Vol.131., pp.217-228., 2006.

- [3] N.Hyun Kim, S.V.Malhotra, M.Xanthos., *Microporous and Mesoporous Materials.*, Vol.96., pp.29–35., 2006.
- [4] M.Mouzdahir, A.Elmchaouri, R.Mahboub, A.Gil., *Journal of chem. Eng. Data.*, Vol.52., pp.1621-1625., 2007.
- [5] J.Piyamaporne, A.Jakrit, K.Ratanawan., *Tammasat Int. J. Sc. Tech.*, Vol.10., pp.47-56., 2005.
- [6] M.Roulia, A.A.Vassiliadis., *Microporous and Mesoporous Materials.*, Vol.148., pp.453-469., 2007.
- [7] C.Weng, Y.Pan., *Journal of Hazardous Materials.*, Vol.144., pp.355-362., 2007.
- [8] M.Ogawa, K.Kuroda., *Chemical Reviews.*, Vol.95., pp.399–438., 1995.
- [9] C.Bilgic., *Journal of Colloid Interf. Sci.*, Vol.281., pp.33–38., 2005.
- [10] G.Crini., *Biosource Technology.*, Vol.97 (9), pp.1061-1085., 2006.
- [11] H.Fischer, L.F.Batenburg., *US utility patent no. 6,648,959 B1.*, 2003.
- [12] S.Raha, I.Ivanov, N.H.Quazi, S.N.Bhattacharya., *Applied Clay Science.*, Vol.42., pp.661–666., 2009.
- [13] J.D.Rhoades., “*Methods of Soil Analysis*”, American Society of Agronomy/ Soil Science Society of America., Madison., USA., 1982.
- [14] A.S.Özcan, B.Erdem, A.Özcan., *Journal of Colloid and Interface Science.*, Vol.280., pp. 44–54., 2004.
- [15] Y.Yang, S.Han., *Textile Research Journal.*, Vol.75(8), pp.622-627., 2005.