

جذب ماده رنگزای اسید قرمز ۱۸ با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با ماده فعال

سطحی هیامین

محمد آبراری^۱، آرش تحویلی^۲، کامران محفوظی^۲، بابک نوروزی^{۴*}

۱- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۳۷۵۶-۴۱۶۳۵.

۲- مربی، گروه مهندسی نساجی، دانشکده شهید چمران، دانشگاه فنی و حرفه‌ای استان گیلان، گیلان ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۳۱۵۶۳۸۴.

۳- مربی، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۳۷۵۶-۴۱۶۳۵.

۴- دانشیار، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۳۷۵۶-۴۱۶۳۵.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۳/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۳/۲۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۱۱/۲۰

چکیده

در این تحقیق ابتدا بنتونیت به وسیله هیامین (*Benzethonium chloride*) (دترجنت یا ماده فعال سطح کاتیونی- نمک چهارتایی آمونیم) اصلاح شده و سپس جذب ماده رنگزای اسیدی بر روی جاذب بررسی شده است. ضرایب همبستگی به دست آمده از مطالعه ایزوترم‌های جذبی نشان داد که فرآیند جذب هیامین بر روی بنتونیت مطابقت خوبی با معادله ایزوترم فروندلیش دارد. بیشترین ظرفیت جذب در 30°C برابر 94.7 mg/g محاسبه شد. جذب ماده رنگزای آنیونی توسط بنتونیت عمل شده در دمای 30°C برابر 86.3 mg/g محاسبه شد که بیشتر از دمای محیط (20°C) و 40°C بوده است. سینتیک جذب هیامین بر روی بنتونیت و جذب ماده رنگزای آنیونی بر روی بنتونیت اصلاح شده مطابقت خوبی با رابطه شبه درجه دوم داشت. نتایج به دست آمده نشان داد که سرعت اولیه جذب با افزایش دما افزایش یافته است. مطالعه معادلات نفوذ درون ذره‌ای تایید کرد که نفوذ هیامین بر روی بنتونیت و همچنین جذب ماده رنگزای آنیونی بر روی بنتونیت اصلاح شده تنها به شکل نفوذ درون ذره‌ای صورت نگرفته است، بلکه به همراه نفوذ فیلم بوده است.

واژه‌های کلیدی: جذب، اسید قرمز ۱۸، بنتونیت، اصلاح شیمیایی، هیامین.

Adsorption of Acid Red 18 Using Bentonite Modified by a Cationic Surface Active Agent (Hyamine)

M. Abrari¹, A. Tahvili², K. Mahfoozi¹, B. Noroozi^{1*}

1- Department of Textile Engineering, University of Guilan, P.O. Box 41635-3756, Rasht, Iran

2- Department of Textile Engineering, faculty of chamran, Rasht Branch, Technical and Vocational university (Tvu),

P.O. Box: 4193156384, Guilan, Iran.

Received: 02-06-2019

Accepted: 10-06-2020

Available online: 08-02-2021

Abstract

In this research, firstly Bentonite was treated by Hyamine, a cationic surface active agent, and then its capacity for the adsorption of acidic dyes was investigated. Correlation coefficient of equilibrium adsorption study showed that the surfactant adsorption is predominantly described by Freundlich adsorption isotherm. The maximum adsorption capacity was calculated about 94.7 mg/g at 30°C . This was measured for the adsorption of the dye onto the modified adsorbent around 86.3 mg/g at 30°C which was higher than the ones obtained at room temperature and 40°C . Kinetics of adsorption significantly fitted by pseudo second order equation for both Hyamine and acid dye adsorption onto the adsorbent. Initial adsorption rate was increased by increasing of temperature. Intraparticle diffusion study revealed that the diffusion of the cationic surface active agent and the acid dye in the related adsorption structure was concurrently done by film diffusion. *J. Color Sci. Tech.* 15(2021), 29-37©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Adsorption, Acid Red 18, Bentonite, Chemical modification, Hyamine.

۱- مقدمه

پساب‌های صنعتی بطور قابل توجه دارای مواد آلی و غیرآلی نظیر مواد رنگزا، ترکیبات آروماتیکی و فلزات سنگین هستند [۱]. اساساً همه مواد رنگزا حتی مواد رنگزای طبیعی که امروزه استفاده می‌شوند به صورت شیمیایی تولید می‌شوند و هر سال نیز مصرف مواد رنگزا افزایش یافته [۲] و در صنایعی نظیر نساجی، چرم، خمیر کاغذ، نقاشی، داروسازی، غذا، فرش و چاپ بصورت گسترده استفاده می‌شوند. پساب صنایع نساجی به علت عدم تثبیت کامل در فرآیند رنگرزی و شستشو، بسیار رنگی است [۳]. بازیافت و استفاده مجدد از پساب برای مصارف آبی در بخش‌های صنعتی و خانگی به دلیل رشد فزاینده جمعیت و گسترش فعالیت‌های صنعتی ضروری است. انتخاب فرآیند مناسب برای تصفیه پساب بسیار حساس است و باید با توجه به محتویات پساب‌ها در نظر گرفته شود. تخلیه پساب بدون انجام فرآیند مناسب می‌تواند موجب مخلوط شدن آن با آب‌های سطحی و زیرزمینی شده و در نتیجه وارد منابع آب شود [۴]. بر این اساس، حذف ماده رنگزا از پساب قبل از مخلوط شدن آن با آب سالم در طبیعت ضروری و مهم است. در بین روش‌های موجود برای حذف ماده رنگزا می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: جذب سطحی، اکسایش، فرآیند زیستی، انعقاد و لخته‌سازی و فرآیند غشایی [۵]. مواد رنگزای اسیدی از جمله مواد رنگزای آنیونی قابل حل در آب هستند که برای رنگرزی نایلون، پشم، ابریشم و اکریلیک اصلاح شده استفاده می‌شوند. آلاینده دیگری که در صنایع کاربرد زیادی دارد ماده فعال سطحی کاتیونی است که عموماً ترکیبات چهارظرفیتی آمونیم می‌باشند. مواد فعال سطحی کاتیونی بطور گسترده‌ای به عنوان شوینده، تمیزکننده، ضدبو، ترکنده و نرم‌کننده، ماده غیر آب‌دوست، امولسیون کننده و میکروبوکش استفاده می‌شوند. از جمله روش‌های بررسی شده در حذف این‌گونه از آلاینده‌ها روش حذف زیستی است. از جمله مزایای این روش هزینه پایین و عدم تولید محصول جانبی سمی می‌باشد. اما این روش به خودی خود قادر به تصفیه نمی‌باشد. لذا استفاده از روش‌های تکمیلی فیزیکی و شیمیایی به بهبود حذف این نوع از آلاینده‌ها کمک می‌کنند [۶، ۷]. فرآیند جذب سطحی به دلیل بازده بالا، سرعت و آسانی فرآیند و انعطاف‌پذیری طراحی، یکی از فرآیندهای مناسب برای حذف آلاینده‌ها می‌باشد. به علاوه، جذب مورد استفاده می‌تواند به راحتی بازیافت شده و دوباره مورد استفاده قرار گیرد [۸]. از نظر اقتصادی نیز فرآیند جذب یک فرآیند کم هزینه و مقرون به صرفه است [۹]. پساب‌های تصفیه شده با استفاده از فرآیند جذب دارای کیفیت مناسب برای رهاسازی و یا استفاده مجدد هستند [۱۰]. در سال‌های اخیر تعدادی از جاذب‌های ارزان قیمت برای حذف مواد فعال سطح کاتیونی از پساب مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در بین آن‌ها استفاده از خاک‌های معدنی نظیر زئولیت، بنتونیت و اسفرولیت توجه بیشتری را جلب کرده است.

کربن فعال یک جاذب کاربردی است و قابلیت حذف بسیاری از مواد رنگزا را داراست، اما هزینه بالای بازیافت کربن فعال کاربرد آن را محدود کرده و تحقیقات بر روی جاذب‌های ارزان قیمت برای حذف ماده رنگزا از پساب انجام شده است که این جاذب‌ها عبارتند از: خاک‌ها [۱۱، ۹]، دانه‌های گیاهی [۱۲]، محصولات جانبی اصلاح شده کشاورزی [۱۳]، مواد زاید صنعتی [۱۴]، خاکستر، زغال سنگ نارس، زغال، خاک‌های معدنی طبیعی و اصلاح شده [۱۷-۱۵، ۹] که عموماً نیازی به بازیافت آن‌ها نمی‌باشد. در میان همه جاذب‌های موجود، بنتونیت دارای اهمیت ویژه‌ای است. بنتونیت یک سیلیکات طبیعی است که اساساً از مونتوریلونیت تشکیل شده است. ساختار اساسی بنتونیت از دو ورقه تتراهدرال سیلیکا با یک ورقه میانی اکتاهدرال آلومینیم می‌باشد [۱۸]. بار بین ورقه‌های اکتاهدرال و تتراهدرال، به علت جانشینی ایزومرف Al^{3+} با Si^{4+} در ورقه تتراهدرال و Mg^{2+} با Al^{3+} در ورقه‌های اکتاهدرال، موازنه نیست [۸]. جانشینی توسط این یون‌های ظرفیت با انرژی کمتر موجب ایجاد بار منفی پایدار در ساختار شبکه‌ای بنتونیت می‌شود. بار منفی توسط عمل کردن بنتونیت با کاتیون‌هایی نظیر سدیم، کلسیم یا منیزیم موازنه می‌شود. این کاتیون‌ها به دلیل پیوند ضعیف با بنتونیت، کاتیون‌های قابل تعویض در شبکه می‌باشند [۱۸]. با توجه به نوع کاتیون‌های قابل تعویض، بنتونیت به صورت تجاری با نام‌های سدیم بنتونیت یا کلسیم بنتونیت شناخته می‌شود [۱۹].

بنتونیت به طور گسترده‌ای در محصولات و فرآیندهای صنایع مختلف نظیر داروسازی، لوازم آرایشی و در حفاری برای اصلاح رتولوزی و کنترل پایداری سیستم به کار می‌رود [۲۰]. همچنین به عنوان منعطف کننده در صنعت سرامیک، به عنوان کمک کننده امولسیون ساز در آسفالت، به عنوان ماده چسبنده در مخلوط بتن، اسپری باغبانی و حشره‌کش، به عنوان جاذب برای حذف ماده رنگزا و فلزات سنگین و همچنین تصفیه نفت و چربی استفاده می‌شود [۲۱]. استفاده گسترده از بنتونیت مربوط به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن نظیر اندازه کوچک ذرات، ضریب تخلخل بالا، مساحت سطح بالا و ظرفیت قابل توجه تبادل یونی می‌باشد. بنتونیت ظرفیت جذب خوبی دارد و توانایی جذب آن توسط ماهیت شیمیایی و ساختار حفره‌ها محدود می‌شود [۲۲]. علت استفاده گسترده از بنتونیت راحتی اصلاح آن به وسیله روش‌های ساده است [۲۳]. عدم کارایی مناسب بنتونیت در حذف مواد رنگزای اسیدی بوسیله محققان گوناگون اثبات شده است. اگرچه مطالعات نشان داده که بنتونیت در جذب مواد رنگزای بازیافت موثرتر است [۲۴]. بار منفی موجود در بنتونیت سبب بازده کم بنتونیت در حذف مواد رنگزای اسیدی می‌شود [۲۵]. اصلاح بنتونیت سبب افزایش ظرفیت جذب بنتونیت شده و آن را برای حذف ماده رنگزای اسیدی مناسب می‌سازد [۲۶، ۲۷]. در این تحقیق با توجه به اینکه ماده رنگزای آنیونی مورد نظر بر روی بنتونیت خام جذبی را نشان نداد

حذف رطوبت باقی مانده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار گرفت. در پایان به منظور جلوگیری از جذب مجدد رطوبت، بنتونیت خام و بنتونیت اصلاح شده تا پایان آزمایش‌ها در دسیکاتور نگهداری شد.

مطالعه اندازه ذرات بنتونیت توسط روش پراکنش نور دینامیکی، DLS (Dynamic light scattering)، مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲ توزیع ذرات بنتونیت استفاده شده در این آزمایش را نشان می‌دهد. میانگین قطر ذرات بنتونیت در این آزمایش ۶,۴ میکرومتر بدست آمده است.

غلظت هیامین پیش و پس از جذب توسط ماده جاذب با استفاده از منحنی کالیبراسیون به دست آمده، به روش طیف‌سنجی UV-Vis (با استفاده از دستگاه Spectrophotometer Cintra 10) در طول موج بیشینه جذب هیامین (۲۷۰ nm) اندازه‌گیری شد. هیامین با غلظت‌های $100-300 \text{ mg l}^{-1}$ که با آب مقطر تهیه شده است، به کار برده شد. حجم ۴۰ ml از محلول سطح فعال داخل سل‌هایی به حجم ۵۰ ml منتقل شده و مقادیر مختلف از جاذب بنتونیت به آن اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه هم زن قرار داده شد. پس از رسیدن به تعادل، ماده جاذب توسط سانتریفیوژ به مدت ۵ دقیقه در دمای 20°C جدا گردید. جذب محلول صاف شده توسط دستگاه طیف‌سنج در طول موج بیشینه جذب اندازه‌گیری شده و غلظت محلول از روی منحنی کالیبراسیون به دست آمد. روش اشاره شده در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد برای تعیین اثر حرارت بر ایزوترم‌های جذب مورد بررسی قرار گرفت.

بنابر این از بنتونیت اصلاح شده توسط سطح فعال کاتیونی به منظور حذف ماده رنگزای آنیونی استفاده گردید. هدف اصلاح بار سطحی بنتونیت از طریق جذب ماده فعال سطحی کاتیونی (هیامین) و استفاده از آن در جذب ماده رنگزای اسیدی بوده است. در واقع ضمن جذب هیامین ظرفیت جذب بنتونیت برای حذف ماده رنگزای آنیونی نیز فراهم گردید.

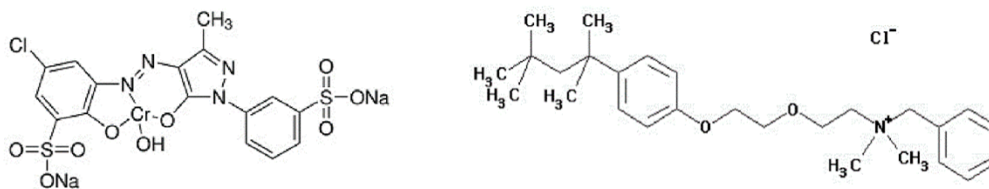
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

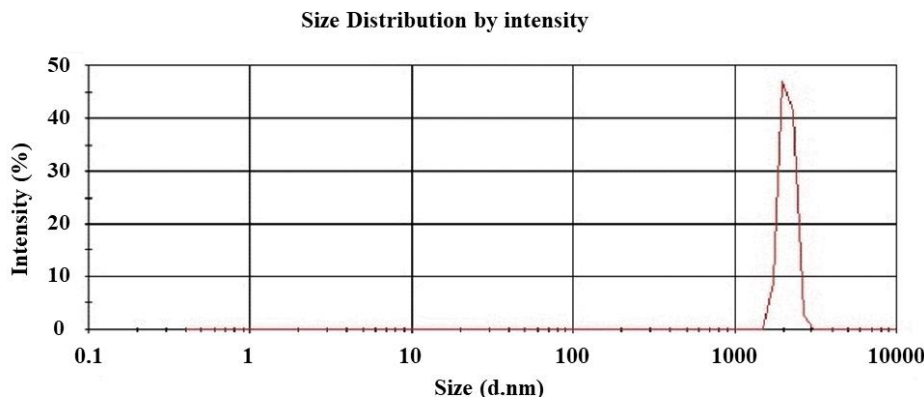
در این پژوهش ماده رنگزای آنیونی AR183 C.I. Acid red 183 از شرکت سیگما-آلدریج و ماده فعال سطحی کاتیونی هیامین ۱۶۲۲ از شرکت مرک تهیه شده است. ماده جاذب مصرفی شامل بنتونیت تجاری از شرکت کانی‌ساز جم می‌باشد. شکل ۱ ساختار شیمیایی هیامین و ماده رنگزای اسیدی مورد استفاده را نشان می‌دهد.

۲-۲- روش کار

بنتونیت خام به منظور آماده‌سازی و حذف کامل رطوبت به مدت ۲۴ ساعت در دمای 100°C در آون قرار گرفت. در مرحله بعد به منظور انجام اصلاح بر سطح جاذب بنتونیت، این ماده در حضور مقدار معینی هیامین (باتوجه به بیشینه ظرفیت جاذب) به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه شیکر Memert WB14 قرار داده شد. به منظور جداسازی ذرات معلق و باقی مانده، محلول به دست آمده در دستگاه سانتریفیوژ Rotana 460R با دور 4000 rpm قرار داده شده و در ادامه به منظور



شکل ۱: ساختار شیمیایی هیامین (راست) و ماده رنگزای Acid Red 18 (چپ).



شکل ۲: نمودار توزیع اندازه ذرات بنتونیت بدست آمده از آزمایش DLS.

1477 cm^{-1} به ترتیب نشان دهنده پیوند کششی C-H در زنجیره آلیفاتیک سطح فعال، پیوند کششی C-N و ارتعاش تغییر شکل $\text{C}=\text{C}$ و زنجیر آلکیل ($-\text{CH}_2$) ماده فعال سطح است. تحلیل طیف‌های به دست آمده از دو نمونه بنتونیت خام و بنتونیت اصلاح شده با هیامین نشان می‌دهد که وجود سه پیک مشخصه هیامین در نمونه بنتونیت اصلاح شده مشاهده می‌گردد که موید حضور ماده فعال سطح بر روی بنتونیت است.

۳-۲- نتایج به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی

روبشی

بررسی سطحی بنتونیت و بنتونیت اصلاح شده بوسیله هیامین و بنتونیت اصلاح شده پس از جذب ماده رنگزا بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت گرفت. شکل ۴ تصاویر نمونه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. حفره‌های سطحی بنتونیت پس از اصلاح شدن تقریباً پر شده و هیامین بر روی سطح بنتونیت قرار می‌گیرد. همانطوری که انتظار می‌رود ماده رنگزا بوسیله جذب بر روی بار منفی سطح فعال، حالت پرتی را به سطح بنتونیت می‌دهد و سطوح تیز بنتونیت با جذب هیامین، سطح هموارتری را به دست آورده است. قرار گرفتن زنجیرهای هیدروکربنی سطح فعال به روی سطح بنتونیت این ماده را تحت تاثیر قرار داده است. جذب ماده رنگزا نیز بر روی بنتونیت با پرتی کردن سطح بنتونیت نشان داده شده است. همچنین با استفاده از آشکارساز مجهز به تعیین انرژی پرتو ایکس (EDXA) ساطع شده از نمونه‌ها در آزمون میکروسکوپی روبشی مطالعات آنالیز عنصری انجام گرفت. مقایسه میزان اکسیژن و کربن در بنتونیت و بنتونیت اصلاح شده وجود سطح فعال کاتیونی را در روی بنتونیت تایید کرد (جدول ۱).

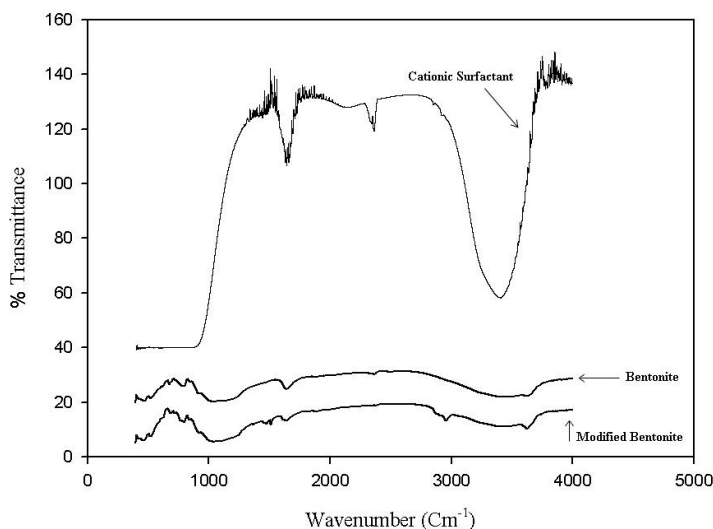
آزمایش‌های سینتیکی به وسیله تماس مقدار مشخصی از ماده جاذب با محلول حاوی هیامین در دمای 20°C انجام شد. در فاصله‌های زمانی از پیش تعیین شده و مشخص، سل‌ها را خارج کرده و محلول هیامین حاوی جاذب توسط سانتریفوژ با سرعت 4500 rpm به مدت ۵ دقیقه در دمای 20°C صاف گردید. سپس با استفاده از طیف‌سنج، غلظت هیامین تعیین شد. با توجه به اینکه ماده رنگزای آنیونی بر روی بنتونیت خام جذبی را نشان نداد، بنابراین از بنتونیت اصلاح شده توسط هیامین به منظور حذف ماده رنگزای آنیونی استفاده گردید. روش کار در این بخش همانند جذب هیامین می‌باشد. غلظت محلول ماده رنگزای مورد استفاده 200 mg l^{-1} می‌باشد که با مقادیر مختلف جاذب بنتونیت اصلاح شده در دماهای 20 ، 30 و 40 درجه سانتی‌گراد عمل شده است. طول موج حداکثر جذب ماده رنگزای آنیونی AR183، 494 nm می‌باشد. مطالعات سینتیکی جذب ماده رنگزای آنیونی بر روی سطح فعال اصلاح شده نیز مشابه بخش قبل می‌باشد. غلظت محلول ماده رنگزای مورد استفاده 100 mg l^{-1} بوده است.

همچنین مطالعات طیف‌سنجی زیر قرمز (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) برای ارزیابی فرآیند جذب و ماده جاذب پیش و پس از جذب ماده فعال سطح و ماده رنگزا انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعات FTIR

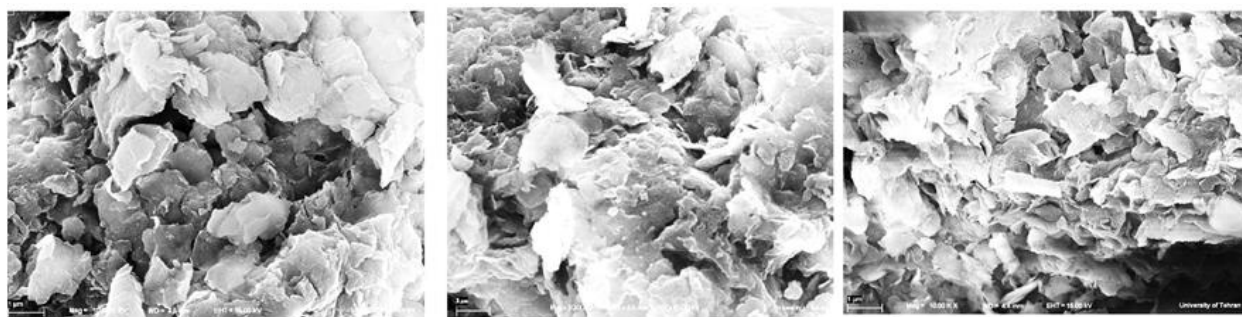
طیف FTIR هیامین، بنتونیت و بنتونیت اصلاح شده با هیامین در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است بنتونیت اصلاح شده نسبت به بنتونیت خام دارای سه پیک شاخص است. سه پیک مشخصه در عدد موج‌های 2956 ، 1512 و



شکل ۳: طیف FTIR برای هیامین، بنتونیت و بنتونیت اصلاح شده با هیامین.

جدول ۱: نتایج حاصل از آزمون EDXA.

نمونه	عنصر	عدد اتمی	سری	Unn. C Wt %	Norm C wt %	Atom C at %	Error wt %
بنتونیت پیش از جذب هیامین	O	۸	K	۲۲,۸۵	۳۵,۷۹	۳۷,۰۹	۳,۱
	C	۶	K	۱۹,۹۶	۳۱,۲۶	۴۳,۱۶	۳,۱
	Si	۱۴	K	۱۵,۹۹	۲۵,۰۵	۱۴,۷۹	۰,۷
	Al	۱۳	K	۴,۰۳	۶,۳۲	۳,۸۸	۰,۲
	Mg	۱۲	K	۱,۰۱	۱,۵۹	۱,۰۸	۰,۱
	کل			۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰	۶۳,۸۶	
بنتونیت پس از جذب هیامین	O	۸	K	۳۲,۵۴	۴۰,۸۹	۵۱,۷۹	۴,۲
	C	۶	K	۳۱,۱۹	۳۹,۱۹	۳۷,۲۶	۳,۹
	Si	۱۴	K	۱۲,۰۶	۱۵,۱۵	۸,۲۱	۰,۵
	Al	۱۳	K	۳,۱۲	۳,۹۳	۲,۲۱	۰,۲
	Mg	۱۲	K	۰,۶۷	۰,۸۴	۰,۵۳	۰,۱
	کل			۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰	۷۹,۵۸	



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر (الف) بنتونیت، (ب) بنتونیت اصلاح شده با هیامین و (ج) بنتونیت اصلاح شده پس از جذب ماده رنگزا.

۳-۲- مطالعه ایزوترم جذب

در این تحقیق مدل‌های ایزوترم جذب لانگمیر، فروندلیش، تمپکین و ایزوترم جذب عمومی برای ارزیابی داده‌ها مورد استفاده قرار گرفت که با توجه به مقدار ضریب همبستگی (R^2) محاسبه شده برای مدل‌های مذکور، داده‌ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. کلیه معادلات به کار گرفته شده در این تحقیق در جای دیگر ارائه شده است [۲۸]. مقدار بار سطحی تعادلی (qe) محاسبه شده و داده‌های حاصل از آزمایش جذب تعادلی با مدل‌های ایزوترم جذب مقایسه گردید. در جدول ۲ مقادیر محاسبه شده مشخصه‌های مربوط به مدل‌های ایزوترم گزارش شده است.

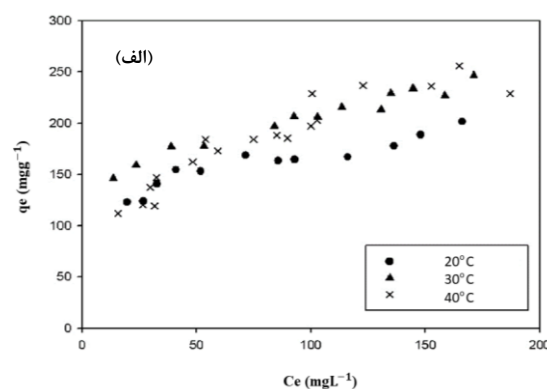
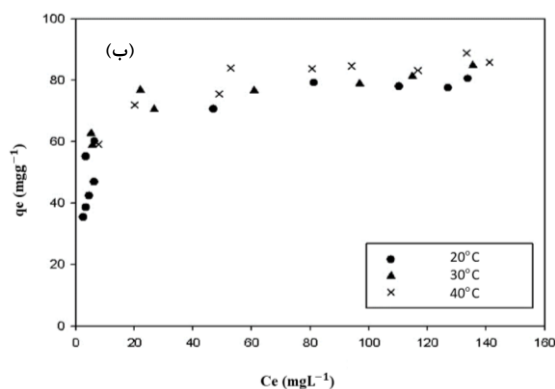
با مقایسه ضرایب هم بستگی (R^2) به دست آمده از محاسبه رگرسیون خطی برای روابط ایزوترم همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، جذب هیامین بر روی بنتونیت از روابط فروندلیش و

تمپکین پیروی می‌کند. نتایج حاکی از این است که جذب مولکول هیامین بر روی جاذب بر روی جاذب سایر مولکول‌ها اثر می‌گذارد. ضریب همبستگی مدل فروندلیش نیز این فرضیه را تایید می‌کند. فرآیند جذب به این صورت قابل توصیف است که با ورود ماده فعال سطح کاتیونی به سطح بنتونیت و قابلیت ایجاد اتصال الکترواستاتیکی بین بار مثبت هیامین و بار منفی بنتونیت و نیز وجود مکان‌ها و حفره‌های جذبی روی سطح بنتونیت، جذب علاوه بر حالت فیزیکی به صورت مجموعه‌ای همزمان از جذب فیزیکی و شیمیایی تبدیل می‌گردد. با بررسی نمودار جذب تعادلی دماهای مختلف (شکل ۵) و محاسبات داده‌های جذب تعادلی در جدول ۲ این نکته استنباط می‌شود که جذب در دماهای مورد آزمایش به یکدیگر نزدیک می‌باشند.

جدول ۲: مشخصه‌های رگرسیون برای جذب هیامین بر روی بنتونیت.

مدل ردلیش-پیترسون			مدل تمپکین			مدل فروندلیش			مدل لانگمیر			دما
n_b	K	R^2	B	A	R^2	n	K_f^{***}	R^2	a_1^{**}	K_l^*	R^2	(°C)
۰,۵۵۸	۵,۵۳	۰,۸۵۱	۱۵۵,۸۸	۰,۰۱۷	۰,۹۰۲	۴,۷۳۹	۶۶,۰۸۸	۰,۹۲۸	۰,۰۵۴	۱۳,۵۱	۰,۸۵۷	۲۰
۰,۷۰۶	۱۵,۳۴	۰,۸۰۴	۳۴,۰۴	۱,۷۹۶	۰,۹۲۴	۵,۶۵۹	۹۴,۷۸	۰,۹۲۹	۰,۰۲۴	۵,۶۵۹	۰,۸۹۲	۳۰
۸۳,۵۷	۰,۱۲۴	۰,۸۱۷	۴۶,۵۷	۰,۶۱۷	۰,۹۵۹	۳,۴۶۷	۵۰,۴۹	۰,۹۶۳	۰,۰۵۵	۱۲,۴۵	۰,۹۲۶	۴۰

*** $(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{1/n}$ ** $(\text{L mg}^{-1})(\text{L g}^{-1})$



شکل ۵: ایزوترم جذب تعادلی در دمای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد، الف) هیامین بر روی بنتونیت و ب) ماده رنگزای آنیونی بر روی بنتونیت پس از جذب هیامین.

محلول و اندازه‌گیری غلظت ماده فعال سطح در فواصل زمانی مشخص انجام شد. شکل ۶ نتایج به دست آمده بر اساس مدل‌های سینتیکی و آنالیز مربوط به فرآیند جذب را نشان می‌دهد. مطالعات بر اساس مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول برگشت‌پذیر، شبه مرتبه اول برگشت‌ناپذیر و شبه مرتبه دوم [۲۸] انجام و نتایج نشان داد که معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم بیشترین مطابقت را برای جذب هیامین بر روی بنتونیت نشان می‌دهد. این سازوکار در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شده است. نتایج بدست آمده حاکی از افزایش سرعت نفوذ با افزایش دما هستند. زیرا سرعت نفوذ [۲۸] سطح فعال کاتیونی در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد ($K_{ads2qe^2} = 94,3$) بیشتر از سرعت نفوذ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد ($K_{ads2qe^2} = 29,5$) می‌باشد. مقدار سرعت نفوذ هیامین به درون بنتونیت در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد نشان دهنده رابطه مستقیم دما در برابر سرعت اولیه هستند.

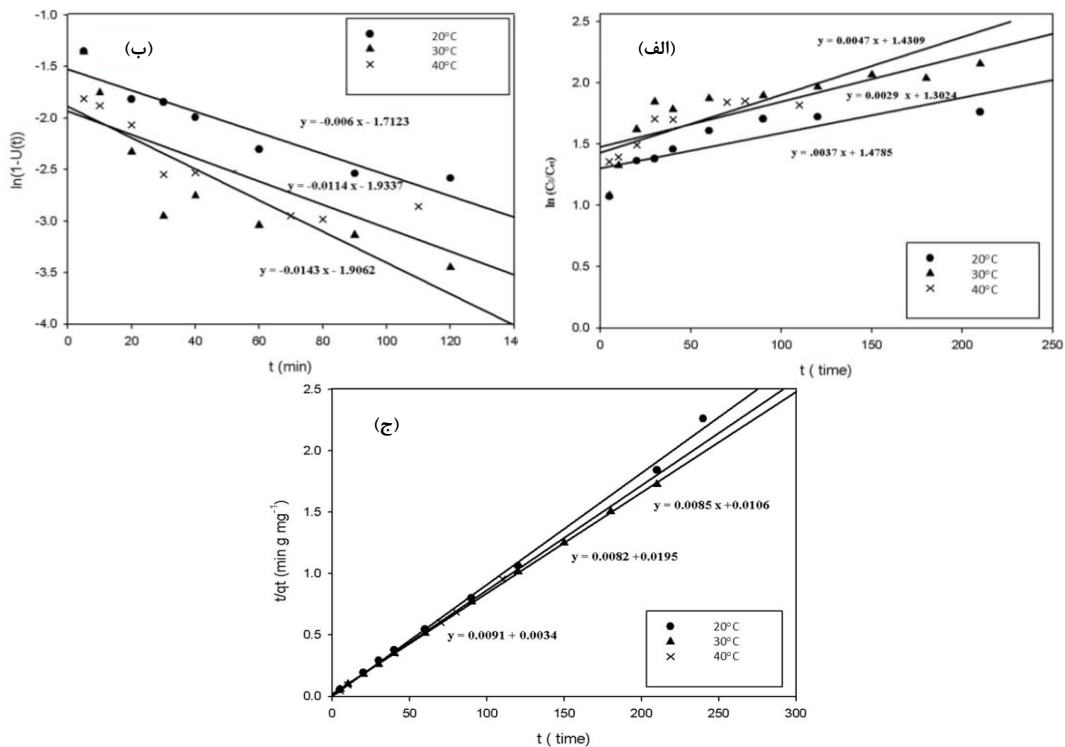
همچنین با بررسی مشخصه‌های به دست آمده از آنالیز داده‌ها به وسیله رابطه‌های سینتیکی مختلف مشاهده گردید که رابطه سینتیکی شبه مرتبه دوم بیشترین مطابقت را برای جذب سطحی ماده رنگزای آنیونی بر روی بنتونیت اصلاح شده دارد. این سازوکار هم در دمای ۲۰ و هم در دماهای ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است.

با توجه به عدم دستیابی به جذب مطلوب ماده رنگزای آنیونی بر روی بنتونیت خام از بنتونیت اصلاح شده توسط هیامین به منظور حذف ماده رنگزای آنیونی استفاده گردید.

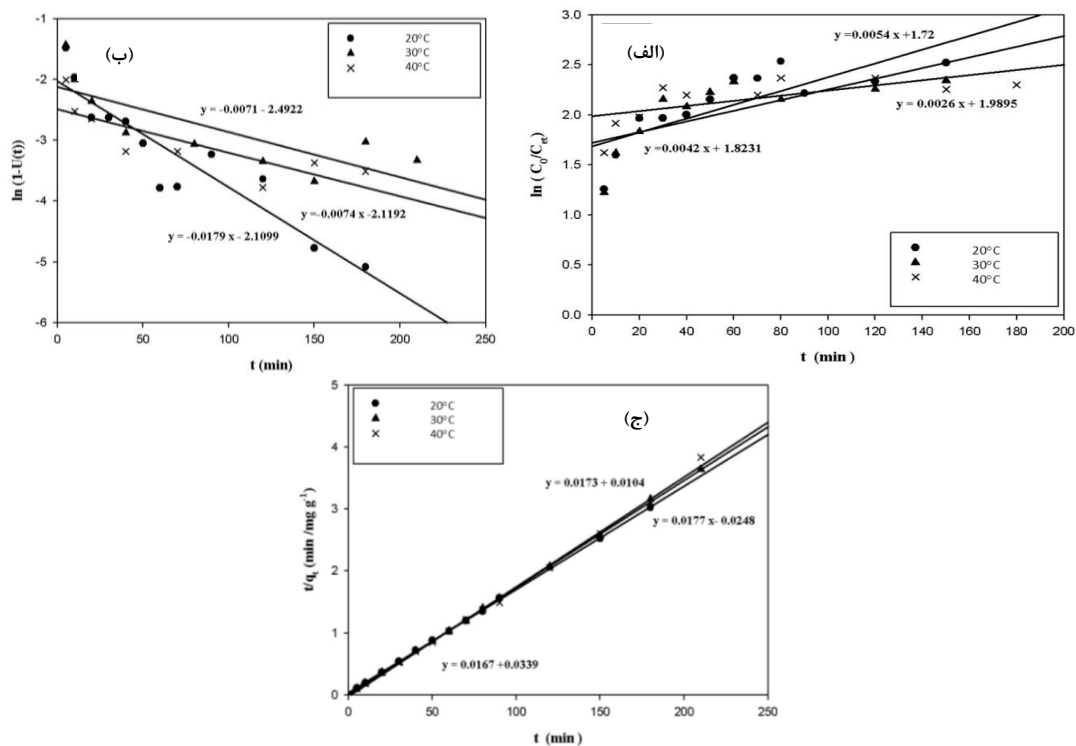
شکل ۵ جذب تعادلی به دست آمده برای ماده رنگزای آنیونی بر روی بنتونیت اصلاح شده را نشان می‌دهد. ضرایب هم بستگی (R^2) به دست آمده از محاسبه آنالیز رگرسیون خطی برای روابط ایزوترم نشان داد که جذب هیامین بر روی بنتونیت از روابط لانگمیر و تمپکین تبعیت می‌کند. نتایج حاکی از این موضوع است که جذب ماده رنگزای آنیونی بر روی بنتونیت اصلاح شده به حالت تک لایه اشباع بوده و سطح جاذب دارای انرژی سطحی یکسان برای مکان‌های جذبی می‌باشد و جذب مولکول ماده رنگزا بر روی جاذب بر روی جذب سایر مولکول‌ها اثر نمی‌گذارد. با استفاده از اطلاعات جذب لانگمیر، بیشینه ظرفیت جذب در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد در محدوده ۸۵ تا ۸۶ میلی‌گرم بر گرم جاذب به دست می‌آید. در واقع افزایش دما تفاوت قابل توجهی را در مقادیر جذب شده تعادلی در زمان طولانی نشان نمی‌دهد.

۳-۴- مطالعات سینتیکی و نفوذ درون ذره‌ای

برای تعیین چگونگی نفوذ و تعیین سرعت جذب هیامین به روی بنتونیت، آزمایش سینتیک با اضافه کردن مقدار مشخص بنتونیت به

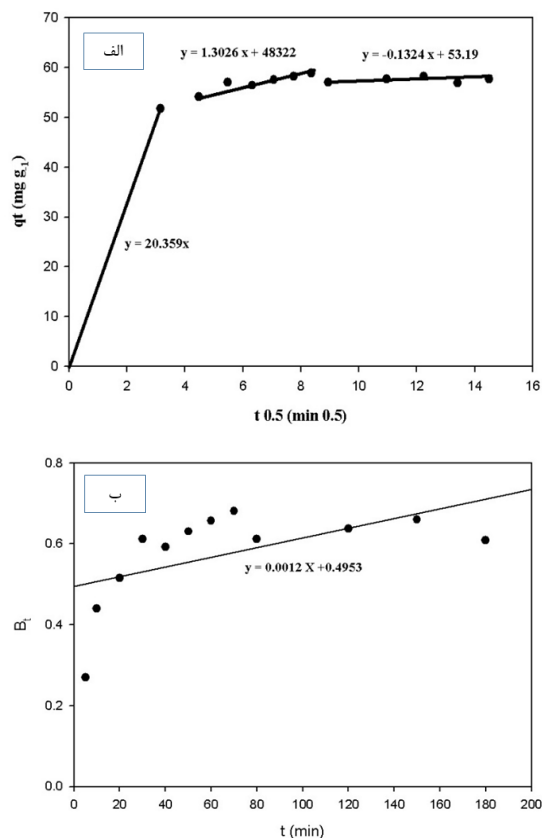


شکل ۶: الف) سینتیک مرتبه اول برگشت‌ناپذیر، ب) سینتیک مرتبه اول برگشت‌پذیر و ج) سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب هیامین بر روی بنتونیت.



شکل ۷: الف) سینتیک مرتبه اول برگشت‌ناپذیر، ب) سینتیک مرتبه اول برگشت‌پذیر و ج) سینتیک شبه مرتبه دوم برای

جذب ماده رنگزای آنیونی بر روی بنتونیت پس از جذب هیامین.



شکل ۸: سازوکار نفوذ درون ذره‌ای در فرآیند جذب ماده رنگزای آنیونی بر روی بنتونیت اصلاح شده در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد. (الف) مراحل فرآیند نفوذ و (ب) نفوذ درون ذره‌ای.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق ابتدا جذب هیامین بر روی بنتونیت مطالعه گردید. بررسی ضرایب همبستگی رگرسیون به دست آمده از مطالعه ایزوترم‌های جذبی نشان داد که فرآیند جذب هیامین بر روی بنتونیت مطابقت خوبی با معادله ایزوترم فروندلیش دارد. بیشترین ظرفیت جذب در ۳۰ درجه سانتی‌گراد با توجه به بیشینه بودن K_f در این دما، ۹۴،۷۸، بیشتر از دماهای ۲۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد بوده است. با توجه به بیشترین ظرفیت جذب بدست آمده، جاذب با هیامین تحت عمل قرار گرفت، و سپس برای جذب ماده رنگزای آنیونی استفاده شد. ایزوترم جذب بر روی بنتونیت اصلاح شده، نشان داد که میزان جذب توسط بنتونیت عمل شده نیز در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر از دمای ۲۰ و ۴۰ درجه می‌باشد (۸۶،۲۸ میلی‌گرم بر گرم ماده جاذب). بررسی روابط مختلف سینتیکی نشان داد که سینتیک جذب هیامین بر روی بنتونیت و نیز ماده رنگزا بر روی جاذب عمل شده مطابقت خوبی با رابطه شبه درجه دوم دارد و نفوذ در فرآیند جذب هر

با توجه به شکل‌های ۶ و ۷ و بررسی رابطه رگرسیون خطی سینتیک شبه مرتبه دوم مشاهده می‌شود که مقدار سرعت نفوذ ماده رنگزای آنیونی به درون بنتونیت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد ($K_{ads}2Qe^2=40,32$) بیشتر از سطح این سرعت در دمای ۲۰ درجه ($K_{ads}2Qe^2=96,15$) بوده است. همچنین سرعت اولیه نفوذ ماده رنگزای آنیونی به روی بنتونیت در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر از این سرعت در دمای ۴۰ درجه ($K_{ads}2Qe^2=40,32$) بوده است. جذب، یک فرآیند چند مرحله‌ای است که شامل انتقال مولکول‌های ماده جذب شونده از فاز محلول به سطح ذرات ماده جاذب سپس نفوذ مولکول‌های ماده جذب شده از سطح جاذب به داخل حفره‌ها و مکان‌های جذبی در درون جاذب است. این فرآیند به آهستگی صورت می‌گیرد و بنابراین سرعت جذب کاهش پیدا می‌کند [۲۹]. بیان سینتیکی نفوذ ذره‌ای به صورت زیر است [۲۸].

$$B_t = -0.4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (5)$$

که q_t مقدار ماده جذب شده بر واحد جرم جاذب در زمان t و q_e مقدار ماده جذب شده بر واحد جرم جاذب در حالت تعادل ($mg.g^{-1}$) می‌باشد. خطی بودن نمودار، اطلاعات مفیدی را برای تشخیص فیلمی یا نفوذ درون ذره‌ای سرعت جذب به دست می‌دهد. اگر نمودار B_t در برابر t یک خط راست باشد که از مرکز مختصات می‌گذرد، در این صورت جذب توسط سازوکار نفوذ درون ذره‌ای معین خواهد شد. در غیر این صورت نشان دهنده نفوذ فیلمی خواهد بود. نتایج حاصل از تحقیق حاضر نشان داد که نفوذ در فرآیند جذب هیامین به درون بنتونیت تنها به شکل نفوذ درون ذره‌ای صورت نگرفته است، بلکه به همراه نفوذ فیلم بوده است.

مطالعات چگونگی نفوذ ذرات ماده رنگزای آنیونی به داخل بنتونیت اصلاح شده نیز از طریق رابطه‌های نفوذ درون ذره‌ای [۲۸] به ترتیب برای دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. این نمودار شامل سه بخش می‌باشد. بخش اول که مربوط به نفوذ فیلم بوده و در همه دماها مشاهده شده است. بخش دوم که مربوط به نفوذ درون ذره‌ای می‌باشد و تعیین کننده سرعت نفوذ است. بخش سوم که بخش پایانی است و مراحل پایانی نفوذ را نشان می‌دهد، شکل ۸ (الف) سه بخش مربوط به فرآیند نفوذ را نمایش می‌دهد. به منظور بررسی سازوکار غالب جذب با توجه به فرمول بخش قبل، نتایج بدست آمده و در شکل ۸ (ب) به نمایش گذاشته شده است. همان‌طور که مشخص است نتایج نشان می‌دهند که نفوذ در فرآیند جذب ماده رنگزای آنیونی به درون بنتونیت عمل شده با ماده فعال سطح تنها به شکل نفوذ درون ذره‌ای صورت نگرفته است، بلکه به همراه نفوذ فیلم بوده است زیرا در نمودار B_t از مرکز نمی‌گذرد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله نویسندگان مقاله مراتب سپاس و قدردانی خود را از کارشناسان محترم آزمایشگاه‌های گروه مهندسی نساجی برای همکاری در انجام آزمایش‌های مربوط به این تحقیق اعلام می‌دارند

دو ماده جذب شونده به درون بنتونیت تنها به شکل نفوذ درون ذره‌ای صورت نگرفته است، بلکه به همراه نفوذ فیلم بوده است.

۵- مراجع

- 1- S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Sep. Purif. Technol.* 33(2003), 1-10.
- 2- B. Zohra, K. Aicha, S. Fatima, B. Nouredine, D. Zoubir, Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Chem. Eng. J.* 136(2008), 295-305.
- 3- S. C. R.Santos, R. A. R. Boaventura, Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Appl. Clay Sci.* 42(2008), 137-145.
- 4- M. K. Purkait, A. Maiti, S. Dasgupta, S. De, Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *J. Hazard. Mater.* 145(2007), 287-295.
۵. ن. م. محمودی، مروری بر رنگبری پساب‌های رنگی بوسیله فرایند جذب سطحی. *نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ.* ۳(۱۳۹۲)، ۶۲-۵۱.
- 6- Daneshvar, N., et al., Decolorization of CI Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *J. Hazard. Mater.* 148(3) (2007), 566-572.
- 7- A. K. Golder, N. Hridaya, A. N. Samanta, S. Ray, Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. *J. Hazard. Mater.* 127(2005), 134-140.
- 8- A. Safa Özcan, B. Erdem, A. Özcan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *J. Colloid Interface Sci.* 280(2004), 44-54.
- 9- G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.* 97(2006), 1061-1085.
- 10- B. Nandi, A. Goswami, M. Purkait, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.* 42(2009), 583-590.
۱۱. ر. انصاری، ع. محمدخواه، س. علایی، حذف رنگزای آنیونی قرمز کنگو از محلول‌های آبی با استفاده از خاک اره اصلاح شده با پلی آنیلین: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ.* ۴(۱۳۹۰)، ۳۳۵-۳۴۴.
- 12- E. I.Unuabonah, K. O. Adebawale, F. A. Dawodu, Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate-modified Kaolinite clay adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 157(2008), 397-409.
- 13- M.Šaëiban, M. Klačnja Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products. *Desalin.* 229(2008), 170-180.
- 14- K. Santhy, P. Selvapathy, Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresour. Technol.* 97(2006), 1329-1336.
- 15- C. Namasivayam, D. Sangeetha, Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl activated coir pith carbon. *J. Hazard. Mater.* 135(2006), 449-452.
- 16- S. Gamoudi, E. Srasra, Removal of cationic and anionic dyes using purified and surfactant-modified Tunisian clays: Kinetic, isotherm, thermodynamic and adsorption-mechanism studies. *Clay Miner.* 53(2018), 159-174.
۱۷. تهرانی بقاء ع.، محمودی ن. م.، مرکزی م. و طلایی نژاد ا.، رنگبری از پساب حاوی یک ماده رنگزای کاتیونی با استفاده از جاذب ارزان قیمت کائولن، *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ.* ۳(۱۳۸۸)، ۱۵۵-۱۴۵.
- 18- V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W. Chow, C. Saint, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chem. Eng. J.* 148(2) (2009), 354-364.
- 19- Babaki, H., A. Salem, A. Jafarizad, Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid. *Mater. Chem. Phys.* 108(2) (2008), 263-268.
- 20- C. Faur-Brasquet, R. Z., modeling the adsorption of metal ion (Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺) on to ACCs using surface coplexion models. *Appl. Surf. Sci.* 196(2002), 356-365.
- 21- P. Pushpalettha, S. Rugmini, M. Lalithambika, Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts. *Appl. Clay Sci.* 30(2005), 141-153.
- 22- D. Doulia, C. Leodopoulos, Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *J. Colloid Interface Sci.* 340 (2009), 131-141.
- 23- G. Sanjay, S. Sugunan, Acid activated montmorillonite: an efficient immobilization support for improving reusability, storage stability and operational stability of enzymes. *J. Porous Mater.* 15(2008), 359-367.
- 24- L. Wang, A. Wang, Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *J. Hazard. Mater.* 147(2007), 979-985.
- 25- Khenifi, A., et al., Adsorption study of an industrial dye by an organic clay. *Adsorpt.* 13(2007), 149-158.
- 26- Meng, Bo, et al., Modified Bentonite by Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Quaternary Ammonium Salt and Adsorption Characteristics for Dye. *J. Saudi Chem. Soc.* (2020). Doi: 10.1016/j.jscs.2020.01.007.
- 27- M. Andrunik, T. Bajda, Modification of Bentonite with Cationic and Nonionic Surfactants: Structural and Textural Features. *Mater.* 12(2019), 3772-3794.
- 28- B. Noroozi, G. A. Sorial, H. Bahrami, M. Arami, Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent-silkworm pupa. *J. Hazard. Mater.* B139 (2007) 167-174.
- 29- E.Radaei, M. R.Alavi Moghaddam, M. Arami, Adsorption of reactive blue 19 onto activated carbon prepared from pomegranate residual by phosphoric acid activation: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Prog. Color, Colorants Coat.* 7(2014), 245-257.