

# بررسی تأثیر پارامترهای مختلف فعال سازی بر قدرت جذب سطحی بنتونیت فعال

شیمای عزیز<sup>۱\*</sup>، سید حمید جزایری<sup>۲</sup>، سید محسن پیغمبرزاده<sup>۱</sup>

۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر

۲- دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

پست الکترونیکی: s.azizi.chem@gmail.com

## چکیده

بنتونیت ارزیابی شده در این مقاله، استخراجی معادن شهر بابک و از نوع سدیمی می باشد که در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  و توسط اسید سولفوریک مورد فعال سازی قرار گرفت. این پژوهش با هدف بررسی اثر سه پارامتر مدت زمان فعال سازی ( $t$ )، درصد جرمی اسید به رس (درصد اسید) و نسبت وزنی مایع به جامد در سوسپانسیون ( $L/S$ ) بر میزان فعالیت و قابلیت جذب سطحی این نوع بنتونیت انجام شد. قدرت جداسازی کلروفیل از روغن خوراکی بعنوان معیار فعال شدن نمونه های تولید شده در نظر گرفته شد و بر این اساس با بررسی عملکرد نمونه ها در جذب کلروفیل، بهترین شرایط تولید نمونه فعال در محدوده مقادیر مورد بررسی یافته شد. این بررسی نشان می دهد که افزایش شدت فعال سازی لزوماً به تولید محصول مطلوب منتهی نمی شود.

واژگان کلیدی: بنتونیت فعال، فعال سازی، جذب سطحی

## ۱- مقدمه

متخلخل که در طبیعت به سهولت و فراوانی یافته می شود، همواره یکی از گزینه های مطلوب است که امکان به کارگیری آن به عنوان یک جاذب صنعتی، کاتالیست و یا پایه آن موضوع بحث بسیاری از پژوهشگران را به خود اختصاص داده است. اما نکته قابل بحث در رابطه با استفاده از این ماده، فعال سازی آن است یعنی در بسیاری مواقع با وجود بالا بودن سطح ویژه بنتونیت طبیعی، لازم است فرآوری های خاصی روی آن صورت پذیرد تا در مجموع کیفیت آن در راستای کاربرد مورد نظر افزایش یابد. عبارت فعال سازی یک رس در برگزیده مجموعه ای از روش های مختلف است که هدف همه آن ها ایجاد اصلاحاتی در سطح یک رس به منظور ارتقای خواص سطحی آن است. بنتونیت فعال قادر به جداسازی طیف وسیعی از آلودگی های موجود در آب و پساب های صنعتی می باشد. به عنوان نمونه

یکی از اساسی ترین مواد مورد استفاده در صنایع شیمیایی کاتالیست ها و جاذب ها هستند که تکنولوژی ساخت و تولید آن ها موضوع بسیاری از مباحث تحقیقات کنونی را به خود اختصاص داده است. امروزه تعداد کمی از صنایع شیمیایی را می توان مثال زد که بدون استفاده از این مواد فعالیت می کنند، بنابراین اهمیت مواد مذکور در صنایع شیمیایی بر کسی پوشیده نیست. با توجه به حجم بالای مصرف و نیاز روز افزون صنایع به این دسته از مواد همواره سعی بر این بوده که این مواد با کیفیت مطلوب و با کمترین هزینه ممکن تولید شوند. وجه تشابه کاتالیست های هتروژن و جاذب ها سطح ویژه بالای آن هاست. بنابراین لازم است که در تولید آن ها از موادی با ساختار متخلخل استفاده شود. بنتونیت به عنوان یک ماده

شدت فعال سازی در این مقاله، درصد پیشروی واکنش بین اسید و رس می باشد. صرف نظر از این که این پیشروی لزوماً به تولید محصول بهینه و مطلوب منتهی شود. در واقع منظور از شدت فعال سازی، میزان کاتیون هایی است که در حین فرایند از ساختار رس جدا شده اند. شدت فعال سازی وابسته به پارامترهای متعددی است که مهم ترین آن ها دما، مدت زمان فعال سازی و درصد جرمی اسید به رس است. هر سه این پارامترها با شدت فعال سازی رابطه ای همواره صعودی دارند. به این معنی که افزایش هریک از آن ها شدت فعال سازی را افزایش می دهد. نسبت جرمی مایع به جامد در سوسپانسیون (L/S) نیز پارامتر مؤثر دیگری است که بر فعالیت محصول نهایی تأثیرگذار است که در رابطه با اثر این متغیر بر فعالیت محصول نهایی مطالعات کمتری صورت گرفته است. در اثر برهمکنش بین رس طبیعی و اسید، محصولی با خواص سطحی قوی تر تولید می شود. این خواص تقویت شده را می توان به دو گروه عمده دسته بندی کرد که در ادامه به اختصار به هر یک از آن ها خواهیم پرداخت.

#### الف) افزایش سطح ویژه

به دلیل این که حجم پروتون در مقایسه با حجم کاتیون های قابل تعویض بسیار کوچک می باشد، در اثر این جانشینی فضای تهی در ساختار به وجود می آید که این موضوع را می توان دلیلی بر افزایش سطح ویژه در اثر فعال سازی دانست [۱۳]. روند افزایش سطح ویژه بر حسب شدت فعال سازی دارای یک حداکثر بوده و گذر از آن سبب کاهش مجدد سطح ویژه می شود. این پدیده به دلیل آن است که با ادامه افزایش شدت فعال سازی و برداشته شدن اتم های مرکزی، ساختار رس به تدریج رو به اضمحلال می گذارد و در نهایت سبب می شود که بنیان ساختار از بین برود و لایه ها مجدداً متراکم شده و فاصله فضایی مطلوب از بین رود. به طور کلی سطح ویژه فاکتوری است که معرف در دسترس بودن مکان های فعال یک جاذب است. بالا بودن سطح ویژه سبب می شود که مکان های فعال بیشتری در تماس با ماده جذب شونده قرار گیرند و به این ترتیب عملکرد مطلوب تری از محصول فعال شده را شاهد خواهیم بود. بنابراین در صورتی که روند افزایش شدت فعال سازی، کاهش مجدد سطح ویژه را به دنبال داشته باشد، در تقویت قابلیت جذب سطحی محصول اثر معکوس بر جای می گذارد. در بسیاری از مطالعات، افزایش سطح ویژه مترادف با کاهش درجه کریستالی و نزدیک شدن به حالت آمورف گزارش شده است [۱۴].

#### ب) افزایش اسیدیته

همان طور که گفته شد فعال سازی با اسید، سبب جانشینی پروتون به جای کاتیون های بین لایه ای و گاهی اتم های مرکزی لایه های هشت و جهی و به ندرت چهار و جهی می شود و به این ترتیب اسیدیته سطح رس به شدت بالا می رود. لازم به ذکر است که به دلیل هیدرولیز شدن آب بین لایه ای در حضور کاتیون های موجود، سطح رس از ابتدا تا حدی اسیدی

می توان به پایین آوردن میزان فلوراید [۱]، حذف ترکیبات آلی [۲]، حذف رنگ ها و سورفکتانت ها [۳] و [۴] و بازیابی یون  $Ga^{3+}$  [۵] از پساب های صنعتی اشاره کرد. عمده ترین کاربرد صنعتی این نوع جاذب در صنایع روغن نباتی است که تحت عنوان خاک رنگبر و به منظور جداسازی مواد نامطلوب و رنگی از آن استفاده می شود [۶]، [۷]، [۸] و [۹]. در برخی مطالعات اخیر عملکرد بنتونیت فعال در حذف ترکیبات گوگرد دار از سیستم های هیدروکربنی مایع نیز بررسی شده است [۱۰]. در این پژوهش قصد بر این است که یکی از رایج ترین روش های فعال سازی که فعال سازی با اسید می باشد، در مورد بنتونیت استحصال شده از یکی از معادن شهر بابک به کار گرفته شود.

### ۲- ساختار بنتونیت

بنتونیت یک ماده معدنی طبیعی و مجموعه ای از کانی های مختلف است که مهم ترین فاز موجود در آن مونت موریلونیت می باشد. مونت موریلونیت یک کانی رسی سه لایه ای متشکل از سیلیکا و آلومینا می باشد که دو لایه چهار و جهی سیلیکا با به اشتراک گرفتن اتم های اکسیژن از یک لایه آلومینا، آن را در بر گرفته اند. به دلیل فعل و انفعالات طبیعی که در حین شکل گیری فاز مونت موریلونیت رخ می دهد، لایه های مونت موریلونیت از نظر الکتریکی خنثی نبوده و دارای بار خالص منفی می باشند. برای غلبه بر دافعه الکتریکی که به سبب این بار منفی بین لایه ها برقرار می شود، یک سری کاتیون های با بار مثبت در بین آن ها قرار می گیرند که اصطلاحاً به آن ها کاتیون های بین لایه ای گفته می شود [۱۱]. به دلیل این که میزان بار الکتریکی موجود در لایه ها در حد متوسطی است [۱۲] توسط روش های مختلفی می توان این کاتیون ها را از ساختار مونت موریلونیت خارج کرده و با کاتیون های مؤثرتری تعویض کرد. این پدیده اساس اصلاح سطحی و اصطلاحاً فعال سازی مونت موریلونیت می باشد. تاکنون روش های مختلفی برای فعال سازی بنتونیت طبیعی پیشنهاد و آزموده شده است که روش فعال سازی با اسیدهای معدنی قوی از جمله آن ها است.

### ۳- فعال سازی با اسید و پارامترهای مؤثر بر آن

در نتیجه تماس مونت موریلونیت با اسید سولفوریک، کاتیون های بین لایه ای جدا شده و پروتون جانشین می شود. بر طبق مطالعات صورت گرفته در رقابت برای قرارگیری در فضای بین لایه ای، پروتون از همه کاتیون های ممکن قوی تر می باشد [۶]. بنابراین می توان گفت روش فعال سازی با اسید در مورد همه انواع مونت موریلونیت مؤثر است. همچنین در صورتی که شدت فعال سازی به اندازه کافی بالا باشد، پروتون این قابلیت را دارد که اتم های مرکزی لایه هشت و جهی از قبیل آلومینیوم و منیزیم را از ساختار خود خارج کند. عبارتی که تاکنون تحت عنوان شدت فعال سازی از آن یاد شده، وابسته به پارامترهای زیادی می باشد. منظور از

بوده است که شدت آن بستگی زیادی به نوع کاتیون اولیه دارد. اما پس از شست و شوی با اسید، این خاصیت به شدت تقویت می‌شود. به این ترتیب از آن جاکه نقاط فعال یک رس، به عنوان جاذب و یا کاتالیست، مکان‌های اسیدی آن است، فعالیت محصول پس از فرآوری با اسید افزایش می‌یابد.

#### ۴- آزمایش‌ها

##### ۴-۱- مواد اولیه

در این پژوهش بنتونیت استحصالی از معادن شهر بابک مورد بررسی قرار گرفت. میزان رطوبت این رس در شرایط آزمایشگاه ۸/۴ درصد وزنی و میزان سختی آن در مقیاس موس<sup>۱</sup> بین ۲ تا ۳ می‌باشد. اسید سولفوریک ۹۸ درصد ساخت کارخانه مرک آلمان نیز برای فعال‌سازی نمونه رس مذکور استفاده شد. روغن خام استفاده شده در این پژوهش، روغن خام تولیدی شرکت پارس قومی باشد که از دانه‌های سویا استخراج شده و فرآیندهای خنثی‌سازی و رطوبت‌گیری روی آن صورت گرفته است. این روغن به رنگ زرد متمایل به قرمز و کاملاً شفاف می‌باشد.

##### ۴-۲- تهیه نمونه‌ها

همان‌طور که ذکر شد در این پژوهش، بررسی اثر سه پارامتر مدت زمان فعال‌سازی (t)، درصد جرمی اسید به رس (درصد اسید) و نسبت جرمی مایع به جامد در سوسپانسیون (L/S) مد نظر می‌باشد. به این منظور برای هر یک از پارامترهای مذکور سطوح مختلفی انتخاب و بر این اساس نمونه‌ها ساخته شد. مقادیر هر یک از پارامترها که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته‌اند در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، مدت زمان فعال‌سازی (t) و درصد جرمی اسید به رس (درصد اسید) در سه سطح و نسبت جرمی مایع به جامد (L/S) در دو سطح مورد بررسی قرار گرفت و بر این اساس ۱۸ نمونه ساخته شد. شرایط تولید نمونه‌ها نیز در جدول ۳ آورده شده است که در ادامه روش ساخت یکی از نمونه‌ها (نمونه شماره ۱۴) توضیح داده خواهد شد. لازم به ذکر است که این روش به صورت مشابه در مورد بقیه نمونه‌ها تکرار خواهد شد. لازم به توضیح است که رفتار نمونه بنتونیت طبیعی که عملیات فعال‌سازی با اسید روی آن صورت نگرفته است نیز در کنار نمونه‌های فعال

شده مورد بررسی قرار گرفته است.

##### الف) تهیه نمونه فعال

در مرحله نخست تهیه نمونه فعال، رس طبیعی تا اندازه‌ای که از الک ۲۰ (ASTM: 11) قابل عبور باشد (حدود  $850 \mu\text{m}$ ) خرد شد و ۵۰ gr از آن برای مرحله فعال‌سازی توزین شد. پس از این مرحله با افزودن مقداری آب مقطر، سوسپانسیون اولیه رس و آب تهیه شد. در مورد نمونه شماره ۱۴، اسید و رس با درصد جرمی یک به پنج (۲۰٪=درصد اسید) در تماس با یکدیگر قرار گرفتند. بنابراین برای مقدار رس مذکور، ۱۰ gr اسید سولفوریک توزین شد و پیش از افزوده شدن به سوسپانسیون توسط مقداری آب مقطر رقیق شد. مقدار آب مقطری که برای رقیق‌سازی اسید به کار می‌رود به گونه‌ای است که مجموع جرم اسید رقیق و آب مقطری که برای تهیه سوسپانسیون به کار رفت ۴۰۰ gr باشد (نسبت جرمی مایع به جامد در سوسپانسیون هشت باشد  $(L/S = 8)$ ). عمل فعال‌سازی در دمای  $90^\circ\text{C}$  انجام می‌شود. بنابراین پیش از افزودن اسید رقیق به سوسپانسیون اولیه، دمای آن باید به  $90^\circ\text{C}$  رسانده شود و در طول مدت زمان تماس اسید با رس در این دما حفظ شود. مدت زمانی که برای فعال‌سازی در نظر گرفته شد ۴ hr می‌باشد. در این مدت با استفاده از همزن مکانیکی محیط واکنش همگن نگه داشته می‌شود. پس از اتمام مدت زمان مورد نظر با استفاده از فیلتراسیون خلأ قسمت جامد سوسپانسیون از مایع جدا می‌شود و کیک حاصله با آب مقطر شست و شو داده می‌شود تا pH آن در محدوده ۵-۴ قرار گیرد. پس از این مرحله به مدت حدود ۲۰ hr در خشک‌کن با دمای  $90^\circ\text{C}$  قرار داده می‌شود. مرحله آخر تهیه نمونه فعال، خرد کردن آن تا اندازه‌ای است که از الک با مش ۲۳۰ قابل گذر باشد (تا اندازه حدود  $65 \mu\text{m}$ ).

##### ب) تهیه نمونه طبیعی

برای آماده‌سازی نمونه طبیعی، مراحل انتهایی تهیه نمونه فعال برای آن تکرار می‌شود. به این معنی که آن را به مدت ۲۰ hr در خشک‌کن با دمای  $90^\circ\text{C}$  قرار داده و تا اندازه‌ای که از الک با مش ۲۳۰ عبور کند، خرد می‌شود.

##### ۴-۳- ارزیابی نمونه‌ها

همان‌طور که گفته شد جذب کلروفیل از روغن خام به عنوان معیاری از میزان فعال شدن و قدرت جذب سطحی نمونه‌ها در نظر گرفته شد. به این

#### جدول ۱- سطوح مختلف پارامترهای فعال‌سازی

پارامتر فعال‌سازی				
سطح ۳	سطح ۲	سطح ۱	واحد	
۵	۴	۳	ساعت	مدت زمان فعال‌سازی (t)
۲۵	۲۰	۱۵	درصد وزنی	درصد جرمی اسید به رس (درصد اسید)
-	۱۲	۸	-	نسبت جرمی مایع به جامد در سوسپانسیون (L/S)

روغن خام که پیش از تماس با بنتونیت فعال به رنگ زرد متمایل به قرمز و کاملاً شفاف است، پس از تماس با ذرات رس فعال تحت شرایطی که در جدول ۲ آورده شده، به رنگ سبز تیره و کاملاً کدر در می آید که این موضوع به دلیل نشستن دانه های کلروفیل روی سطح رس است. پس از خاتمه مدت زمان لازم، ذرات رس به روش سانتیفریوژ از نمونه روغن جدا می شود. پس از جداسازی قشر جامد و تیره، روغن حاصله به رنگ زرد روشن و کاملاً شفاف در می آید.

برای ارزیابی قدرت جذب سطحی نمونه های بنتونیت فعال شده لازم است که غلظت کلروفیل باقی مانده در نمونه های روغن با هم مقایسه شوند. در این پژوهش میزان کلروفیل باقی مانده و یا به عبارتی غلظت کلروفیل در نمونه های روغن شفاف به روش اسپکتروسکوپی سنجیده شد. به این منظور از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV-2550-Double Beam ساخت شرکت شیمادزو<sup>۴</sup> با سل از جنس کوارتز و به طول ۵cm استفاده شد و برای صفر کردن دستگاه از محلول متیل ایزوبوتیل کتون استفاده شد. کلروفیل موجود در روغن در طول موج حدود ۶۷۰nm حداکثر جذب را نشان می دهد که روش استاندارد برای محاسبه غلظت کلروفیل استفاده از این طول موج به همراه دو طول موج دیگر (۶۳۰nm و ۷۱۰nm) بر اساس رابطه زیر می باشد [۱۵]:

$$C = \frac{A_{670} - (A_{630} + A_{710})/2}{0.0964 \times L} \quad (1)$$

که در رابطه فوق C غلظت کلروفیل بر حسب mg/kg و A شدت جذب در طول موج مشخص شده و L طول سل معادل ۵cm می باشد. برای استفاده از این رابطه لازم است که میزان جذب در سه طول موج ۶۷۰، ۶۳۰، ۷۱۰ نانومتر ثبت شود. لازم به ذکر است که برای مقایسه بهتر، غلظت کلروفیل در نمونه روغن خام اولیه نیز به روش فوق اندازه گیری شد.

### ۵- نتایج و بحث

در جدول ۳ غلظت کلروفیل باقی مانده در نمونه های روغن بر حسب mg/kg آورده شده است. غلظت کلروفیل در نمونه روغنی که در تماس با بنتونیت طبیعی و فعال نشده قرار گرفته است و همچنین غلظت کلروفیل

منظور مقدار 1gr از هر یک از نمونه های تولید شده برای جداسازی کلروفیل از 100gr روغن خام به کار گرفته شد. عملیات جذب سطحی در یک دستگاه خشک کن دوار<sup>۱</sup> مدل لایوروتا<sup>۲</sup> ۴۰۰۳ ساخت شرکت هیدولف<sup>۳</sup> انجام شد. این دستگاه دارای یک بالن گردان است که روی دهانه آن یک کندانسور نصب شده و انتهای کندانسور نیز به یک سیستم ایجاد خلأ متصل می باشد. دستگاه مجهز به یک حمام آب گرم با سیستم کنترل دمای خودکار است که آب درون حمام را در دمایی که توسط اپراتور تنظیم می شود، حفظ می کند. این دستگاه فاقد سیستم تأمین آب جبرانی به طور دائمی می باشد. بنابراین لازم است بسته به کم شدن سطح آب محفظه حمام، در فواصل زمانی، سطح آب مجدداً به مقدار اولیه برگردانده شود. لازم به ذکر است که آب جبرانی مصرفی باید در دمایی نزدیک به دمای حمام استفاده شود تا سیستم از حالت تعادل دمایی خود دور نشود. کل محفظه بالن در حال گردش درون حمام آب غوطه ور می شود. بنابراین اختلاط محتویات درون آن در دمایی ثابت صورت می گیرد. وجود خلأ و حرارت حمام سبب می شود که موادی که تحت این شرایط دما و فشار، بخار هستند از سیستم خارج شده و وارد محوطه کندانسور شوند. طراحی کندانسور و شیب قرارگیری آن طوری است که بخارها پس از میعان در امتداد جداره پایینی کندانسور حرکت کرده و در محفظه ای که پیش از دهانه ورودی بالن قرار دارد جمع می شود و به این ترتیب از برگشت بخارها به بالن جلوگیری به عمل می آید. شرایط عملیاتی جذب سطحی که برای کلیه نمونه ها مشترک است، در جدول ۲ آورده شده است.

### جدول ۲- شرایط عملیاتی دستگاه خشک کن دوار برای جذب کلروفیل

مشخصات	واحد	مقدار
سرعت گردش	rpm	۶۰
دمای حمام	°C	۹۰±۱
میزان خلأ	bar	۰/۱
مدت زمان عمل	Min	۱۵

### جدول ۳- غلظت کلروفیل باقی مانده در نمونه روغن و درصد جداسازی برای هر یک از نمونه ها

شماره نمونه	نسبت جرمی مایع به جامد (L/S)	درصد جرمی اسید (درصد اسید)	مدت زمان واکنش (hr)	غلظت اسید (mol/lit)	غلظت کلروفیل (ppm)
۱	۱۲	۱۵	۳	۰/۱۲۷	۰/۲۲۸
۲	۱۲	۱۵	۴	۰/۱۲۷	۰/۲۰۷
۳	۱۲	۱۵	۵	۰/۱۲۷	۰/۱۸۷
۴	۱۲	۲۰	۳	۰/۱۷۰	۰/۲۲۳

4-SHIMADZU

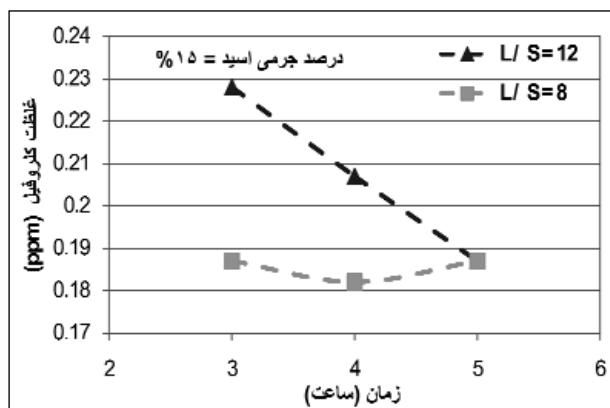
ادامه جدول در صفحه بعد

1-Rotary Dryer

2- LABOROTA4003

3-Heidolph

شماره نمونه	نسبت جرمی مایع به جامد (L/S)	درصد جرمی اسید (%acid)	مدت زمان واکنش (hr)	غلظت اسید (mol/lit)	غلظت کلروفیل (ppm)
۵	۱۲	۲۰	۴	۰/۱۷۰	۰/۲۰۷
۶	۱۲	۲۰	۵	۰/۱۷۰	۰/۱۹۷
۷	۱۲	۲۵	۳	۰/۲۱۵	۰/۱۹۷
۸	۱۲	۲۵	۴	۰/۲۱۵	۰/۱۹۲
۹	۱۲	۲۵	۵	۰/۲۱۵	۰/۲۱۸
۱۰	۸	۱۵	۳	۰/۰۲۱	۰/۱۸۷
۱۱	۸	۱۵	۴	۰/۰۲۱	۰/۱۸۲
۱۲	۸	۱۵	۵	۰/۰۲۱	۰/۱۸۷
۱۳	۸	۲۰	۳	۰/۲۵۵	۰/۱۸۲
۱۴	۸	۲۰	۴	۰/۲۵۵	۰/۱۷۶
۱۵	۸	۲۰	۵	۰/۲۵۵	۰/۱۹۷
۱۶	۸	۲۵	۳	۰/۳۱۸	۰/۱۸۷
۱۷	۸	۲۵	۴	۰/۳۱۸	۰/۱۸۷
۱۸	۸	۲۵	۵	۰/۳۱۸	۰/۲۰۲
۱۹	نمونه طبیعی روغن خام اولیه				۱/۳۸۵
۲۰	نمونه طبیعی روغن خام اولیه				۱/۴۹۴



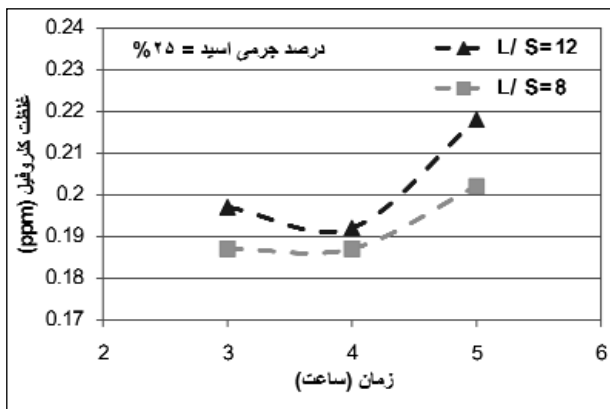
شکل ۱- مقایسه قدرت جذب بر حسب زمان فعال سازی (۱۵٪ درصد اسید)

۲-۵- مدت زمان فعال سازی و درصد جرمی اسید به رس  
مدت زمان فعال سازی و درصد جرمی اسید به رس نیز پارامترهایی هستند که بررسی تأثیر آن‌ها بر کیفیت محصول نهایی مورد نظر بوده است. از آن جاکه این دو پارامتر دارای اثر متقابل می‌باشند، مطالعه اثر آن‌ها نیز بصورت همزمان باید صورت گیرد. شکل‌های ۴ و ۵ تغییرات غلظت

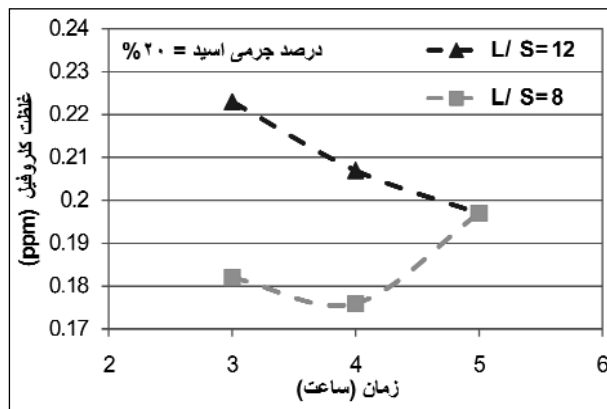
در نمونه روغن خام اولیه نیز در این جدول مشخص شده است. همان‌طور که در جدول ۳ نیز مشاهده می‌شود غلظت کلروفیل در نمونه شماره ۱۴ کمتر از بقیه نمونه‌ها بوده و بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که شرایطی که برای ساخت این نمونه در نظر گرفته شده نسبت به بقیه حالت‌ها تأثیر مطلوب‌تری داشته است. به منظور بررسی تأثیر هر یک از پارامترها به طور جداگانه، غلظت کلروفیل در نمونه‌های روغن بر حسب هر یک از پارامترها روی نمودار آورده شده است. در همه نمودارهایی که در ادامه خواهد آمد، غلظت کلروفیل باقی مانده در نمونه روغن به معنای قدرت جذب سطحی می‌باشد. بنابراین کمتر بودن غلظت کلروفیل به معنی قوی‌تر بودن جذب می‌باشد.

#### ۵-۱- نسبت جرمی مایع به جامد در سوسپانسیون (L/S)

شکل‌های ۱، ۲ و ۳ اثر پارامتر L/S را در هر یک از نسبت‌های اسید به رس ۱۵٪، ۲۰٪ و ۲۵٪، بر رفتار جذب سطحی نمونه‌های تولید شده نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل‌ها می‌توان نتیجه گرفت، در شرایط برابر از نظر زمان فعال سازی و نسبت اسید به رس، تقریباً همه نمونه‌هایی که با L/S=۸ تولید شده‌اند، عملکرد جذب سطحی بهتری را نشان می‌دهند.



شکل ۳- مقایسه قدرت جذب بر حسب زمان فعال سازی -  
(۲۵٪=درصد اسید)



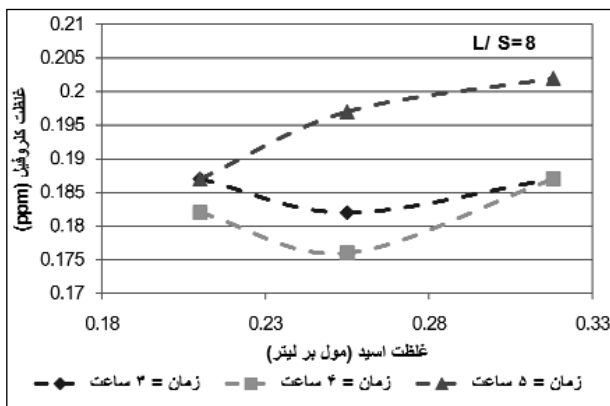
شکل ۲- مقایسه قدرت جذب بر حسب زمان فعال سازی -  
(۲۰٪=درصد اسید)

به وجود آمدن و یا تقویت مکان های اسیدی برونستند روی سطح رس می شود. زیرا جمعیت پروتون روی سطح افزایش می یابد. از آن جاکه عمل جذب نیز بر روی این مکان ها صورت می گیرد، بنابراین هر چقدر این مکان ها بیشتر و در دسترس تر باشند، عمل جذب با راندمان بالاتری صورت گرفته و یا به عبارتی قابلیت جذب افزایش می یابد. در دسترس بودن مکان های اسیدی را سطح ویژه رس تعیین می کند. علاوه بر آن بر اساس گزارش برخی از پژوهشگران حجم حفرات نیز در این زمینه مؤثر است تا جایی که بازه معینی نیز به عنوان محدوده قابل قبول برای جذب کلروفیل پیشنهاد شده است که در این رابطه نظرات متفاوتی وجود دارد [۱۶]. اما به هر ترتیب می توان گفت که هر عاملی که سبب کاهش سطح ویژه و یا خروج اندازه حجم حفرات از محدوده قابل قبول شود، سبب کاهش قابلیت جذب خواهد شد. اگرچه افزایش شدت فعال سازی همواره جمعیت مکان های فعال روی سطح رس را افزایش می دهد، اما همان طور که قبلاً نیز گفته شد، این روند در مورد افزایش سطح ویژه صادق نیست. افزایش شدت فعال سازی بیش از مقدار معینی که به نوع رس بستگی دارد، سبب اضمحلال ساختار رس و کاهش سطح ویژه رس و یا خروج اندازه حفرات از بازه قابل قبول می شود. بنابراین افزایش شدت فعال سازی در ابتدا سبب

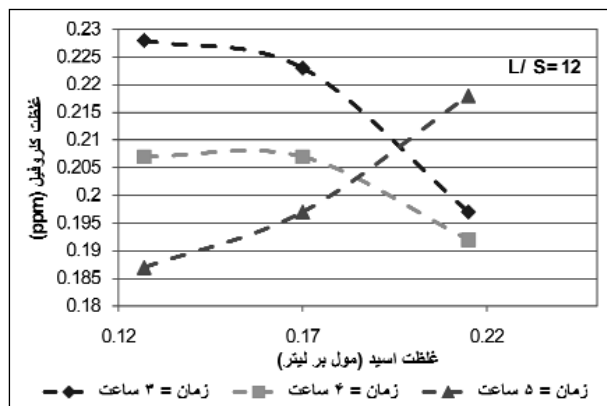
کلروفیل باقی مانده در نمونه روغن را بر حسب غلظت اسید به ترتیب در  $L/S=8$  و  $L/S=12$  را نشان می دهد. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، در نمونه هایی که مدت زمان فعال سازی در هنگام ساخت آن ها سه ساعت و چهار ساعت بوده است، با افزایش غلظت اسید و یا به عبارتی افزایش درصد جرمی اسید به رس، قابلیت جذب افزایش یافته است.

اما اگر زمان فعال سازی به پنج ساعت افزایش یابد، قابلیت جذب بر اساس افزایش غلظت اسید رفتار متفاوتی را نشان می دهد و بر خلاف انتظار اگر زمان فعال سازی پنج ساعت انتخاب شود، افزایش غلظت اسید سبب کاهش قابلیت جذب می شود. اما در هر حال در دو نسبت ۱۵٪ ( $0.127 \text{ mol/lit}$ ) و ۲۰٪ ( $0.170 \text{ mol/lit}$ ) با افزایش زمان فعال سازی به نتیجه مطلوب تری خواهیم رسید. در صورتی که در نسبت ۲۵٪ ( $0.215 \text{ mol/lit}$ ) چنین نیست و افزایش زمان فعال سازی از چهار به پنج ساعت نتیجه ای کاملاً معکوس در بر دارد و قابلیت جذب را حتی از زمان سه ساعت نیز کمتر می کند.

همان طور که در مباحث تئوری این پژوهش آمده است، عمل فعال سازی عبارت است از نشان دادن پروتون بجای کاتیون های بین لایه ای و بعضاً اتم های مرکزی ساختار هشت و چهار و جهی. این پدیده سبب



شکل ۵- تغییرات قابلیت جذب  
بر اساس غلظت ( $L/S = 8$ )



شکل ۴- تغییرات قابلیت جذب  
بر اساس غلظت ( $L/S = 12$ )

## ۶- نتیجه گیری

شدت فعال سازی یک رس توسط اسید، تابع پارامترهای فراوانی است که در این پژوهش اثر سه پارامتر مؤثر آن یعنی مدت زمان فعال سازی (t)، درصد جرمی اسید به رس (درصد اسید) و نسبت جرمی مایع به جامد در سوسپانسیون (L/S) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج تجربی این پژوهش نشان می دهد، که تأثیر افزایش درصد اسید و کاهش L/S (افزایش غلظت اسید در سوسپانسیون) و افزایش زمان تماس بر قدرت جذب سطحی محصول تولید شده دارای اثر تداخلی می باشند. به این معنی که افزایش غلظت اسید همواره سبب بهبود قدرت جذب سطحی نمونه تولید شده (کاهش غلظت کلروفیل باقی مانده در روغن) نمی شود بلکه زمان تماس نیز در روند تغییرات کیفیت جاذب تولید شده دخالت دارد و ممکن است در زمان های تماس مختلف الگوی تغییرات کیفیت جاذب بر حسب غلظت اسید به صورت صعودی، نزولی و یا دارای مینیمم باشد. به علاوه در زمان تماس و غلظت اسید یکسان نمونه هایی که  $L/S=8$  دارند، نسبت به نمونه هایی که  $L/S=12$  دارند، عملکرد بهتری از خود نشان داده اند.

تقویت مکان های فعال و میزان دسترسی آن ها به طور همزمان می شود، اما افزایش آن بیش از مقدار معینی که بستگی به ماهیت و ترکیب شیمیایی رس دارد، سبب می شود که این دو خاصیت بر خلاف یکدیگر عمل کنند. یعنی اثر یکدیگر را تقلیل دهند که این پدیده در روند کاهش قابلیت جذب با افزایش شدت فعال سازی قابل درک است. تغییر رفتار منحنی های قابلیت جذب نیز به همین دلیل است. از مقایسه شکل های ۴ و ۵ مشاهده می شود که روند نزولی مربوط به زمان های سه و چهار ساعت در شکل ۴، تبدیل به منحنی های دارای مینیمم در شکل ۵ شده است. اما روند صعودی مربوط به زمان پنج ساعت در شکل ۵ نیز مشاهده می شود که رفتار جذب سطحی نمونه ها در  $L/S=8$  را می توان مشابه فوق توجیه کرد.

برای اثبات صحت این ادعا و توجیه تئوری ارایه شده در رابطه با رفتار غیر عادی بنتونیت فعال در شدت فعال سازی بالا (زمان تماس طولانی و یا غلظت اسید بالا) لازم است که سطح ویژه و اسیدیته در مورد هر یک از نمونه های تولید شده اندازه گیری شده و روند افزایشی و کاهش می این دو خاصیت سطحی با تغییر پارامترهای فعال سازی بررسی شده در این پژوهش و یا به عبارتی تغییر شدت فعال سازی مورد مطالعه قرار گیرد که این مطلب می تواند موضوع پژوهش های آینده قرار گیرد.

## مراجع

- [1] Mahramanliglu, M., I. Kizilcikli, I.O. Bicer, "Adsorption of fluoride from aqueous by acid treated spent.", Journal of Fluorine Chemistry 115(1), pp. 41-47, 2002.
- [2] Gonzalez-Pradas, E., M. Villafranca-Sanchez, A. Gallego-Campo, "Removal of 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridyl Dichloride from Aqueous Solution by Natural and Activated Bentonite.", J.Chem.Tech. Biotechnol. 69, pp. 73-178, 1997.
- [3] Özcan, A. S., A. Özcan, "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite.", Journal of Colloid and Interface Science 276, pp. 39-46, 2004.
- [4] Espantaleon, A. G., J.A. Nieto, M. fernandez, A. Marsal, "Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters.", Applied Clay Science 24, pp. 105-110, 2003.
- [5] Chegrouche, S., A. Bensmaili, "Removal of Ga(III) from aqueous solution by adsorption on activated bentonite using a factorial design.", Water Research 36, pp. 2898-2904, 2002.
- [6] Valenzuela F. R., P. S. Santos, "Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays.", Quim. Nova, 24(3), pp. 345-353, 2001.
- [7] Folleto, E.L., C. Volzone, L. M. Porto, "Performance of an Argentinian acid-activated bentonite in the bleaching of soybean oil.", Braz.J.Chem.Eng. 20(2), 2003.
- [8] Kirali, E. G., O.Lacin, "Statistical modeling of acid activation on cotton oil bleaching by Turkish bentonite.", Journal of Food Engineering in press, 2005.
- [9] Oboh, A. O., O. C. Aworth, "Laboratory Trials on Bleaching Palm Oil with Selected Acid-Activated Clays.", Food Chemistry 27, pp. 311-317, 1988.
- [10] Mikhail, S., T. Zaki, L. Khalil, "Desulfurization by an economically adsorption technique.", Applied Catalysis A : General 227, pp. 265-278, 2002.
- [11] Klein, C., "Manual of Mineral Science (after James Dana)" 22nd ed., JOHN WILY & SONS, INC, New York, 2002.
- [12] Wypych, F., "Clay Surfaces, Fundamentals and Applications," ELSEVIER ACADEMIC PRESS, 2004.
- [۱۳] جزایری، سید حمید، رضایی، مهرا، رضایی، محمد مهدی، "فعال سازی بنتونیت بر اساس پدیده جانشینی ایزومرفی درکانی های رسی"، هفتمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشکده فنی دانشگاه تهران، ۱۳۸۱.
- [14] Hart, M. P., D. R. Brown, "Surface Acidities and catalytic activities of acid activated clays.", Journal of Molecular Catalysis A: General, in press, 2003.
- [15] American Oil Chemists Society. AOCs Official Methode Cc13d-55. Chlorophyll Pigments. Revised 1977.
- [16] Mokaya, R., W. Jones, M. E. Davies, M. E. Whittle, "The Mechanism of Chlorophyll Adsorption on Acid-Activated Clays.", Journal of Solid State Chemistry 111, pp. 157-163, 1994.