

Τ.Ε.Ι. ΠΕΙΡΑΙΑ
ΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΥΨΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΒΑΦΙΚΗΣ

511
ΚΛ

**ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ FREUNDLICH
ΣΤΗΝ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ
ΑΠΟ
ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΗΣ
Μ. Π. ΜΑΓΙΑΦΑ

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ

ΑΘΗΝΑ 2009

**Τ.Ε.Ι. ΠΕΙΡΑΙΑ
ΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΒΑΦΙΚΗΣ**

**ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ FREUNDLICH
ΣΤΗΝ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ
ΑΠΟ
ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΗΣ
Μ. Π. ΜΑΓΙΑΦΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
Μ. ΡΟΥΛΙΑ**

ΑΘΗΝΑ 2009

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Απευθύνω θερμές ευχαριστίες στην Επιστημονική Συνεργάτιδα του Τμήματος Κλωστοϋφαντουργίας κ. Μ. Ρούλια και στον Καθηγητή κ. Α. Α. Βασιλειάδη για το χρόνο που αφιέρωσαν, καθώς και για τις εύστοχες παρατηρήσεις που διατύπωσαν καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της πτυχιακής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω εκείνους οι οποίοι διαδραμάτισαν, με την παρουσία και τις συμβουλές τους, σημαντικό ρόλο στη μέχρι σήμερα πορεία μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εργασία αυτή μελετά τη συγκράτηση και την κατανομή κατιοντικών χρωμάτων πάνω στην προσροφητική επιφάνεια αργιλοπυριτικών υλικών. Ειδικότερα, εξετάζει την προσρόφηση των χρωμάτων αυτών από σμηκτίτες (μπεντονίτη και μοντμοριλλονίτη) και από περλίτες (ακατέργαστο και διογκωμένο). Παρουσιάζονται αναλυτικά η δομή, η χημική σύσταση, η προσροφητική ισχύς και τα χαρακτηριστικά των προσροφητικών αυτών. Επιπλέον, αναφέρονται εκτενώς η χημική δομή και οι ιδιότητες κατιοντικών χρωμάτων, των οποίων η προσρόφηση από τα συγκεκριμένα προσροφητικά έχει ήδη μελετηθεί.

Επίσης, περιγράφεται διεξοδικά η εφαρμογή του μαθηματικού προτύπου Freundlich, ώστε να εξακριβωθεί εάν η συμπεριφορά των προαναφερθέντων προσροφητικών συστημάτων μπορεί να ερμηνευθεί ικανοποιητικά από την ισόθερμη προσρόφησης Freundlich.

Τέλος, συζητούνται με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία τόσο ο μηχανισμός συγκράτησης των κατιοντικών χρωμάτων, όσο και οι παράγοντες που επηρεάζουν τα φαινόμενα της προσρόφησης τους από σμηκτίτες και περλίτες, σε συσχετισμό με τις αντίστοιχες δομές χρωμάτων και προσροφητικών.

SYNOPSIS

In this work the retention and distribution of cationic dyes onto the adsorptive surface of aluminosilicate materials are studied. Specifically, the adsorption of these dyes by smectites (bentonite and montmorillonite) and by perlites (raw and expanded) is examined. The structure, the chemical composition, the adsorptive capability and the characteristics of these adsorbents are presented analytically. Furthermore, the chemical structure and the properties of cationic dyes, the adsorption of which by the specific adsorbents has already been studied, are extensively reported.

Moreover, the application of the Freundlich mathematical model is thoroughly described, to find out whether the behavior of the adsorptive systems mentioned above can be sufficiently explained by the Freundlich adsorption isotherm.

Finally, on the basis of the existing literature, both the mechanism of retention of the cationic dyes and the parameters affecting the phenomena of their adsorption by smectites and perlites are discussed, in relation to the structures of dyes and adsorbents, respectively.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	ΣΕΛΙΔΑ
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
2. ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ	4
2.1. Γενικά	4
2.1.1. Κατηγορίες των κατιοντικών χρωμάτων	4
2.1.2. Εφαρμογές των κατιοντικών χρωμάτων	5
2.2. Ιδιότητες των κατιοντικών χρωμάτων	6
2.3. Προσροφητικά υλικά και κατιοντικά χρώματα	6
3. ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ	10
3.1. Γενικά	10
3.2. Άργιλοι	10
3.2.1. Σμηκτίτες	11
3.2.2. Κατεργασίες σμηκτιτών	13
3.3. Περλίτες	13
3.3.1. Ακατέργαστος περλίτης	14
3.3.2. Διογκωμένος περλίτης	15
3.3.3. Κατεργασίες περλιτών	15
4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ	17
4.1. Γενικά	17
4.1.1. Θερμοκρασία	17
4.1.2. Συγκέντρωση χρώματος	19
4.1.3. Οξύτητα διαλυμάτων	21
4.1.4. Χρόνος παραμονής	22
4.1.5. Μέγεθος σωματιδίων προσροφητικού	23
4.1.6. Ταχύτητα ανάδευσης	23

4.1.7. Χαρακτηριστικά των χρωμάτων	23
4.2. Προσρόφηση των χρωμάτων	24
4.2.1. Σμηκτίτες	24
4.2.2. Περλίτες	26
5. ΘΕΩΡΙΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	27
5.1. Γενικά	27
5.2. Ισόθερμη <i>Freundlich</i>	29
6. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ FREUNDLICH	31
6.1. Γενικά	31
6.2. Πρότυπο <i>Freundlich</i> και κατιοντικά χρώματα	31
6.2.1. Σμηκτίτες	31
6.2.2. Περλίτες	35
7. ΣΥΝΟΨΗ	39
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	41

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΣΧΗΜΑ

ΣΕΛΙΔΑ

1. Χημική δομή του μοντμοριλλονίτη [26,30,72] 12
2. Κατάταξη ισοθέρμων κατά Brunauer–Deming–Deming–Teller (BDDT) [105] 28

ΠΙΝΑΚΑΣ

- I. Χαρακτηριστικά των κατιοντικών χρωμάτων αυτής της εργασίας 8
- II. Τυπική χημική σύσταση του περλίτη [38,77,99] 14
- III. Μοντμοριλλονίτης, βασικά χρώματα και προσροφητικά πρότυπα 32
- IV. Ισόθερμη *Freundlich* για κατιοντικά χρώματα σε μοντμοριλλονίτη 32
- V. Σταθερές *Freundlich* για προσρόφηση βασικών χρωμάτων από μοντμοριλλονίτη 33
- VI. Μπεντονίτης, κατιοντικά χρώματα και προσροφητικά πρότυπα 34
- VII. Σταθερές *Freundlich* για προσρόφηση κατιοντικών χρωμάτων από μπεντονίτη 35
- VIII. Περλίτες, βασικά χρώματα και προσροφητικά πρότυπα 36
- IX. Κυανό του Μεθυλενίου σε Na⁻ και ενεργοποιημένους περλίτες (pH = 5,5) [37] 36
- X. Σταθερές *Freundlich* για περλίτες και Κυανό του Μεθυλενίου (303 K) [37] 37

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το πρώτο μαθηματικό πρότυπο με σκοπό την ερμηνεία του φαινομένου της προσρόφησης διατυπώθηκε από τον H. Freundlich το έτος 1906. Η κατανόηση του μηχανισμού της προσρόφησης ουσιών (υγρών ή αέριων) στην επιφάνεια στερεών υλικών εξακολουθεί μέχρι σήμερα να προσελκύει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Από τη μελέτη του μηχανισμού προσρόφησης απορρέουν σημαντικές πληροφορίες για τα προσροφητικά συστήματα που μελετώνται, οι οποίες αφορούν τον τρόπο κατανομής των προσροφόμενων ουσιών στην επιφάνεια των στερεών, τους παράγοντες που επιδρούν στο μηχανισμό της προσρόφησης και, τέλος, την αποτελεσματικότητα του κάθε προσροφητικού συστήματος, η οποία σχετίζεται τόσο με τη χημική συγγένεια και τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ προσροφώμενου και προσροφητικού, όσο και με το ρυθμό της προσρόφησης.

Εκτεταμένη έρευνα έχει διεξαχθεί για την προσρόφηση χρωστικών ουσιών από στερεά προσροφητικά υλικά. Ειδικότερα, η προσρόφηση των κατιοντικών χρωμάτων στην επιφάνεια αργιλοπυριτικών υλικών μελετάται από τις αρχές της προηγούμενης δεκαετίας έως σήμερα. Στην κατηγορία των αργιλοπυριτικών υλικών υπάγονται υλικά όπως οι άργιλοι (μπεντονίτης, μοντμοριλλονίτης, καολίνης), οι περλίτες (ακατέργαστος και διογκωμένος) και οι ζεόλιθοι.

Τα αργιλοπυριτικά υλικά παρουσιάζουν ευρύ πεδίο εφαρμογών. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κλωστοϋφαντουργική επιστήμη και τη βιομηχανία, τόσο στη διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων, όσο και ως πρόσθετα σε βιομηχανικά υλικά. Ακόμη, μέσω της προσρόφησης χρώματος στην επιφάνεια των αργίλων, δημιουργούνται οι προϋποθέσεις για την ανάπτυξη υβριδικών υλικών, όπως προϊόντα με ελκυστικές οπτικές ιδιότητες.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με τον όρο προσρόφηση νοείται η συγκράτηση μιας αέριας ή υγρής ουσίας στην επιφάνεια ενός στερεού [1]. Συγκεκριμένα, προσρόφηση είναι η κατάσταση ισορροπίας μεταξύ δύο αντίθετων διαδικασιών, της ρόφησης και της εκρόφησης. Όταν, για παράδειγμα, μια αέρια ουσία προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού μέσου, ένα κλάσμα των μορίων της συγκρατείται (ρόφηση) ενώ τα υπόλοιπα ανακλώνται. Αρχικά, η ταχύτητα της ρόφησης είναι μεγαλύτερη από εκείνη της εκρόφησης. Χημική ισορροπία (δηλαδή προσρόφηση) υφίσταται όταν η ταχύτητα της ρόφησης εξισωθεί με αυτή της εκρόφησης [1–3].

Κάθε αέρια ή υγρή ουσία που προσροφάται σε μια επιφάνεια ορίζεται ως η προσροφώμενη ουσία και η επιφάνεια, πάνω στην οποία αυτή προσροφάται, ορίζεται ως το προσροφητικό υλικό [2]. Το προσροφητικό μπορεί να είναι πορώδες ή μη. Τα πορώδη προσροφητικά υλικά διακρίνονται, ανάλογα με την ακτίνα των πόρων, σε μικροπορώδη (< 2 nm), μεσοπορώδη (2–50 nm) και μακροπορώδη (> 50 nm) [1,4].

Η διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να έχει χημική ή φυσική υπόσταση. Κατά τη διάρκεια της χημικής προσρόφησης δημιουργούνται ισχυροί χημικοί δεσμοί, ενώ στη φυσική προσρόφηση υφίστανται, ανάμεσα στην προσροφώμενη ουσία και το προσροφητικό, κυρίως [5] ηλεκτροστατικής φύσεως δυνάμεις. Η προσροφημένη, πάνω σε μια επιφάνεια, ουσία μπορεί να κατανέμεται είτε σε ένα είτε σε περισσότερα στρώματα μορίων [4]. Η μαθηματική πλευρά της προσρόφησης περιγράφεται από ισόθερμες εξισώσεις, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες σχετικές με τη συμπεριφορά των προσροφητικών υλικών ή των ουσιών που προσροφώνται, αλλά και με τις αλληλεπιδράσεις προσροφημένων ουσιών–προσροφητικών μέσων [1].

Γενικά, η προσρόφηση είναι μια διαδικασία που παρουσιάζει εκτεταμένο εύρος εφαρμογών. Αρχικά, χρησιμοποιείται ως ένας τρόπος μέτρησης της επιφάνειας και της κατανομής των πόρων των στερεών. Για το σκοπό αυτό, λάμβανε χώρα υπολογισμός του όγκου του αερίου (γνωστού μοριακού όγκου) που είχε προσροφηθεί στις προς εκτίμηση επιφάνειες [4]. Στην πορεία, όμως, οι διαδικασίες προσρόφησης βρήκαν εφαρμογή και στον τομέα της βιομηχανίας, κυρίως στο διαχωρισμό των συστατικών αέριων και υγρών μειγμάτων, στην αφυδάτωση υγρών και αερίων [6] και την επανάκτηση ουσιών από τα απόβλητα των βιομηχανικών διεργασιών [7,8]. Ακόμη, μέσω της κατανόησης του τρόπου κατανομής διαφόρων ουσιών στην επιφάνεια στερεών, καθίσταται εφικτή η μελέτη του τρόπου κηλίδωσης των μέσων προσρόφησης [9] και η δημιουργία υβριδικών υλικών μέσω της συγκράτησης ουσιών στην επιφάνεια προσροφητικών [5,10]. Τέλος, υπάρχει ένα μεγάλο πλήθος μελετών προσρόφησης υγρασίας σε τρόφιμα [11–15] και σε αγροτικά προϊόντα [16–20], από τις οποίες λαμβάνονται σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις επεξεργασίες, την αποθήκευση και τη μεταφορά όχι μόνο τροφίμων και αγροτικών προϊόντων, αλλά και άλλων υγροσκοπικών υλικών.

Στον κλάδο της κλωστοϋφαντουργίας, ειδικά, η προσρόφηση βρίσκει κυρίως εφαρμογή στον τομέα των βαφικών επεξεργασιών, μέσω της προσρόφησης των χρωμάτων σε κλωστοϋφαντουργικά υποστρώματα [21–23], καθώς και σε εκείνον της διαχείρισης των αποβλήτων [5,24]. Επίσης, μέσω των προσροφητικών διεργασιών διευκολύνεται η μελέτη της συμπεριφοράς των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων τόσο κατά τη διάρκεια επεξεργασιών, όπως το στέγνωμα, όσο και κατά τη μεταφορά ή την αποθήκευσή τους, ως προς τη συγκράτηση υγρασίας και, όπως προαναφέρθηκε, την κηλίδωση των προϊόντων αυτών.

Ακόμη, η κατανόηση της προσρόφησης χρωμάτων μπορεί να συνεισφέρει στην ανάπτυξη υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες σε σύγκριση με τα συμβατικά κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα. Υλικά, για παράδειγμα, τα οποία θα λειτουργήσουν ως επιβραδυντές της προσρόφησης χρώματος στο προς βαφή υπόστρωμα, δεσμευτικά της πλεονάζουσας ποσότητας του χρώματος από το λουτρό βαφής, προσροφητικά για την ανάκτηση χρωμάτων ή άλλων χημικών αντιδραστηρίων από τα απόβλητα κλωστοϋφαντουργικών επεξεργασιών, συσκευές μεταφοράς ηλεκτρονίων, χημικοί δείκτες, αισθητήρες και πρώτες ύλες για παραγωγή έξυπνων ενδυμάτων, αναμένεται να δώσουν νέα ώθηση στην κλωστοϋφαντουργική έρευνα [5,25–27].

2. ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

2.1. Γενικά

Κάθε χρωστική ουσία αποτελείται, βάσει της θεωρίας του Witt, από τρία μέρη. Τα μέρη αυτά είναι το υπόστρωμα (αρωματικοί δακτύλιοι) και η χρωμοφόρος ομάδα (τα οποία αποτελούν το χρωμογόνο) και οι αυξόχρωμες ομάδες. Οι τελευταίες είναι αυτές που, όταν ενσωματώνονται στο μόριο του χρώματος, καθιστούν εφικτή τη σύνδεση αυτού με το προς βαφή υπόστρωμα. Αυξόχρωμες ομάδες μπορεί να είναι τα αλογόνα ($-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$), οι υδροξυ- ($-OH$) και οι αμινο- ($-NH_2$) ομάδες, καθώς και παράγωγα αυτών [28].

2.1.1. Κατηγορίες των κατιοντικών χρωμάτων

Τα κατιοντικά ή βασικά χρώματα χωρίζονται στις ακόλουθες υποκατηγορίες [28,29]:

- Διαρυλο- (όπως η Αουραμίνη O) και τριαρυλο- (όπως το Πράσινο του Μαλαχίτη και το Crystal Violet) παράγωγα του μεθανίου, με χρωμοφόρο την ιμινομάδα ($=C=N^+-$).
- Χρώματα αζινών, τα οποία είναι παράγωγα της φαιναζίνης με χρωμοφόρο την πυραζίνη και δύο κύριες κατηγορίες, τις σαφρανίνες και τις συνθετικές αζίνες.
- Χρώματα ακριδίνης, τα οποία είναι παράγωγα της ακριδίνης. Παράδειγμα αυτών των χρωμάτων είναι το C.I. Basic Orange 14.

- Χρώματα θειαζινών, παράγωγα της 1,4-θειαζίνης με χρωμοφόρο το φαιναζοθειανιόν. Ένα χρώμα της κατηγορίας αυτής είναι το Κυανό του Μεθυλενίου.
- Χρώματα οξαζινών. Παραδείγματα τέτοιων χρωστικών είναι το Nile Blue και το New Blue R, παράγωγα της φαινοξαζίνης με χρωμοφόρο το κατιόν της.
- Χρώματα ξανθενίου, που περιλαμβάνουν τα φλουορένια (κυρίως πυρονίνες και ροδαμίνες), τις ροδόλες και τις φλουορόνες. Δύο από τα κατιοντικά χρώματα που ανήκουν στην κατηγορία των χρωμάτων ξανθενίου είναι τα Rhodamine B και Rhodamine 6G.
- Νεότερα βασικά χρώματα τα οποία χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες, με κριτήριο τον εντοπισμό του κατιόντος του χρώματος. Υπάρχουν χρώματα με κατιόν εντοπισμένο σταθερά σε ένα άτομο (εντοπισμένου θετικού φορτίου) και άλλα, με κατιόν απεντοπισμένο σε ολόκληρο το χρωμογόνο (απεντοπισμένου θετικού φορτίου). Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα των πρώτων είναι τα χρώματα της ανθρακινόνης και τα αζωχρώματα, όπως τα C.I. Basic Blue 22 και C.I. Basic Red 18, αντίστοιχα. Παραδείγματα της δεύτερης υποκατηγορίας είναι τα C.I. Basic Blue 54 και C.I. Basic Blue 41.

2.1.2. Εφαρμογές των κατιοντικών χρωμάτων

Αυτά τα χρώματα έχουν τη δυνατότητα να βάψουν ίνες πολυακρυλονιτριλίου, τροποποιημένου πολυεστέρα, βαμβακιού, μεταξιού, τροποποιημένου πολυαμιδίου και μαλλιού. Όσον αφορά τη βαφή του βαμβακιού, σημαντική προϋπόθεση είναι να έχει υποστεί, προηγουμένως, πρόστυψη με ταννίνη. Αν και τα βασικά χρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία για τη βαφή όλων των παραπάνω ινών, ωστόσο, η χρήση τους έχει περιοριστεί κυρίως στη βαφή των ινών πολυακρυλονιτριλίου. Τα κατιοντικά χρώματα επιλέγονται και για μη κλωστοϋφαντουργικές εφαρμογές, όπως για το χρωματισμό τροφίμων, καλλυντικών, φαρμάκων, χαρτιού και την κατασκευή μελανιών [28,29].

2.2. Ιδιότητες των κατιοντικών χρωμάτων

Τα κατιοντικά χρώματα (συνήθως άλατα), διαθέτουν χρωμοφόρο ομάδα που εντοπίζεται στο κατιόν του άλατος και οι αυξόχρωμες ομάδες περιέχουν συνήθως αμινομάδες ($-NH_2$). Τα χρώματα αυτά, σε υδατικά διαλύματα, βρίσκονται υπό τη μορφή θετικών ιόντων. Συνεπώς, λόγω του κατιοντικού χαρακτήρα που εμφανίζουν τα μόριά τους, τα χρώματα αυτά θα έλκονται ηλεκτροστατικά από υλικά με αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες. Η σύνδεση των κατιοντικών χρωμάτων με τα προσροφητικά υλικά επιτυγχάνεται μέσω της εισαγωγής –στο μόριο του χρώματος– αμινομάδων, η παρουσία των οποίων καθιστά εφικτή και τη διαλυτοποίηση των χρωμάτων [28,29].

Τα βασικά χρώματα επηρεάζονται από τις μεταβολές του pH και, λόγω του κατιοντικού τους χαρακτήρα, αποσυντίθενται σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον, ενώ σε όξινο pH ενισχύεται το θετικό τους φορτίο. Η μεταβολή του pH επιδρά και στην απόχρωση των χρωμάτων αυτών στα υδατικά διαλύματα. Κατιοντικά χρώματα, των οποίων η απόχρωση μεταβάλλεται με το pH, είναι το Πράσινο του Μαλαχίτη, το Brilliant Green, το Methyl Green, το Methyl Violet και το Crystal Violet [29–32].

2.3. Προσροφητικά υλικά και κατιοντικά χρώματα

Η προσρόφηση ενός χρώματος περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια [33]:

- Μεταφορά του χρώματος από το διάλυμα πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού.
- Προσρόφηση των κατιόντων του χρώματος από τις αρνητικά φορτισμένες ομάδες της επιφάνειας του προσροφητικού.
- Διάχυση του χρώματος στο εσωτερικό του προσροφητικού.

Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες, που επηρεάζουν μια προσροφητική πορεία άλλοτε θετικά και άλλοτε αρνητικά, όπως είναι η θερμοκρασία, το pH, ο χρόνος παραμονής, η φύση και η συγκέντρωση της ουσίας και του προσροφητικού, η ταχύτητα ανάδευσης και η πίεση. Επίσης, η συγκράτηση ενός κατιοντικού χρώματος εξαρτάται από την ικανότητα διάχυσης, αλλά και από την συγγενεία του με το προσροφητικό [29,33].

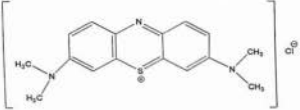
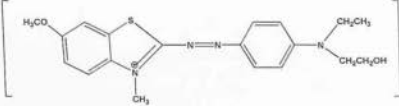
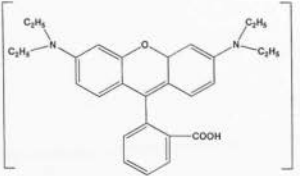
Στη βιβλιογραφία έχει επιχειρηθεί εφαρμογή ισόθερμων εξισώσεων για τα χρώματα Κυανό του Μεθυλενίου (C.I. Basic Blue 9) [23,34–52], Πράσινο του Μαλαχίτη (C.I. Basic Green 4) [45,46,49,53–61], Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) [39,49,62–66], Rhodamine B (C.I. Basic Violet 10) [39,49,54,62,63,67,68], C.I. Basic Blue 41 [69,70] (όπως το Triacryl Blue RL 330% [30,71,72]), C.I. Basic Yellow 28 (όπως το Maxilon Golden Yellow GL 200%) [73], Methyl Green [31,74,75], Toluidine Blue [76], Methyl Violet (C.I. Basic Violet 1) [31,74,75,77], Brilliant Green [65,78], C.I. Basic Red 18 [69], C.I. Basic Red 9 [63,79], C.I. Basic Brown 1 [63], Safranine [80], C.I. Basic Red 22 και C.I. Basic Yellow 21 [81,82], Cationic Red GTL, Cationic Turquoise GB και Cationic Yellow X-5GL [83], C.I. Basic Blue 3 [81,82,84], Bismark Brown R [68], Brilliant Cresyl Blue [44,80], Neutral Red [44], Safranine T και Basic Fuchsine [49], Atrazon Blue και Maxilon Red [85].

Ως προσροφητικά κατιοντικών χρωμάτων έχουν επιλεγεί ο ενεργός άνθρακας [31,36,54,63,69,74,79], οι περλίτες [30,37,71,77,86,87], οι ζεόλιθοι [38,39,55,73], ο μοντμοριλλονίτης [30,52,67,72,88,89], ο μπεντονίτης [30,32,40,51,56], ο καολίνης [57,65,78], η silica gel [80], ο σεπιολίτης [90], ο λιγνίτης [81,83], τα μεταλλοπυριτικά [41], η χιτοζάνη [84] και ο παλυγκορσκήτης (είδος αργίλου) [50].

Επίσης, έχει ερευνηθεί η συγκράτηση κατιοντικών χρωμάτων από ορισμένα μη επεξεργασμένα αγροτικά και φυτικά προϊόντα, όπως κελύφη φασολιού [43], φυστικιού [44], καφέ [47], σπόρων κολοκύθας [48] και λαχανοράπανου σε μορφή κόκκων [34], κονιοποιημένα υπολείμματα κίτρινου φρούτου του πάθους [42], ίνες κορμού ελαιοφοίνικα [60], φύκη (άλγες) του γλυκού νερού (*Pithophora* sp.) [58,61] και κόκκοι αραβοσίτου [85]. Ακόμη, έχει μελετηθεί η προσρόφηση των κατιοντικών χρωμάτων από άχυρο ρυζιού σε επεξεργασμένη μορφή (απανθρακωμένο [59], τροποποιημένο με φωσφορικό [35] ή κιτρικό οξύ [46]).

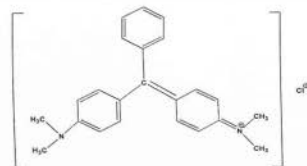
Τέλος, έχει αναφερθεί προσρόφηση από άλλα προσροφητικά υλικά που δεν υπάγονται στις προηγούμενες κατηγορίες, όπως ανιοντικά προσροφητικά βασισμένα στο πολυ(γ-γλουταμινικό οξύ) [45], ίνες πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) εμβολιασμένες με μεθακρυλικό οξύ [23], υπερ-απορροφητικά πολυμερή βασισμένα στο άμυλο [49], δικτυωμένα πολυμερή βασισμένα στην κυκλοδεξτρίνη [53,62], κονιοποιημένες χρυσαλλίδες μεταξοσκώληκα από υπολείμματα της βιομηχανίας κλωστηρίωσης μετάξης [69,70] και δικτυωμένο επαμφοτερίζον άμυλο [75].

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των κατιοντικών χρωμάτων αυτής της εργασίας

Χρώμα	Κατηγορία	Μοριακός τύπος ^a	Χημική δομή	M _w ^a	Πηγή
Κυανό του Μεθυλενίου (C.I.: 52015)	Θειαζίνης	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S		319,85	[28,86,91]
C.I. Basic Blue 41 (C.I.: 11105, 11154)	Μονοαζω-	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₆ S ₂		482,57	[30,91]
Rhodamine B (C.I.: 45170)	Ξανθενίου	C ₂₈ H ₃₂ ClN ₂ O ₃ ⁻		480,02	[35,91]

Πράσινο του Μαλαχίτη
(C.I.: 42000)

$C_{23}H_{25}ClN_2$

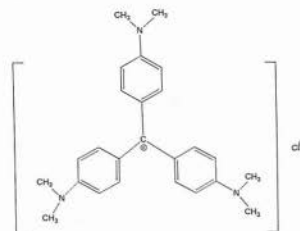


364,91 [28,91]

Crystal Violet
(C.I.: 42555)

Τριαρυλο-μεθανίου

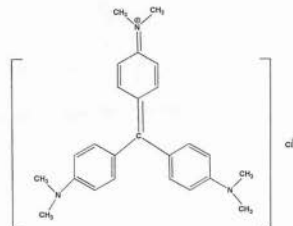
$C_{25}H_{30}ClN_3$



407,98 [65,91]

Methyl Violet
(C.I.: 42535)

$C_{25}H_{30}ClN_3$



407,98 [75,91]

* Υπολογίστηκαν μέσω του προγράμματος ChemBioDraw version 11.0.1.

3. ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ

3.1. Γενικά

Τα αργιλοπυριτικά υλικά, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα ως προσροφητικά υλικά κατιοντικών χρωμάτων, κατηγοριοποιούνται σε τρεις επιμέρους ομάδες, τους περλίτες, τους ζεόλιθους και τις αργίλους. Στην τελευταία κατηγορία περιλαμβάνονται ο μοντμοριλλονίτης, ο μπεντονίτης και ο καολίνης.

Τα προσροφητικά αυτά αποτελούνται κυρίως από πυριτίο (Si) και αργίλιο (Al), αλλά διαφέρουν ως προς τη δομή. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε τέτοιες επιφάνειες εξαρτώνται από το pH του διαλύματος, διότι αυτό καθορίζει το ηλεκτρικό φορτίο της επιφάνειας. Γενικά, σε χαμηλά pH η επιφάνεια φορτίζεται θετικά, ενώ σε υψηλά pH φορτίζεται αρνητικά. Σε συγκεκριμένες ενδιάμεσες τιμές pH η επιφάνεια είναι ηλεκτρικά ουδέτερη [37–39,73,77].

Κοινό γνώρισμα των αργιλοπυριτικών υλικών είναι η κατιονανταλλακτική τους ικανότητα (CEC). Για την ερμηνεία της διαδικασίας ανταλλαγής ιόντων έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες και μηχανισμοί [92].

3.2. Αργίλοι

Την τελευταία δεκαετία, οι άργιλοι έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον [24,30]. Από τις αργίλους, ο μοντμοριλλονίτης και ο μπεντονίτης ανήκουν στην οικογένεια των σμηκτιτών [93–95].

Στις αργίλους κάθε άτομο Si βρίσκεται στο κέντρο τετραέδρου (T), τις κορυφές του οποίου καταλαμβάνουν άτομα οξυγόνου. Το άτομο Al τοποθετούνται σε

κέντρα οκταέδρου (O), στις κορυφές των οποίων διατάσσονται άτομα οξυγόνου, κοινά ή μη με αυτά των πυριτικών τετραέδρων. Αντικατάσταση των ατόμων Si και Al από άλλα άτομα, μικρότερου φορτίου, προκαλεί έλλειμμα θετικών φορτίων στην επιφάνεια του υλικού. Η περίσσεια του αρνητικού φορτίου αντισταθμίζεται τότε από κατιόντα όπως H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} ή Mg^{2+} (ανταλλάξιμα κατιόντα) [95].

Τα προσροφητικά αυτά υλικά, λόγω των ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται για τη συγκράτηση ιόντων χρωμάτων ή βαρέων μετάλλων. Ακόμη, μέσω της προσρόφησης κατιοντικών, κυρίως, χρωμάτων στην επιφάνεια των αργίλων, αυτές είναι χρήσιμες ως καταλύτες και δείκτες, σε ηλιακά κύτταρα, συσκευές μεταφοράς ηλεκτρονίων και φωτογραφικά υλικά, καθώς και σε άλλες εφαρμογές [25–27].

3.2.1. Σμηκτίτες

Σημαντικότερα ορυκτά της κατηγορίας αυτής είναι ο μοντμοριλλονίτης και ο μπεντονίτης, ο οποίος αποτελείται κυρίως από μοντμοριλλονίτη. Οι σμηκτίτες είναι φυλλώδη υλικά που διαθέτουν υψηλή κατιονανταλλακτική ικανότητα [95,98] και, κατά την εμφάνισή τους σε πολικούς διαλύτες (όπως νερό, αλκοόλες) υφίστανται διόγκωση της δομής τους (πολλαπλάσια ως προς τον ξηρό όγκο τους). Κατά την εμφάνιση του μοντμοριλλονίτη σε νερό τα μόρια του νερού εισχωρούν ανάμεσα στα φυλλίδια όπου βρίσκονται τα ανταλλάξιμα κατιόντα του σμηκτίτη, με αποτέλεσμα να προκαλούν τη διόγκωσή του [94,96].

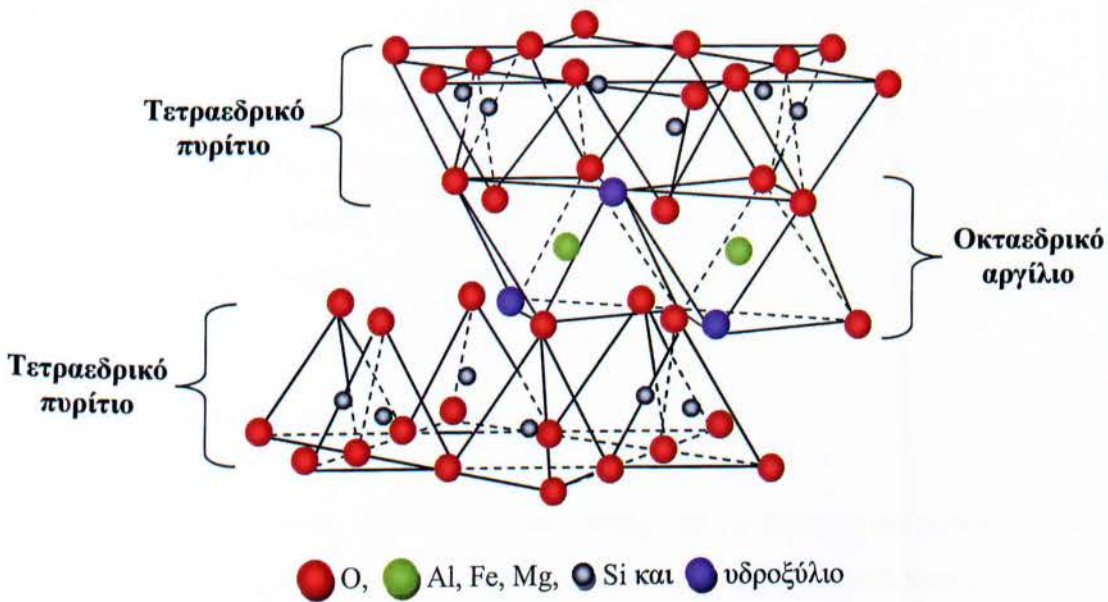
Ακόμη, στα υλικά αυτά παρατηρείται η εμφάνιση δύο διαφορετικών ειδών αρνητικού φορτίου, που οφείλεται είτε στις ισόμορφες υποκαταστάσεις στα φυλλίδια, είτε στην ύπαρξη ομάδων υδροξυλίου ($-OH$), οι οποίες ιοντίζονται στην επιφάνεια των σμηκτιτών [96].

Μοντμοριλλονίτης

Ο μοντμοριλλονίτης, αργιλοπυριτικό υλικό που ανήκει στην οικογένεια των σμηκτιτών, συνήθως χρησιμοποιείται υπό τη μορφή Na–μοντμοριλλονίτη ή Ca–μοντμοριλλονίτη. Οι ονομασίες αυτές οφείλονται στο κυρίαρχο ανταλλάξιμο κατιόν,

δηλαδή το Na^+ ή το Ca^{2+} . Τα ιόντα Na^+ ανταλλάσσονται ευκολότερα από τα ιόντα Ca^{2+} , επομένως ο Na-μοντμοριλλονίτης εμφανίζει ικανοποιητικότερη προσροφητική ισχύ συγκριτικά με τον Ca-μοντμοριλλονίτη [93,94,96].

Η δομή του μοντμοριλλονίτη επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Πάνω από τους 200 °C λαμβάνει χώρα απομάκρυνση του μοριακού νερού (είτε επιφανειακού, είτε χαλαρά συγκρατημένου σε πόρους), οπότε προκαλείται μείωση της συνολικής επιφάνειας [26]. Η τυπική χημική σύσταση του μοντμοριλλονίτη έχει ως εξής: SiO_2 (69,6 %), Al_2O_3 (16,3%), MgO (3,56%), CaO (1,73%), Fe_2O_3 (1,17%), Na_2O (0,33%), K_2O (0,15%) [97]. Ο μοντμοριλλονίτης (Σχήμα 1) παρουσιάζει μια πορώδη δομή με μικροπόρους, ενώ τα ενεργά κέντρα προσρόφησης θεωρούνται ομοιόμορφα καταναμημένα στην επιφάνεια του ορυκτού [30].



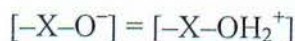
Σχήμα 1. Χημική δομή του μοντμοριλλονίτη [26,30,72]

Το επιφανειακό φορτίο του μοντμοριλλονίτη επηρεάζεται από τη μεταβολή του pH του διαλύματος. Με την ελάττωση του pH επιτυγχάνεται σταδιακή αύξηση του ρυθμού αντικατάστασης των ανταλλάξιμων κατιόντων από H^+ , τα οποία είναι λιγότερο ευκίνητα, με επακόλουθο την ελάττωση του αρνητικού φορτίου. Τέλος, το δυναμικό της επιφάνειας του μοντμοριλλονίτη φαίνεται να προσδιορίζεται από τα υδρογονοκατιόντα (H^+) και τα υδροξυλιοανιόντα (OH^-) [30,86,96]:

- Για $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ΣΟ}}$ η επιφάνεια θα είναι θετικά φορτισμένη και θα ισχύει



- Για $pH = pH_{Σ0}$ η επιφάνεια θα είναι ηλεκτρικά ουδέτερη οπότε



- Για $pH > pH_{Σ0}$ η επιφάνεια θα είναι αρνητικά φορτισμένη και



όπου το X αντιπροσωπεύει άτομα Al και Si, ενώ το $pH_{Σ0}$ αντιστοιχεί στο σημείο ουδετερότητας, δηλαδή την τιμή pH όπου η επιφάνεια της αργίλου είναι ηλεκτρικά ουδέτερη.

Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης είναι φυλλώδες αργιλοπυριτικό υλικό με κύριο συστατικό τον μοντμοριλλονίτη [97], συνεπώς ισχύουν και για τον μπεντονίτη όσα αναφέρθηκαν για το μοντμοριλλονίτη. Όμως, λόγω της ύπαρξης προσμείξεων, ο μπεντονίτης εμφανίζει πιο ανομοιόμορφη επιφάνεια σε σύγκριση με το μοντμοριλλονίτη [30].

3.2.2. Κατεργασίες σμηκτιτών

Άλλες κατεργασίες των σμηκτιτών, εκτός από τη θερμική απομάκρυνση του νερού, είναι η όξινη και η αλκαλική ενεργοποίησή τους, που πραγματοποιούνται κατά τη θέρμανση της αργίλου με οξύ ή βάση, αντίστοιχα. Παρουσία οξέος ή βάσεως καταστρέφονται τα οκτάεδρα των ακμών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεσοπόρων και την αύξηση της συνολικής προσροφητικής επιφάνειας της αργίλου [26].

3.3. Περλίτες

Εμπορικά, ο όρος περλίτης αναφέρεται σε κάθε υαλώδες ηφαιστειακό ορυκτό το οποίο, υπό την επίδραση θερμότητας, υφίσταται διόγκωση [97]. Ο περλίτης συναντάται ως ακατέργαστος και διογκωμένος. Γενικά, τα υλικά αυτά είναι αδρανή, υαλώδη και μη φυλλώδη ηφαιστειακά πετρώματα, στη δομή των οποίων εμπεριέχεται

ένα ποσοστό μοριακού νερού μέχρι 5% [30,98,99]. Η τυπική χημική σύσταση των περλιτών εμφανίζεται στον **Πίνακα II**. Τα υλικά αυτά περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες και άλλα στοιχεία, όπως Ti, Ba, Pb, Cr, Fe, Mn και S.

Ο περλίτης, με βάση τα στοιχεία του **Πίνακα II**, είναι επίσης αργιλοπυριτικό υλικό. Τα άτομα του Si είναι, όπως και στους σμηκτίτες, ενωμένα με τα άτομα του οξυγόνου και σχηματίζουν μια τετραεδρική δομή, μέσα στην οποία παρεμβάλλονται άτομα Al. Η περίσσεια αρνητικού φορτίου εμφανίζεται και στους περλίτες ως επιφανειακές ομάδες $-O^-$, οι οποίες μπορούν να θεωρηθούν ως τα ενεργά κέντρα προσρόφησης του υλικού [38,77,86].

Πίνακας II. Τυπική χημική σύσταση του περλίτη [38,77,99]

Συστατικό	Ποσοστό (%)
SiO ₂	71,0–75,0
Al ₂ O ₃	12,5–18,0
K ₂ O	4,0–5,0
Na ₂ O	2,9–4,0
CaO	0,5–2,0
Fe ₂ O ₃	0,1–1,5
MgO	0,03–0,5

3.3.1. Ακατέργαστος περλίτης

Ο ακατέργαστος περλίτης, κατά την εμφάνισή του σε υδατικά διαλύματα, παρουσιάζει αρνητικό δυναμικό ζήτα για όλες τις τιμές του pH. Το δυναμικό αυτό ελαττώνεται, αρχικά, με την αύξηση του pH (τιμές pH 3,0–8,0) [100] ενώ, στη συνέχεια, αυξάνεται μέχρι pH = 11,0. Η αύξηση της συγκέντρωσης του στερεού στο υδατικό διάλυμα μεταβάλλει ελαφρά την τιμή του δυναμικού ζήτα, που συνεχίζει να λαμβάνει αρνητικές τιμές [100]. Μέσω της όξινης ενεργοποίησης του περλίτη το δυναμικό ζήτα δε μεταβάλλεται σημαντικά. Γενικά, ο ακατέργαστος περλίτης θα εμφανίζει αρνητικό επιφανειακό φορτίο.

Η δομή του ακατέργαστου περλίτη παρουσιάζει λίγους μικροπόρους και ανομοιόμορφη κατανομή των ενεργών κέντρων προσρόφησης της επιφάνειάς του. Σε σχέση με τον διογκωμένο περλίτη, ο ακατέργαστος περιέχει ελάχιστα πιο αυξημένες ποσότητες Fe, Al, Ca και Si [30,37,86,99].

3.3.2. Διογκωμένος περλίτης

Με απότομη θέρμανση του ακατέργαστου περλίτη σε θερμοκρασίες $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ για μερικά δευτερόλεπτα σχηματίζεται ο διογκωμένος περλίτης [97,99]. Μέσω της θέρμανσης αυτής επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους μοριακού νερού και η ελάττωση των υδροξυλομάδων. Συνήθως, το ποσοστό του μοριακού νερού στη δομή του διογκωμένου περλίτη είναι της τάξεως του 1,60% κ.β. και 1,70% κ.β. για το χονδρόκοκκο και το λεπτόκοκκο περλίτη, αντίστοιχα [99].

Ο διογκωμένος περλίτης, όπως και ο ακατέργαστος, κατά την εμφάνισή του σε υδατικά διαλύματα εμφανίζει αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια. Επομένως, θα παρουσιάζει και αυτός την τάση να έλκει θετικά ιόντα. Το διογκωμένο περλίτη χαρακτηρίζει, σε σύγκριση με τον ακατέργαστο, μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και δυνατότητα ανταλλαγής ιόντων (κατιοντικής φύσεως), μεγαλύτερο δυναμικό ζήτα, εξίσου ανομοιόμορφη κατανομή ενεργών κέντρων προσρόφησης και περισσότερο πορώδης δομή ($> 90\%$) με αξιοσημείωτη αύξηση της ακτίνας των πόρων του υλικού [30,37,97–100].

3.3.3. Κατεργασίες περλιτών

Ενεργοποίηση με H_2SO_4

Έχει αναφερθεί [37,87] ότι η ενεργοποίηση με H_2SO_4 , τόσο του διογκωμένου όσο και του ακατέργαστου περλίτη, επηρεάζει την προσρόφηση του Κυανού του Μεθυλενίου. Αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 προκαλεί ανεπαίσθητη πτώση της ποσότητας χρώματος που προσροφάται. Αντίστοιχο συμπέρασμα προέκυψε και κατά τη μελέτη της συγκράτησης του Methyl Violet στην επιφάνεια των περλιτών [77]. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι η ενεργοποίηση με H_2SO_4 δεν επιφέρει αισθητή ελάττωση του δυναμικού ζήτα των προσροφητικών. Η μείωση που προκαλείται από το H_2SO_4 οφείλεται, πιθανότατα, στη μείωση των ενεργών ομάδων προσρόφησης των περλιτών (δηλαδή, των ομάδων $-\text{OH}$), καθώς και στη μερική καταστροφή της δομής τους [37,77,87].

Ενεργοποίηση με NaCl

Στη βιβλιογραφία έχει ερευνηθεί επίσης [37,87] η επίδραση του NaCl στους περλίτες. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaCl παρατηρείται μικρή αύξηση της ποσότητας του κατιοντικού χρώματος που προσροφάται από τα υλικά αυτά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, κατά την προσρόφηση του NaCl από τους περλίτες, οι θετικά φορτισμένες περιοχές έλκουν ανιόντα Cl⁻. Κατά την άνοδο της συγκέντρωσης του άλατος στο διάλυμα προκύπτει αύξηση του δυναμικού ζήτα του περλίτη. Μέσω της μεγέθυνσης του αρνητικού φορτίου της επιφάνειας δημιουργείται ισχυρότερο ηλεκτροστατικό πεδίο, με αυξημένες ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα στα ανιόντα της επιφάνειας του περλίτη και τα κατιόντα. Επομένως, η βελτίωση της συγκράτησης οφείλεται στην προσρόφηση των ανιόντων Cl⁻ τα οποία, με τη σειρά τους, έλκουν ηλεκτροστατικά τα κατιόντα των χρωμάτων.

Θερμική επεξεργασία

Η θερμική κατεργασία προκαλεί σταδιακή εκδίωξη του συνολικού μοριακού νερού από τη δομή των περλιτών. Ο ακατέργαστος περλίτης, σε θερμοκρασίες από 0 έως 550 °C, υφίσταται απώλεια του εμπεριεχόμενου νερού σε ποσοστό της τάξεως του 80–95%. Όσον αφορά τον διογκωμένο περλίτη, παρατηρείται ότι, ακόμη και στη θερμοκρασία των 150 °C, είναι εμφανής η απομάκρυνση μιας σημαντικής ποσότητας νερού. Το φαινόμενο αυτό ίσως οφείλεται στις διαφορετικές δομές των δύο περλιτών. Συγκεκριμένα, η ταχεία απομάκρυνση του μοριακού νερού από το διογκωμένο περλίτη καθίσταται δυνατή λόγω της πιο ανοικτής δομής του [99]. Όμως, μαζί με την απομάκρυνση του νερού, κατά τη διόγκωση προκαλείται ελάττωση και των επιφανειακών ομάδων –OH και, άρα, μείωση των επιφανειακών ενεργών κέντρων προσρόφησης των υλικών. Εντούτοις, ο διογκωμένος περλίτης εμφανίζει πάντοτε μια πιο ικανοποιητική προσροφητική ισχύ σε σχέση με τον ακατέργαστο, διότι η ανοικτή δομή του καθιστά προσβάσιμα περισσότερα ενεργά κέντρα προσρόφησης.

4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

4.1. Γενικά

Αρκετοί παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, το pH, ο χρόνος παραμονής, η φύση και η συγκέντρωση της προσροφώμενης ουσίας, το είδος του προσροφητικού, η ταχύτητα ανάδευσης και η πίεση μπορεί να επηρεάζουν άλλοτε θετικά και άλλοτε αρνητικά μια προσροφητική πορεία [33,55,67,71]. Οι παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση των κατιοντικών χρωμάτων, όταν αυτά συγκρατούνται στην επιφάνεια των αργιλοπηριτικών υλικών, αναλύονται διεξοδικά στα επόμενα.

4.1.1. Θερμοκρασία

Σμηκτίτες

Η προσρόφηση των κατιοντικών χρωμάτων από σμηκτίτες μπορεί να είναι ενδόθερμη [40] ή εξώθερμη [66] διαδικασία. Όταν η προσρόφηση είναι ενδόθερμη, η αύξηση της ποσότητας του χρώματος που προσροφάται από τους σμηκτίτες στις υψηλότερες θερμοκρασίες οφείλεται στην αύξηση της κινητικότητας των μορίων του χρώματος, αλλά και στο μεγάλο αριθμό δεσμών χρώματος-νερού που διασπώνται [30]. Ακόμη, η αυξημένη ποσότητα προσροφημένου χρώματος μπορεί να οφείλεται στο μοριακό νερό που περιέχεται στη δομή των προσροφητικών αυτών, το οποίο απομακρύνεται σε υψηλές θερμοκρασίες αποδεσμεύοντας χώρο για τη συγκράτηση του χρώματος.

Έχει αναφερθεί ότι, κατά τη μελέτη των προσροφητικών συστημάτων Rhodamine B–μοντμοριλλονίτη [67], Πράσινου του Μαλαχίτη–μπεντονίτη [32,55] και Κυανού του Μεθυλενίου–μπεντονίτη [40], η συγκράτηση των χρωμάτων στην επιφάνεια των σμηκτιτών αντιπροσωπεύει μια ενδόθερμη διαδικασία. Αντίθετα, σε μελέτες συγκράτησης του Rhodamine 6G [89] και του Crystal Violet [66] από μοντμοριλλονίτη διαπιστώνεται ότι η προσρόφηση των δύο αυτών χρωμάτων είναι εξώθερμη.

Όσον αφορά την προσρόφηση του C.I. Basic Blue 41 από μοντμοριλλονίτη, έχει τεκμηριωθεί πειραματικά ότι είναι πρακτικά ανεξάρτητη από την αύξηση της θερμοκρασίας. Ακόμη, έχει παρατηρηθεί ότι ο μπεντονίτης συγκρατεί περισσότερη ποσότητα του χρώματος αυτού σε σύγκριση με το μοντμοριλλονίτη. Η διαφορετική προσροφητική ισχύς των δύο αυτών υλικών, σε θερμοκρασία 353 K και για αρχικές συγκεντρώσεις χρώματος $1,2 \text{ g L}^{-1}$ και $1,8 \text{ g L}^{-1}$, είναι πιθανό να οφείλεται στη διαφορετική δομή του μπεντονίτη [30,72].

Περλίτες

Η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά στην προσροφητική δραστηριότητα των περλιτών (ακατέργαστου και διογκωμένου). Από τη μελέτη συγκράτησης Κυανού του Μεθυλενίου [37,86], Methyl Violet [77] και C.I. Basic Blue 41 [30,70] σε περλίτες συμπεραίνεται ότι η προσρόφηση είναι μια ενδόθερμη διαδικασία. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσροφητική ισχύ των περλιτών οφείλεται κυρίως στην αύξηση της κινητικής ενέργειας των μορίων του χρώματος. Στην περίπτωση του διογκωμένου περλίτη αποδεικνύεται εφικτή η συγκράτηση μορίων χρώματος μεγαλύτερου πλήθους και αυξημένου μεγέθους. Κατά τη διόγκωση επιτυγχάνεται η ελάττωση των -OH (ενεργών κέντρων προσρόφησης του περλίτη) ταυτόχρονα με την απομάκρυνση του μοριακού νερού. Ωστόσο, ο διογκωμένος περλίτης συγκρατεί, γενικά, περισσότερο χρώμα σε σχέση με τον ακατέργαστο, διότι τα κατιόντα του χρώματος έλκονται από το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται με ισόμορφες υποκαταστάσεις στο τετράεδρο του Si από ανταλλάξιμα κατιόντα (τα οποία έχουν αποκαλυφθεί κατά τη διόγκωση, λόγω της ανοικτής δομής του διογκωμένου περλίτη) [37,77,86,99].

Οι απόψεις δίστανται αναφορικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στην προσροφητική ισχύ του διογκωμένου περλίτη. Κατά την προσρόφηση Κυανού του Μεθυλενίου πάνω στην επιφάνεια διογκωμένου περλίτη, παρατηρείται ελάττωση της προσροφητικής ισχύος του υλικού για θερμοκρασίες έως τους 40 °C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η συγκράτηση αυξάνεται ως ένα επίπεδο, χαμηλότερα πάντως από την αρχική ποσότητα που συγκρατήθηκε στους 20 °C [37,87]. Αντίθετα, η προσρόφηση C.I. Basic Blue 41 σε διογκωμένο περλίτη επιβεβαιώνει ότι η ποσότητα χρώματος που συγκρατείται αυξάνεται συνεχώς με την άνοδο της θερμοκρασίας [30]. Είναι πιθανό ότι το γεγονός αυτό οφείλεται στη διαφορετική συγγένεια προσροφητικού–προσροφόμενων υλικών, καθώς και στο μέγεθος και τις ιδιότητες του χρώματος.

4.1.2. Συγκέντρωση χρώματος

Σμηκτίτες

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του χρώματος κατά την προσρόφηση του από τους σμηκτίτες έχει μελετηθεί για τα κατιοντικά χρώματα C.I. Basic Blue 41 [30,72] και Κυανό του Μεθυλενίου [51]. Κατά τη μελέτη της προσρόφησης των προαναφερόμενων χρωμάτων σε μοντμοριλλονίτη ή μπεντονίτη παρατηρείται αύξηση της ποσότητας χρώματος που συγκρατείται από τα προσροφητικά καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή του. Γενικά, το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην αυξημένη επίδραση της βαθμίδας συγκέντρωσης σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις χρώματος [32].

Κατά τη συγκράτηση του C.I. Basic Blue 41 από μπεντονίτη, με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του χρώματος από (0,8 g L⁻¹ σε 1,6 g L⁻¹) παρατηρείται σταδιακή ελάττωση του χρώματος που συγκρατείται (από 99,9% σε 60,4%). Επίσης, αναφέρεται αύξηση της ποσότητας που προσροφάται ανά μάζα προσροφητικού. Η ποσότητα χρώματος που συγκρατείται, στις παραπάνω συγκεντρώσεις χρώματος, από τα 79,8 g χρώματος / 100 g προσροφητικού ανέρχεται στα 145,3 g χρώματος / 100 g προσροφητικού (στις υψηλότερες θερμοκρασίες). Ακόμη, στην περίπτωση του μπεντονίτη είναι εμφανής μια συμπεριφορά ανάλογη με του μοντμοριλλονίτη, γεγονός το οποίο είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι ο μπεντονίτης αποτελείται κυρίως από μοντμοριλλονίτη. Ωστόσο ο μπεντονίτης, λόγω της διαφορετικής δομής

του, εμφανίζει μια πιο ικανοποιητική προσροφητική ισχύ σε σύγκριση με το μοντμοριλλονίτη [30,72].

Κατά τη μελέτη προσρόφησης Κυανού του Μεθυλενίου [51] στην επιφάνεια μοντμοριλλονίτη προκύπτει αύξηση της ποσότητας του χρώματος που συγκρατείται από το προσροφητικό κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του χρώματος. Όμως, ο μοντμοριλλονίτης συγκρατεί ακόμη μικρότερο ποσοστό Κυανού του Μεθυλενίου σε σχέση με το C.I. Basic Blue 41. Συγκεκριμένα, το ποσοστό Κυανού του Μεθυλενίου που συγκρατείται, με βάση τα πειραματικά δεδομένα της μελέτης αυτής, προσεγγίζει μόλις το 40% του αρχικού χρώματος.

Συνεπώς, η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης των κατιοντικών χρωμάτων σε διαλύματά τους επηρεάζει τη συγκράτησή τους από σμηκτίτες.

Περλίτες

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης χρώματος στην προσρόφηση έχει ήδη ερευνηθεί για ορισμένα προσροφητικά συστήματα κατιοντικών χρωμάτων-περλιτών. Ειδικότερα, τα χρώματα που έχουν μελετηθεί είναι το C.I. Basic Blue 41 [30] και το Κυανό του Μεθυλενίου [86].

Κατά την προσρόφηση του κατιοντικού χρώματος C.I. Basic Blue 41, η συγκρατούμενη μάζα χρώματος αυξάνεται καθώς μεγαλώνει η αρχική συγκέντρωση C.I. Basic Blue 41 στο υδατικό διάλυμα. Συγκεκριμένα, για μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης χρώματος από $0,020 \text{ g L}^{-1}$ σε $0,10 \text{ g L}^{-1}$ παρατηρείται μια αύξηση της προσροφώμενης ποσότητας από $0,1084$ σε $0,2360 \text{ g χρώματος / 100 g ακατέργαστου}$, καθώς και από $0,1446$ σε $0,4300 \text{ g χρώματος / 100 g διογκωμένου περλίτη (323 K)}$. Μάλιστα, η παρατηρούμενη διαφορά ανάμεσα στις δύο αυτές αρχικές συγκεντρώσεις χρώματος αυξάνεται στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Ακόμη, αναφέρεται [30] ότι ο διογκωμένος περλίτης, πιο πορώδης από τον ακατέργαστο, συγκρατεί μεγαλύτερη ποσότητα χρώματος ανά γραμμάριο προσροφητικού. Τέλος, βάσει των πειραματικών δεδομένων της μελέτης αυτής, διαπιστώνεται ότι η αρχική συγκέντρωση επιδρά και στο ποσοστό του χρώματος το οποίο απομακρύνεται από το διάλυμα του χρώματος. Συγκεκριμένα, αύξηση της συγκέντρωσης του C.I. Basic Blue 41 προκαλεί, γενικά,

ελάττωση του ποσοστού συγκρατημένου χρώματος. Παρόμοια συμπεράσματα, όσον αφορά την αρχική συγκέντρωση του χρώματος, ισχύουν και κατά την προσρόφηση Κυανού του Μεθυλενίου [86].

Συνεπώς, αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του χρώματος προκαλεί αύξηση της ποσότητας που συγκρατείται ανά μάζα περλίτη (ακατέργαστου και διογκωμένου), αλλά και ελάττωση της εξάντλησης.

4.1.3. Οξύτητα διαλυμάτων

Σμηκτίτες

Με βάση τη δομή των σμηκτιτών, καθώς και τις ιδιότητες των κατιοντικών χρωμάτων, η μεταβολή του pH αναμένεται να επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την προσροφητική διαδικασία. Τόσο η επιφάνεια των σμηκτιτών, όσο και τα κατιοντικά χρώματα, φορτίζονται θετικά σε χαμηλές τιμές pH. Επομένως, η περιοχή αυτή του pH δε θα εμφανίζει τις μέγιστες τιμές συγκράτησης. Όταν όμως η τιμή του pH αυξάνεται, οι σμηκτίτες αποκτούν περίσσεια αρνητικού φορτίου, οπότε καθίσταται εφικτή η ανάπτυξη ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας των σμηκτιτών και των κατιόντων του χρώματος [32,55,67] ενώ, σε πολύ αλκαλικό περιβάλλον, τα χρώματα αυτά τείνουν να αποσυντίθενται. Κατιοντικά χρώματα που επηρεάζονται από τη μεταβολή του pH είναι το Πράσινο του Μαλαχίτη, το Crystal Violet και το C.I. Basic Blue 41 [29,30,32].

Προσροφητικά συστήματα, τα οποία επηρεάζονται σε μεγάλη έκταση από τη μεταβολή του pH, περιλαμβάνουν τα ζεύγη Rhodamine B–μοντμοριλλονίτης [67], C.I. Basic Blue 41–μοντμοριλλονίτης [72], C.I. Basic Blue 41–μπεντονίτης [30] και Πράσινο του Μαλαχίτη–μπεντονίτης [55].

Εντούτοις, έχουν διατυπωθεί και απόψεις ότι η μεταβολή του pH δεν επιφέρει αξιόλογη μεταβολή στην προσροφητική διαδικασία, όπως στις περιπτώσεις Πράσινου του Μαλαχίτη–μπεντονίτη [32] και C.I. Basic Blue 41–μοντμοριλλονίτη [30,97].

Τέλος, η μελέτη της συγκράτησης του C.I. Basic Blue 41 από μπεντονίτη και μοντμοριλλονίτη αναδεικνύει μια διαφορετική συμπεριφορά των δύο προσροφητικών

υλικών. Για τιμές pH από 2 έως 4, στην περίπτωση του μπεντονίτη παρατηρείται αύξηση της ποσότητας του συγκρατημένου χρώματος ενώ, αντίθετα, η ποσότητα του προσροφημένου από το μοντιμοριλλονίτη χρώματος παραμένει πρακτικά σταθερή και ανεξάρτητη του pH [30].

Από τα προηγούμενα συμπεραίνεται ότι η επίδραση του pH στην προσρόφηση των κατιοντικών χρωμάτων από τους σμηκτίτες διαφοροποιείται κατά περίπτωση. Συνήθως, η μεταβολή της οξύτητας επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση αυτών των χρωμάτων από σμηκτίτες ενώ, ορισμένες φορές, η μεταβολή του pH δεν επιδρά στη συγκράτηση.

Περλίτες

Από τη δομή των περλιτών διαφαίνεται ότι το επιφανειακό τους φορτίο θα επηρεάζεται από τη μεταβολή της οξύτητας, όπως και στις αργίλους. Η επίδραση της αλλαγής του pH στην προσροφητική δράση των περλιτών έχει μελετηθεί για τα κατιοντικά χρώματα C.I. Basic Blue 41 [30], Methyl Violet [77] και Κυανό του Μεθυλενίου [37,86]. Γενικά, αύξηση της τιμής pH του διαλύματος κατεργασίας συνεπάγεται μεγαλύτερη ποσότητα κατιοντικών χρωμάτων που προσροφάται από τους περλίτες.

Ειδικότερα, με αύξηση του pH λαμβάνει χώρα ιοντισμός των επιφανειακών ομάδων $-OH$, γεγονός το οποίο έχει ως επακόλουθο να αποκτούν οι περλίτες ένα πλεόνασμα αρνητικού φορτίου. Η αύξηση του δυναμικού ζήτα ενισχύει τις ελκτικές δυνάμεις περλίτη-χρώματος, άρα σε υψηλές τιμές pH θα ευνοείται περισσότερο η προσρόφηση των κατιοντικών χρωμάτων [30,37,77].

4.1.4. Χρόνος παραμονής

Γενικά, ο χρόνος επεξεργασίας επιδρά στην προσρόφηση των χρωμάτων. Αύξηση του χρόνου αυτού έχει ως αποτέλεσμα αυξημένη ποσότητα συγκρατημένου χρώματος στην επιφάνεια του προσροφητικού [32]. Όσον αφορά τα αργιλοπυριτικά υλικά, στη βιβλιογραφία περιγράφεται η προσρόφηση του Κυανού του Μεθυλενίου

από μοντμοριλλονίτη [52]. Ακόμη, κατά την προσρόφηση του C.I. Basic Blue 41 από ακατέργαστο και διογκωμένο περλίτη παρατηρείται αύξηση του ποσοστού χρώματος που προσροφάται με την παράταση του χρόνου κατεργασίας [71].

4.1.5. Μέγεθος σωματιδίων προσροφητικού

Αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του προσροφητικού προκαλεί, συνήθως, ελάττωση της επιφάνειας και της προσροφητικής του δραστηριότητας [32]. Τέτοια συμπεριφορά έχει διαπιστωθεί στη μελέτη των προσροφητικών συστημάτων C.I. Basic Red 13-φτέρης [24] και Πράσινου του Μαλαχίτη-μπεντονίτη [32].

4.1.6. Ταχύτητα ανάδευσης

Με την αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης του μείγματος προσροφητικού-προσροφώμενου η ποσότητα του χρώματος που συγκρατείται από τους περλίτες αυξάνεται, διότι η επιτάχυνση του ρυθμού ανάδευσης προκαλεί αύξηση της κινητικότητας των μορίων του χρώματος. Κατά την προσρόφηση του Κυανού του Μεθυλενίου από περλίτες, ο διπλασιασμός της ταχύτητας ανάδευσης οδήγησε σε αύξηση της προσροφημένης ποσότητας χρώματος από 0,57 σε 0,68 mg / g περλίτη [86].

4.1.7. Χαρακτηριστικά των χρωμάτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα κατιοντικά χρώματα επηρεάζονται από το pH του διαλύματος. Κατά την προσρόφηση του Brilliant Green και του Crystal Violet από καολίνη, ο ρυθμός συγκράτησης επηρεάζεται από τον ιοντικό χαρακτήρα του χρώματος και την ύπαρξη θετικού φορτίου [65].

Επίσης, κατά τη μελέτη της προσρόφησης των χρωμάτων διασποράς σε ίνες Kevlar [1] παρατηρήθηκε ότι η χημική δομή του χρώματος επιδρά καθοριστικά στην προσροφητική διαδικασία. Θα πρέπει, ωστόσο, να επισημανθεί ότι τα χρώματα αυτά είναι μη ιοντικού χαρακτήρα.

Ένας άλλος παράγοντας, που θα μπορούσε να επιδράσει στη συγκράτηση, είναι το μέγεθος των μορίων του χρώματος. Χρώματα μεγάλου μεγέθους μορίου αναμένεται να συναντήσουν μεγαλύτερη δυσκολία, σε σχέση με τα μικρομοριακά, για να εισχωρήσουν σε μικροπορώδη προσροφητικά. Όμως, όταν τα μεγαλομοριακά χρώματα εισέλθουν στους πόρους του υλικού θα εμφανίζουν ικανοποιητικότερη αντοχή, σε αντίθεση με τα μικρομοριακά χρώματα των οποίων τα μόρια είναι πιο ευκίνητα. Επίσης, είναι πιθανό ότι το μέγεθος επιδρά στον τρόπο κατανομής των μορίων του χρώματος πάνω στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών. Όπως είναι ευνόητο, τα χρώματα με μεγάλα μόρια θα καλύπτουν μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειας του προσροφητικού, σε σύγκριση με την επιφάνεια που θα καταλάμβανε ίση ποσότητα προσροφώμενου με μικρότερο μέγεθος μορίων.

4.2. Προσρόφηση των χρωμάτων

4.2.1. Σμηκτίτες

Ο μοντμοριλλονίτης, με βάση τη δομή του, εμφανίζει δύο είδη επιφάνειας προσρόφησης. Μια «εξωτερική», η οποία υπολογίζεται όταν ο μοντμοριλλονίτης βρίσκεται σε στερεή κατάσταση και μια «εσωτερική», που αποκαλύπτεται όταν η άργιλος εμβαπτιστεί σε υδατικό διάλυμα, οπότε τα μόρια του νερού εισέρχονται ανάμεσα στα φυλλίδια. Σχετικά με τη συγκράτηση των κατιοντικών χρωμάτων στην επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη έχει διεξαχθεί εκτεταμένη έρευνα [30,52,67,72,89]. Η προσρόφηση του Rhodamine B σε Na-μοντμοριλλονίτη φαίνεται να λαμβάνει χώρα, αρχικά, στην «εξωτερική» επιφάνεια μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων του χρώματος και του προσροφητικού. Στη συνέχεια, τα μόρια του χρώματος συκρατούνται [67] στην «εσωτερική» επιφάνεια του προσροφητικού υλικού μέσω χημειορόφησης. Ακόμη, ο μηχανισμός προσρόφησης του Κυανού του Μεθυλενίου από μοντμοριλλονίτη περιλαμβάνει αλληλεπίδραση μέσω φυσικής προσρόφησης (ηλεκτροστατικές δυνάμεις), καθώς και μέσω της ανταλλαγής των κατιόντων του προσροφητικού με εκείνα του χρώματος [52]. Τέλος, κατά τη συγκράτηση του Rhodamine 6G από Na-μοντμοριλλονίτη, τα μόρια του χρώματος προσροφώνται μέσω χημικής προσρόφησης και ενός μηχανισμού ανταλλαγής κατιόντων [89].

Η προσρόφηση κατιοντικών χρωμάτων έχει, επίσης, μελετηθεί και για το μπεντονίτη. Συγκεκριμένα, έχει ερευνηθεί για τα κατιοντικά χρώματα Πράσινο του Μαλαχίτη [32,56], Κυανό του Μεθυλενίου [40,51] και C.I. Basic Blue 41 [30].

Κατά τη συγκράτηση του Πράσινου του Μαλαχίτη από μπεντονίτη το χρώμα προσροφάται μέσω φυσικής προσρόφησης (ηλεκτροστατικό πεδίο) [56] ή με τη δημιουργία χημικών δεσμών μέσω ενός κατιονανταλλακτικού μηχανισμού [32]. Τα μόρια του χρώματος, αφού προσεγγίσουν την προσροφητική επιφάνεια, εισέρχονται στην πορώδη δομή του υλικού (στους μεσο- και μικρο- πόρους του μπεντονίτη) όπου συγκρατούνται. Τα μόρια του χρώματος δεσμεύονται μέσω μιας ανομοιόμορφης και, πιθανόν, μονομοριακής προσρόφησης [32,56].

Ομοίως, η προσρόφηση του Κυανού του Μεθυλενίου στην επιφάνεια του μπεντονίτη πραγματοποιείται μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, καθώς και μέσω αντικατάστασης των κατιόντων του προσροφητικού από τα κατιόντα του χρώματος. Μάλιστα, μετά την προσρόφηση των μορίων του χρώματος αυτού στα ενεργά κέντρα προσρόφησης του μπεντονίτη, φαίνεται ότι η επιφάνεια του προσροφητικού τείνει να γίνει ηλεκτρικά ουδέτερη. Το Crystal Violet συγκρατείται, πιθανότατα, μέσω χημικής προσρόφησης στον τροποποιημένο Mg-μπεντονίτη, μέσω φυσικής προσρόφησης ή ανταλλαγής κατιόντων στον ακατέργαστο μπεντονίτη ενώ, στον ενεργοποιημένο με οξύ μπεντονίτη, η συγκράτηση του χρώματος ίσως πραγματοποιείται μέσω φυσικής προσρόφησης.

Τέλος, όταν το C.I. Basic Blue 41 συγκρατείται από σμηκτίτες, τείνει να δημιουργεί συσσωματώματα χρώματος. Στη βιβλιογραφία [30,72,87] αναφέρεται ότι, εκτός από μονομερή, είναι παρόντα Η-συσσωματώματα (τύπου sandwich), Η-διμερή και, ίσως, J-συσσωματώματα χρώματος. Ακόμη, λαμβάνει χώρα μια ανομοιόμορφη προσρόφηση, καθώς τα μόρια του C.I. Basic Blue 41 κατανέμονται ακανόνιστα στην επιφάνεια των σμηκτιτών [30,72,87].

Συνεπώς, με βάση τα προαναφερθέντα, η συγκράτηση των μορίων των κατιοντικών χρωμάτων στην προσροφητική επιφάνεια των σμηκτιτών επιτυγχάνεται, κυρίως, μέσω ισχυρών ηλεκτροστατικών δυνάμεων ανάμεσα στα κατιόντα του χρώματος και στις αρνητικά φορτισμένες $-O^-$, αλλά και με αντικατάσταση των ανταλλάξιμων κατιόντων (συνήθως Na^+ ή Ca^{2+}) της αργίλου από μόρια χρώματος. Άρα, η προσροφητική διαδικασία μπορεί να οφείλεται είτε σε φυσική προσρόφηση

είτε σε χημειορόφηση, εάν συνοδεύεται από την ανάπτυξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφητικού–προσροφώμενου.

4.2.2. Περλίτες

Η συγκράτηση χρωμάτων στην προσροφητική επιφάνεια των περλιτών έχει ερευνηθεί εκτεταμένα. Από τα κατιοντικά χρώματα έχουν μελετηθεί το C.I. Basic Blue 41 [30,71,87], το Κυανό του Μεθυλενίου [37,86] και το Methyl Violet [77].

Όπως προαναφέρθηκε, ενεργές ομάδες των συγκεκριμένων προσροφητικών είναι οι επιφανειακές ομάδες $-O^-$. Συνεπώς, τα κατιόντα του χρώματος θα έλκονται ηλεκτροστατικά από αρνητικά φορτισμένες $-O^-$ και η συγκράτηση πραγματοποιείται, κατά βάση, μέσω φυσικής προσρόφησης. Το γεγονός αυτό τεκμηριώνεται από την προσρόφηση του Κυανού του Μεθυλενίου [52,81,86] και του Methyl Violet [77] σε περλίτες. Λόγω της, μικρής έστω, κατιονανταλλακτικής δραστηριότητας των περλιτών, ίσως να ισχύει ένας μηχανισμός ανταλλαγής των κατιόντων του περλίτη με αυτά του χρώματος.

Επιπλέον, από τα βιβλιογραφικά δεδομένα προκύπτει ότι ο ακατέργαστος περλίτης συγκρατεί μικρότερη ποσότητα του χρώματος C.I. Basic Blue 41 [30,71,87], στις ίδιες συνθήκες κατεργασίας, σε σύγκριση με το διογκωμένο.

5. ΘΕΩΡΙΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

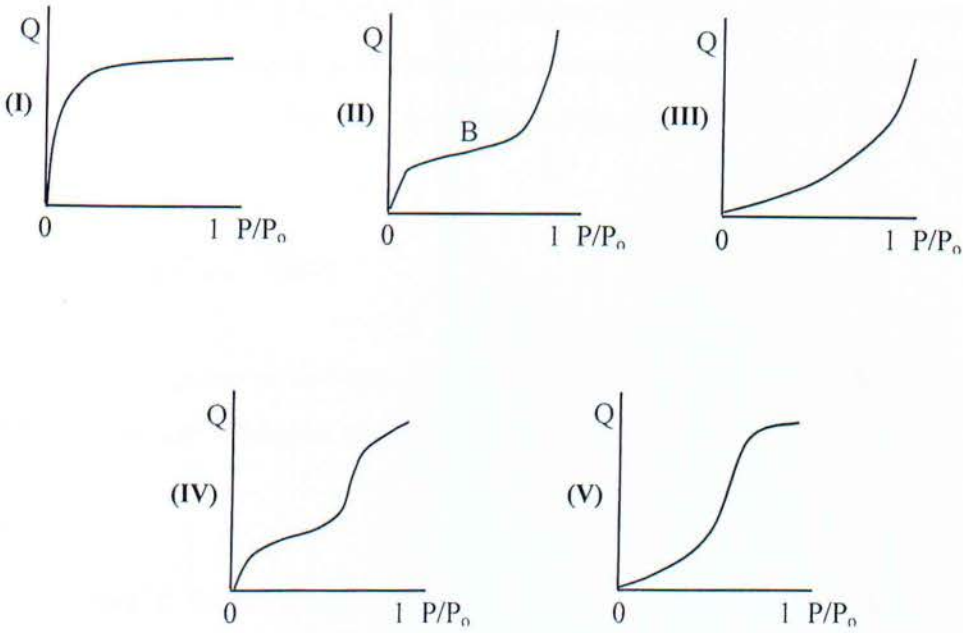
5.1. Γενικά

Στην προσπάθεια ερμηνείας του φαινομένου της προσρόφησης διατυπώθηκαν διάφορες θεωρίες, η μαθηματική έκφραση των οποίων είναι οι ισόθερμες εξισώσεις. Η πρώτη θεωρία διατυπώθηκε από τον H. Freundlich (1906) [101] και αναφερόταν στην πολυμοριακή προσρόφηση. Δύο εξίσου σημαντικές θεωρίες είναι αυτές του Langmuir (1914) [3] και των Brunauer–Emmet–Teller (1938) [102]. Ακολούθησαν οι θεωρίες των Harkins–Jura (1944) [103], των Dubinin–Radushkevich (1946) [2], του Halsey (1948) [104], του Henderson (1952) [14], του Tempkin (1940) [36] και πολλές άλλες.

Με τον όρο ισόθερμη προσρόφησης εννοείται η γραφική παράσταση της ποσότητας της ουσίας που προσροφήθηκε στην επιφάνεια του προσροφητικού, υπό σταθερή θερμοκρασία, σε συνάρτηση με την ποσότητα της ουσίας στο διάλυμα που δε συγκρατήθηκε στην κατάσταση ισορροπίας. Στην περίπτωση που η προσρόφηση περιλαμβάνει συγκράτηση αερίου από στερεό, η ποσότητα που δεν προσροφήθηκε μετράται ως λόγος P/P_0 , όπου P η πίεση του αερίου στην ισορροπία και P_0 η αρχική πίεση (συνήθως, η ατμοσφαιρική). Από τη μελέτη των διαφόρων προσροφητικών συστημάτων προέκυψαν πέντε διαφορετικές κατηγορίες ισοθέμων. Κάθε κατηγορία αντιπροσωπεύει ένα συγκεκριμένο είδος προσροφητικού συστήματος με ξεχωριστή συμπεριφορά [1,105–107].

Οι ισόθερμες τύπου I (Σχήμα 2) αναφέρονται σε μονομοριακή προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια μικροπορωδών προσροφητικών, μέσω φυσικής συγκράτησης. Τα προσροφητικά αυτά διαθέτουν σχετικά μικρές εξωτερικές επιφάνειες. Στα αρχικά

στάδια παρουσιάζουν μεγαλύτερο ρυθμό συγκράτησης ο οποίος, στη συνέχεια, ελαττώνεται έως την πλήρη κάλυψη του προσροφητικού με μονομοριακό στρώμα. Οι ισόθερμες αυτές είναι γνωστές και ως ισόθερμες Langmuir [1,105–107].



Σχήμα 2. Κατάταξη ισοθέρμων κατά Brunauer–Deming–Deming–Teller (BDDT) [105]

Οι ισόθερμες τύπου II του **Σχήματος 2** αντιπροσωπεύουν τόσο μονομοριακή, όσο και πολυμοριακή φυσική προσρόφηση. Παρουσιάζουν μια σιγμοειδή μορφή με δύο διακριτές περιοχές. Στις χαμηλές πιέσεις περιλαμβάνεται μια περιοχή κοίλη ως προς τον άξονα P/P_0 . Στην περιοχή αυτή, εάν $P \ll P_0$, η ισόθερμη θα τείνει σε μια μορφή όπως των ισοθέρμων τύπου I. Στις υψηλές πιέσεις, η γραφική παράσταση γίνεται κυρτή ως προς τον άξονα P/P_0 . Στην περίπτωση αυτή, όσο η P τείνει στην P_0 , η ποσότητα της ουσίας που συγκρατείται αυξάνει απότομα. Στο πέρας της πρώτης και στην αρχή της δεύτερης περιοχής υπάρχει το σημείο B, που υποδηλώνει το όριο από το οποίο εκκινεί η πολυμοριακή συγκράτηση [1,104–107].

Οι ισόθερμες του τύπου III παρατηρούνται σπάνια και αφορούν κυρίως την αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφώμενα μόρια. Η ισόθερμη τύπου III ισχύει, γενικά, σε μακροπορώδη προσροφητικά υλικά με ασθενή αλληλεπίδραση ουσίας–προσροφητικού [1, 105–107].

Οι ισόθερμες τύπου IV αντιπροσωπεύουν, συνήθως, προσροφητικά υλικά που εμφανίζουν ταυτόχρονα μεσοπορώδη και μικροπορώδη δομή. Στην περίπτωση αυτή, η προσρόφηση πραγματοποιείται με συμπύκνωση της προσροφώμενης ουσίας στα τριχοειδή των προσροφητικών [1,34,62,106,107].

Τέλος, οι ισόθερμες τύπου V του *Σχήματος 2* αναφέρονται σε μεσοπορώδη προσροφητικά, με ασθενή αλληλεπίδραση προσροφημένης ουσίας–προσροφητικού. Παρατηρούνται σπάνια, όπως και οι ισόθερμες τύπου III [1,106,107].

5.2. Ισόθερμη Freundlich

Για την ερμηνεία του φαινομένου της προσρόφησης ο Freundlich διατύπωσε [101] την ομώνυμη ισόθερμη εξίσωση, η οποία εκφράζεται ως

$$q = K_F q_e^{1/n} \quad (1)$$

όπου q εκφράζει τη συγκέντρωση του χρώματος στο προσροφητικό (mg g^{-1}) στην κατάσταση ισορροπίας, K_F είναι σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ισχύ του προσροφητικού (L g^{-1} ή $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ [34]), q_e είναι η συγκέντρωση του χρώματος που παραμένει στο διάλυμα στην ισορροπία (mg L^{-1}) και $1/n$ αντιπροσωπεύει το συντελεστή ετερογένειας [53,89]. Η σταθερά n εκφράζει τη γραμμικότητα ανάμεσα στην προσροφημένη ποσότητα και τη συγκέντρωση του διαλύματος (ένταση της προσρόφησης [34,50,67]).

Η ισόθερμη Freundlich εφαρμόζεται, συνήθως, με τη γραμμική της μορφή (Εξίσωση 2). Παριστάνοντας τη γραφική παράσταση του $\ln q$ συναρτήσει του $\ln q_e$ καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός των σταθερών K_F και n από την τεταγμένη και την κλίση, αντίστοιχα.

$$\ln q = \ln K_F + [(1/n) \ln q_e] \quad (2)$$

Η σταθερά K_F επηρεάζεται από τη μεταβολή της ακτίνας των πόρων του προσροφητικού και τη θερμοκρασία [101,108]. Όπως προαναφέρθηκε, το n μπορεί να λειτουργεί ως δείκτης ανομοιομορφίας της επιφάνειας, καθώς και της συγγένειας ανάμεσα στην προσροφώμενη ουσία και το προσροφητικό [89,101,108]. Τελικά, ανάλογα με την τιμή που λαμβάνει το n , η ισόθερμη θα υποδηλώνει [53,67,108]:

- Ευνοϊκή φυσική προσρόφηση για $n > 1$.
- Γραμμική προσρόφηση για $n = 1$.
- Μη ευνοϊκή φυσική προσρόφηση για $n < 1$ (χημική προσρόφηση).

Η ισόθερμη Freundlich είναι ευρέως διαδεδομένη και εφαρμόζεται, κυρίως, σε προσροφητικά με ανομοιόμορφες επιφάνειες [2,30]. Ερμηνεύει την πολυμοριακή προσρόφηση δεχόμενη ότι τα μόρια συγκρατούνται με μη ομοιόμορφο τρόπο.

6. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ FREUNDLICH

6.1. Γενικά

Με σκοπό την κατανόηση του μηχανισμού κατανομής των κατιοντικών χρωμάτων στην επιφάνεια των αργιλοπυριτικών υλικών έχουν διεξαχθεί, έως σήμερα, αρκετές μελέτες που εξετάζουν την εφαρμογή ισοθέμων εξισώσεων, όπως στην περίπτωση του Κυανού του Μεθυλενίου [37–40,52], του Πράσινου του Μαλαχίτη [32,55–57], του Crystal Violet [36,65], του Rhodamine B [39,67], του Rhodamine 6G [89], του C.I. Basic Yellow 28 [73], του C.I. Basic Blue 41 [30,71,72], του Brilliant Green [65,78] και του Methyl Violet [77]. Οι ισόθερμες που έχουν εφαρμοστεί κατά κύριο λόγο στην προσρόφηση των κατιοντικών χρωμάτων είναι των Langmuir και Freundlich.

6.2. Πρότυπο Freundlich και κατιοντικά χρώματα

6.2.1. Σμηκτίτες

Μοντμοριλλονίτης

Η μελέτη εφαρμογής της ισόθερμης Freundlich στα προσροφητικά συστήματα κατιοντικών χρωμάτων–μοντμοριλλονίτη έχει συμπεριλάβει τα κατιοντικά χρώματα Rhodamine B [67], Rhodamine 6G [89], Κυανό του Μεθυλενίου [52] και C.I. Basic Blue 41 [30,72].

Από τον *Πίνακα III* προκύπτει ότι η προσρόφηση των κατιοντικών χρωμάτων από το μοντμοριλλονίτη ερμηνεύεται αποτελεσματικά, κυρίως από τα πρότυπα των Langmuir και Freundlich. Επίσης, παρατηρείται ικανοποιητική εφαρμογή και άλλων

προτύπων, όπως των Brunauer–Emmet–Teller (BET) και Dubinin–Radushkevich. Η καλή εφαρμογή της ισόθερμης Langmuir υποδηλώνει ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προσροφητικού και της προσροφώμενης ουσίας, μη αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφώμενα μόρια, μικροπορώδη δομή του μοντμοριλλονίτη και ομοιόμορφη κατανομή των ενεργών κέντρων προσρόφησης [4,56,67].

Πίνακας III. Μοντμοριλλονίτης, βασικά χρώματα και προσροφητικά πρότυπα

Προσροφώμενη ουσία	Πρότυπα προσρόφησης ^a	Πηγή
Rhodamine B	Langmuir Freundlich	[67]
C.I. Basic Blue 41	Langmuir BET	[30]
C.I. Basic Blue 41	Langmuir BET	[72]
Rhodamine 6G	Dubinin–Radushkevich Freundlich	[89]
Κυανό του Μεθυλενίου	Langmuir	[52]

^a Αναφέρονται μόνο πρότυπα για τα οποία υπολογίζεται υψηλή τιμή συντελεστή συσχετισμού ($R^2 > 0,90$)

Για την καλύτερη κατανόηση της εφαρμογής του προτύπου Freundlich στα κατιοντικά χρώματα, παρουσιάζονται στον *Πίνακα IV* οι τιμές του συντελεστή συσχετισμού, R^2 .

Πίνακας IV. Ισόθερμη Freundlich για κατιοντικά χρώματα σε μοντμοριλλονίτη

Προσροφώμενη ουσία	T (K)	R^2	Πηγή
Rhodamine B	303	0,946	[67]
	291	0,850	
C.I. Basic Blue 41	323	0,744	[30]
	338	0,928	
	353	0,844	
	293	0,999	
Rhodamine 6G	298	0,999	[89]
	303	0,997	
	308	0,998	

Όπως προκύπτει από τους *Πίνακες III* και *IV*, η ισόθερμη Freundlich ερμηνεύει πολύ αποτελεσματικά την προσροφητική πορεία του Rhodamine B, καθώς και του Rhodamine 6G σε Na–μοντμοριλλονίτη. Όμως, το πρότυπο αυτό εφαρμόζεται λιγότερο ικανοποιητικά στην περίπτωση του Κυανού του Μεθυλενίου και του C.I.

Basic Blue 41. Ειδικότερα, στην προσρόφηση του C.I. Basic Blue 41 παρατηρείται βελτίωση του συντελεστή συσχετισμού της ισόθερμης με αύξηση της θερμοκρασίας. Συνεπώς, θα μπορούσε να θεωρηθεί πιθανό ότι η συγκράτηση του C.I. Basic Blue 41 στην επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη τείνει προς μια ανομοιόμορφη ή πολυμοριακή προσρόφηση κατά την αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας. Η κατανομή του χρώματος σε στρώματα υποδηλώνεται και από την ικανοποιητική εφαρμογή της ισόθερμης BET.

Οι μόνες αναφορές, σχετικά με τις τιμές που λαμβάνουν οι σταθερές Freundlich στα προσροφητικά συστήματα κατιοντικών χρωμάτων–μοντμοριλλονίτη, αφορούν το Rhodamine B και το Rhodamine 6G. Όπως φαίνεται από τον **Πίνακα V**, οι τιμές που λαμβάνει η σταθερά n είναι μεγαλύτερες της μονάδας και για τα δύο αυτά χρώματα. Επομένως, ευνοείται η φυσική προσρόφηση των χρωμάτων στην επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη. Ακόμη, διαπιστώνεται ότι κατά την προσρόφηση του Rhodamine 6G στο μοντμοριλλονίτη οι τιμές που λαμβάνει το n επηρεάζονται από τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, με την αύξηση της θερμοκρασίας [89] η προσροφητική πορεία του Rhodamine 6G στην επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη τείνει προς μια γραμμική κατάσταση (δηλαδή, η τιμή της σταθεράς n τείνει στη μονάδα), ενώ διαφαίνεται λιγότερο αποτελεσματική προσρόφηση στις υψηλές θερμοκρασίες κατεργασίας.

Πίνακας V. Σταθερές Freundlich για προσρόφηση βασικών χρωμάτων από μοντμοριλλονίτη

Προσροφόμενη ουσία	T (K)	Σταθερές		Πηγή
		K_F	n	
Rhodamine B	303	13,56 ^a	3,23	[67]
	293	1,22 ± 0,12	1,92	
Rhodamine 6G	298	1,95 ± 0,18	1,64	[89] ^β
	303	4,15 ± 0,30	1,23	

^a Η σταθερά εκφράζεται σε (mg/g) (L/g)ⁿ

^β Η K_F εκφράζεται σε mol g⁻¹

ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

Έχει μελετηθεί η εφαρμογή των προτύπων Langmuir και Freundlich, κυρίως, για την προσρόφηση των κατιοντικών χρωμάτων Πράσινου του Μαλαχίτη [32,56],

C.I. Basic Blue 41 [30,72] και Κυανού του Μεθυλενίου [40,51] στην επιφάνεια του μπεντονίτη.

Η ισόθερμη Freundlich ερμηνεύει ικανοποιητικότερα την προσρόφηση του κατιοντικού χρωμάτος C.I. Basic Blue 41 στο μπεντονίτη σε σύγκριση με το μοντιμοριλλονίτη [30]. Επίσης, παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται για το Κυανό του Μεθυλενίου όταν αυτό συγκρατείται από ακατέργαστο [51], τροποποιημένο με οξύ, ή κατεργασμένο με μικροκύματα [40] μπεντονίτη. Η περισσότερο ικανοποιητική εφαρμογή του προτύπου Freundlich στην περίπτωση του μπεντονίτη αποδίδεται στην ανομοιόμορφη δομή του μπεντονίτη [30]. Ακόμη, από τον **Πίνακα VI** διαπιστώνεται ότι το πρότυπο αυτό εφαρμόζεται ικανοποιητικά για την προσροφητική διαδικασία του Πράσινου του Μαλαχίτη και του Κυανού του Μεθυλενίου.

Πίνακας VI. Μπεντονίτης, κατιοντικά χρώματα και προσροφητικά πρότυπα

Προσροφώμενη ουσία	Πρότυπα προσρόφησης ^a	Πηγή
Πράσινο του Μαλαχίτη	Langmuir Freundlich Dubinin–Radushkevich	[56]
	Langmuir Tempkin Dubinin–Radushkevich Freundlich	[32]
C.I. Basic Blue 41	Langmuir BET Harkins–Jura	[30]
	Langmuir BET	[72]
Κυανό του Μεθυλενίου	Redlich–Peterson	[51]
	Langmuir Freundlich	
	Langmuir Freundlich	[40]

^a Γίνεται αναφορά μόνο στα πρότυπα με ικανοποιητική εφαρμογή ($R^2 > 0,90$)

Από την εφαρμογή του μαθηματικού προτύπου Freundlich στα δεδομένα της προσρόφησης προκύπτουν οι σταθερές K_F και n του **Πίνακα VII**. Με βάση τις τιμές των δύο σταθερών συμπεραίνεται ότι η φυσική προσρόφηση κατιοντικών χρωμάτων εννοείται, γενικά, στην επιφάνεια του μπεντονίτη. Διαπιστώνεται, επίσης, ότι οι τιμές του n ακολουθούν ανοδική τάση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συνεπώς, ο μπεντονίτης συμπεριφέρεται διαφορετικά σε σχέση με το μοντιμοριλλονίτη, διότι η προσρόφηση εννοείται περισσότερο σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Πίνακας VII. Σταθερές Freundlich για προσρόφηση κατιοντικών χρωμάτων από μπεντονίτη

Προσροφόμενη ουσία	T (K)	Σταθερές		R ²	Πηγή
		K _F	n		
Πράσινο του Μαλαχίτη	298	$1,72 \times 10^{-3}$	1,38	–	[56] ^a
	308	$9,91 \times 10^{-4}$	1,52	–	
	318	$8,10 \times 10^{-4}$	1,60	–	
	328	$4,36 \times 10^{-4}$	1,95	–	
	298	101,8	7,542 ^b	0,941	[32]
Κυανό του Μεθυλενίου	283	114	8,70	0,925	[51]
	293	124	8,33	0,811	
	303	134	10,89	0,905	
	308	147	16,10	0,942	

^a Η K_F εκφράζεται σε mg¹⁻ⁿ Lⁿ g⁻¹

^b Η σταθερά εκφράζεται σε g L⁻¹

Η αρκετά ικανοποιητική εφαρμογή του πρότυπου Freundlich υποδηλώνει πολυστρωματική και ανομοιόμορφη συγκράτηση των κατιοντικών χρωμάτων στην επιφάνεια του μπεντονίτη. Η πιθανότητα πολυμοριακής προσρόφησης ενισχύεται και από την ταυτόχρονη εφαρμογή άλλων ισοθέρμων (*Πίνακας VI*).

6.2.2. Περλίτες

Η εφαρμογή μαθηματικών προτύπων στην προσροφητική πορεία κατιοντικών χρωμάτων από περλίτες έχει ερευνηθεί για τα χρώματα Κυανό του Μεθυλενίου [37], Methyl Violet [77] και C.I. Basic Blue 41 [30]. Γενικά, η προσρόφηση αυτών των χρωμάτων ερμηνεύεται ικανοποιητικά από τα πρότυπα Langmuir [37,77], BET [30] και Freundlich [30,37], όπως συνοψίζεται στον *Πίνακα VIII*. Η εφαρμογή των ισοθέρμων Langmuir και BET αποκαλύπτει ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προσροφητικού και της προσροφώμενης ουσίας.

Τα ενεργά κέντρα προσρόφησης είναι ανομοιόμορφα κατανεμημένα στους περλίτες. Λόγω της ανομοιόμορφης δομής των προσροφητικών αυτών, η ισόθερμη Freundlich επιτυγχάνει να ερμηνεύσει τη συγκράτηση των κατιοντικών χρωμάτων από τους περλίτες. Το γεγονός ότι η εφαρμογή του πρότυπου Freundlich προϋποθέτει πολυστρωματική προσρόφηση, αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι τα μόρια των χρωμάτων θα κατανέμονται ανομοιόμορφα σε πολυμοριακές στοιβάδες στις ενεργές θέσεις προσρόφησης των περλιτών [14,30,103,104].

Πίνακας VIII. Περλίτες, βασικά χρώματα και προσροφητικά πρότυπα

Προσροφόμενη ουσία	Πρότυπα Προσρόφησης ^α	Πηγή
Κυανό του Μεθυλενίου	Langmuir Freundlich	[37]
C.I. Basic Blue 41	Langmuir BET Freundlich Halsey ^β Henderson ^β	[30]
Methyl Violet	Langmuir	[77]

^α Γίνεται αναφορά μόνο στα πρότυπα με ικανοποιητική εφαρμογή (με $R^2 > 0,90$)

^β Καλύτερη εφαρμογή στο διογκωμένο περλίτη

Υπάρχουν ελάχιστες αναφορές στη βιβλιογραφία σχετικά με τις σταθερές της ισόθερμης Freundlich για προσρόφηση κατιοντικών χρωμάτων. Μία από αυτές [37] αφορά το Κυανό του Μεθυλενίου που προσροφάται σε ακατέργαστο και διογκωμένο περλίτη, σε Na-περλίτες και ενεργοποιημένους με H_2SO_4 περλίτες, ακατέργαστους και διογκωμένους. Με κριτήριο την επιτυχή εφαρμογή του προτύπου Freundlich (Πίνακες IX και X), αυτά τα προσροφητικά κατατάσσονται με την ακόλουθη σειρά:

$\Delta O\Pi(0,4)$, $\Delta O\Pi(0,2) > \Delta O\Pi(0,6) > A\Pi > A O\Pi(0,6) > A O\Pi(0,4) > Na-\Delta\Pi$,
 $A O\Pi(0,2) > \Delta\Pi > Na-A\Pi$,

όπου A O Π και Δ O Π είναι ενεργοποιημένοι με H_2SO_4 περλίτες, ακατέργαστος και διογκωμένος, αντίστοιχα, Δ Π είναι ο διογκωμένος και A Π ο ακατέργαστος περλίτης, ενώ οι ενδείξεις σε παρένθεση αναφέρονται στη μοριακή συγκέντρωση του οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την όξινη ενεργοποίηση των περλιτών.

Πίνακας IX. Κυανό του Μεθυλενίου σε Na- και ενεργοποιημένους περλίτες (pH = 5,5) [37]

Περλίτης	H_2SO_4 (mol L ⁻¹)	Σταθερές		R ²
		$K_F \times 10^3$ (mol g ⁻¹)	n	
Ακατέργαστος	Na-	2,307	6,52	0,934
	0,2	4,362	16,49	0,951
	0,4	1,628	3,48	0,963
	0,6	0,921	4,32	0,972
Διογκωμένος	Na-	1,069	3,73	0,952
	0,2	0,431	4,01	0,995
	0,4	0,381	4,16	0,995
	0,6	0,530	3,64	0,984

Με βάση την κατάταξη αυτή (κατεργασία σε θερμοκρασία 303 K), προκύπτει ότι η ισόθερμη Freundlich εφαρμόζεται περισσότερο ικανοποιητικά στην περίπτωση του ακατέργαστου περλίτη, σε σύγκριση με το διογκωμένο, γεγονός που υποδεικνύει την πιθανότητα πιο ανομοιομόρφης δομής στον ακατέργαστο περλίτη. Επίσης, ο ενεργοποιημένος διογκωμένος περλίτης εμφανίζει βέλτιστη εφαρμογή της ισόθερμης μεταξύ όλων των προσροφητικών. Μέσω της όξινης ενεργοποίησης, η δομή των περλιτών υφίσταται, πιθανώς, μερική καταστροφή η οποία, με τη σειρά της, φαίνεται να βελτιώνει την προσροφητική συμπεριφορά των υλικών.

Μελέτη της προσρόφησης Κυανού του Μεθυλενίου σε περλίτες [37] έχει αποδείξει ότι το πρότυπο Freundlich εφαρμόζεται με επιτυχία στην περιοχή τιμών pH από 3 έως 11, όπως παρουσιάζεται αναλυτικά στον **Πίνακα X**.

Πίνακας X. Σταθερές Freundlich για περλίτες και Κυανό του Μεθυλενίου (303 K) [37]

Περλίτης	pH	Σταθερές		R ²
		K _F × 10 ³ (mol g ⁻¹)	n	
Ακατέργαστος	3,0	1,141	9,50	0,985
	5,0	1,157	9,75	0,997
	5,5	1,090	9,42	0,977
	7,0	1,100	10,03	0,982
	9,0	1,200	9,04	0,988
	11	2,155	6,68	0,992
Διογκωμένος	3,0	0,173	5,29	0,921
	5,0	0,235	5,88	0,928
	5,5	0,232	6,30	0,947
	7,0	0,668	4,26	0,466
	9,0	0,177	7,06	0,933
	11	0,213	6,43	0,871

Από τα στοιχεία των **Πινάκων IX** και **X** διαπιστώνεται ότι, εφόσον η σταθερά n λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας, ο μηχανισμός συγκράτησης του Κυανού του Μεθυλενίου στα συγκεκριμένα συστήματα περιλαμβάνει φυσική προσρόφηση στην επιφάνεια των περλιτών. Ακόμη, παρατηρούνται υψηλότερες τιμές της K_F για τον ακατέργαστο περλίτη, ένδειξη ότι αυτός συγκρατεί μεγαλύτερη ποσότητα χρώματος σε σύγκριση με το διογκωμένο. Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι οι επιφανειακές ομάδες -OH και η μείωση των μικροπόρων στη δομή του διογκωμένου

περλίτη επηρεάζουν σημαντικά τη συγκράτηση του Κυανού του Μεθυλενίου στις ενεργές θέσεις προσρόφησης των περλιτών.

Όσον αφορά την προσρόφηση του C.I. Basic Blue 41 σε περλίτες, αναφέρεται στη βιβλιογραφία [30] ικανοποιητική ερμηνεία της προσροφητικής πορείας από το πρότυπο Freundlich. Άρα, τα μόρια του χρώματος προσροφώνται ανομοιόμορφα και κατανέμονται σε πολυμοριακές στοιβάδες στις ενεργές θέσεις των περλιτών. Ακόμη, από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι ο διογκωμένος περλίτης εμφανίζει βελτιωμένη εφαρμογή της ισόθερμης Freundlich σε σύγκριση με τον ακατέργαστο. Η συγκράτηση και αυτού του κατιοντικού χρώματος συσχετίζεται με την ανομοιόμορφη δομή των περλιτών, ή μπορεί να οφείλεται και στην ελάττωση των μικροπόρων στη δομή του διογκωμένου περλίτη. Λόγω της μείωσης αυτής, τα μόρια του χρώματος εισέρχονται με μεγαλύτερη ευκολία στους πόρους του προσροφητικού.

Πάντως, κατά την προσρόφηση του Methyl Violet σε περλίτη [77] δεν έγινε εφικτή η επιτυχής εφαρμογή του προτύπου Freundlich. Τα δεδομένα συγκράτησης του χρώματος αυτού ερμηνεύονται καλύτερα από την ισόθερμη Langmuir.

7. ΣΥΝΟΨΗ

Τα αργιλοπυριτικά υλικά που μελετήθηκαν εμφανίζουν αρκετά ικανοποιητική προσροφητική δραστηριότητα, όσον αφορά τα κατιοντικά χρώματα. Η προσρόφηση των κατιόντων του χρώματος επιτυγχάνεται, κυρίως, μέσω ισχυρών ηλεκτροστατικών δυνάμεων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στο προσροφώμενο και τα προσροφητικά μέσα. Για ορισμένα κατιοντικά χρώματα που προσροφώνται από αργίλους παρατηρήθηκε ότι, εκτός από φυσική προσρόφηση, λαμβάνει χώρα και συγκράτηση των μορίων του χρώματος μέσω ενός κατιονανταλλακτικού μηχανισμού ή χημικής προσρόφησης. Επιπλέον, οι άργιλοι είναι ικανές να λειτουργήσουν και ως καταλύτες συσσωμάτωσης των κατιοντικών χρωμάτων σε υψηλές συγκεντρώσεις χρώματος.

Η συγκράτηση των κατιοντικών χρωμάτων από σμηκτίτες μπορεί να είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη, ενώ στην περίπτωση των περλιτών αποτελεί συνήθως μια ενδόθερμη διαδικασία. Όπως διαπιστώθηκε, ορισμένοι παράγοντες είναι πιθανόν να επιδρούν στη συγκράτηση των βασικών χρωμάτων από τα αργιλοπυριτικά υλικά. Ειδικότερα, η προσρόφηση επηρεάζεται από τη μεταβολή της θερμοκρασίας, του pH και της αρχικής συγκέντρωσης του χρώματος στο διάλυμα, το χρόνο κατεργασίας και το μέγεθος των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

Η ερμηνεία της προσρόφησης των κατιοντικών χρωμάτων σε αργιλοπυριτικά υλικά, μέσω της ισόθερμης Freundlich, διαφοροποιήθηκε κατά περίπτωση. Η πλέον ικανοποιητική εφαρμογή της ισόθερμης αυτής, σε σχέση με τα άλλα προσροφητικά συστήματα κατιοντικών χρωμάτων-αργιλοπυριτικών υλικών, διαπιστώθηκε κατά τη συγκράτηση του Rhodamine 6G από μοντμοριλλονίτη. Όμως, η ισόθερμη φαίνεται να ερμηνεύει καλύτερα τη συγκράτηση ορισμένων κατιοντικών χρωμάτων από το μπεντονίτη. Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι το πρότυπο Freundlich μπορεί να εφαρμοστεί πιο αποτελεσματικά κατά την προσρόφηση του C.I. Basic Blue 41, όταν το χρώμα

προσροφάται από περλίτες παρά από σμηκτίτες, λόγω της ανομοιόμορφης επιφάνειας των περλιτών.

Τέλος, επιβεβαιώθηκε ότι η δομή και οι ιδιότητες τόσο των αργιλοπυριτικών υλικών, όσο και των κατιοντικών χρωμάτων, παίζουν καθοριστικό ρόλο στον τρόπο κατανομής των χρωμάτων στην επιφάνεια των προσροφητικών μέσων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Δ. Α. Βλασσοπούλου, Πτυχιακή Εργασία, Τ.Ε.Ι. Πειραιά, 2005.
2. A. Dąbrowski, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **93**, 135 (2001).
3. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
4. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, και T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
5. K. G. Bhattacharyya, και S. S. Gupta, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **140**, 114 (2008).
6. R. E. Kirk, και D. F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", I, Fourth Edition, Wiley-Interscience, 1991.
7. J. Bujdák, *Appl. Clay Sci.*, **34**, 58 (2006).
8. D. Inthorn, S. Singhtho, P. Thiravetyan, και E. Khan, *Bioresource Technol.*, **94**, 299 (2004).
9. D. Palit, και S. P. Moulik, *Colloid J.*, **65**, 350 (2003).
10. V. Martínez, S. Salleres, J. Bañuelos, και F. L. Arbeloa, *J. Fluorescence*, **16**, 233 (2006).
11. S. S. Kim, και S. R. Bhowmik, *J. Food Eng.*, **21**, 157 (1994).
12. J. Stencl, *Math. Comput. Simulat.*, **65**, 157 (2004).
13. J. Stencl, L. Otten, J. Gotthardova, και P. Homola, *J. Stored Prod. Res.*, **35**, 27 (1999).
14. S. M. Henderson, *Agr. Eng.*, **33**, 29 (1952).
15. C. C. Ariaahu, S. A. Kaze, και C. D. Achem, *J. Food Eng.*, **75**, 355 (2006).
16. A. J. Sandoval, και J. A. Barreiro, *ibid.*, **51**, 119 (2002).
17. J. A. Barreiro, S. Fernández, και A. J. Sandoval, *Lebensm.-Wiss. Technol.*, **36**, 37 (2003).
18. J. V. García-Pérez, J. A. Cárcel, G. Clemente, και A. Mulet, *ibid.*, **41**, 18 (2008).

19. S. Lahsasni, M. Kouhila, M. Mahrouz, και M. Fliyou, *Energ. Convers. Manage.*, **44**, 923 (2003).
20. S. S. Arogba, *J. Food Eng.*, **48**, 121 (2001).
21. Y. Sawa, και M. Hoten, *Color. Technol.*, **117**, 171 (2001).
22. M. E. Jiménez, και A. C. Suárez, *Colloids Surf., A*, **97**, 227 (1995).
23. M. Arslan, και M. Yiğitoğlu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 30 (2008).
24. G. Crini, *Bioresource Technol.*, **97**, 1061 (2006).
25. P. Liu, και L. Zhang, *Sep. Purif. Technol.*, **58**, 32 (2007).
26. G. D. Yadav, *Catal. Surveys Asia*, **9**, 117 (2005).
27. T. Shichi, και K. Tagaki, *J. Photochem. Photobiol., C*, **1**, 113 (2000).
28. Ι. Α. Ρουσιάς, "Χημεία Χρωμάτων", Τ.Ε.Ι. Πειραιά, 2007.
29. K. Hunger, "Industrial Dyes", Wiley-Vch, 2003.
30. M. Roulia, και Α. Α. Vassiliadis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116**, 732 (2008).
31. M. Dai, *J. Colloid Interf. Sci.*, **198**, 6 (1998).
32. E. Bulut, M. Özacar, και İ. A. Şengil, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **115**, 234 (2008).
33. Χ. Μπούσιας, "Κινητική Βαφής και Πορείες Βαφικής Επεξεργασίας", Τ.Ε.Ι. Πειραιά, 2000.
34. R. Gong, X. Zhang, H. Liu, Y. Sun, και B. Liu, *Bioresource Technol.*, **98**, 1319 (2007).
35. R. Gong, Y. Jin, J. Chen., Y. Hu, και J. Sun, *Dyes Pigm.*, **73**, 332 (2007).
36. D. Kavitha, και C. Namasivayam, *Bioresource Technol.*, **98**, 14 (2007).
37. M. Doğan, M. Alkan, και Y. Onganer, *Water Air Soil Poll.*, **120**, 229 (2000).
38. C. D. Woolard, J. Strong, και C.R. Erasmus, *Appl. Geochem.*, **17**, 1159 (2002).
39. S. Wang, H. Li, και L. Xu, *J. Colloid Interf. Sci.*, **295**, 71 (2006).
40. F. Banat, S. Al-Asheh, S. Al-Anbar, και S. Al-Refaie, *Bull. Eng. Geol. Environ.*, **66**, 53 (2007).
41. I. Moriguchi, M. Honda, T. Ohkubo, Y. Mawatari, και Y. Teraoka, *Catal. Today*, **90**, 297 (2004).
42. F. A. Pavan, E. C. Lima, S. L. P. Dias, και A. C. Mazzocato, *J. Hazard. Mater.*, **150**, 703 (2008).
43. B. H. Hameed, και M. I. El-Khaiary, *ibid.*, **154**, 639 (2008).
44. R. Gong, M. Li, C. Yang, Y. Sun, και J. Chen, *ibid.*, **B**, **121**, 247 (2005).

45. B. S. Inbaraj, C. P. Chiu, G. H. Ho, J. Yang, και B. H. Chen, *ibid.*, **B**, **137**, 226 (2006).
46. R. Gong, Y. Jin, F. Chen, J. Chen, και Z. Liu, *ibid.*, **B**, **137**, 865 (2006).
47. L. S. Oliveira, A. S. Franca, T. M. Alves, και S. D. F. Rocha, *ibid.*, **155**, 507 (2008).
48. B. H. Hameed, και M. I. El-Khaiary, *ibid.*, **155**, 601 (2008).
49. R. Dhodapkar, N. N. Rao, S. P. Pande, T. Nandy, και S. Devotta, *React. Funct. Polym.*, **67**, 540 (2007).
50. A. Al-Futaisi, A. Jamrah, και R. Al-Hanai, *Desalination*, **214**, 327 (2007).
51. S. Hong, C. Wen, J. He, F. Gan, και Y.-S. Ho, *J. Hazard. Mater.*, **167**, 630 (2009).
52. C. A. P. Almeida, N. A. Debacher, A. J. Downs, L. Cottet, και C. A. D. Mello, *J. Colloid Interf. Sci.*, **332**, 46 (2009).
53. G. Crini, H. N. Peindy, F. Gimbert, και C. Robert, *Sep. Purif. Technol.*, **53**, 97 (2007).
54. M. Hema, και S. Arivoli, *Int. J. Phys. Sci.*, **2**, 10 (2007).
55. S. Wang, και E. Ariyanto, *J. Colloid Interf. Sci.*, **314**, 25 (2007).
56. S. S. Tahir, και N. Rauf, *Chemosphere*, **63**, 1842 (2006).
57. E. Castellini, R. Andreoli, G. Malavasi, και A. Pedone, *Colloids Surf., A*, **329**, 31 (2008).
58. K. V. Kumar, V. Ramamurthi, και S. Sivanesan, *Dyes Pigm.*, **69**, 102 (2006).
59. B. H. Hameed, και M. I. El-Khaiary, *J. Hazard. Mater.*, **153**, 701 (2008).
60. B. H. Hameed, και M. I. El-Khaiary, *ibid.*, **154**, 237 (2008).
61. K. V. Kumar, S. Sivanesan, και V. Ramamurthi, *Process Biochem.*, **40**, 2865 (2005).
62. G. Crini, *Dyes Pigm.*, **77**, 415 (2008).
63. K. V. Kumar, και S. Sivanesan, *J. Hazard. Mater., B*, **129**, 147 (2006).
64. A. Adak, M. Bandyopadhyay, και A. Pal, *Dyes Pigm.*, **69**, 245 (2006).
65. B. K. Nandi, A. Goswami, και M. K. Purkait, *Appl. Clay Sci.*, **42**, 583 (2009).
66. G. Rytwo, και E. Ruiz-Hitzky, *J. Therm. Anal. Cal.*, **71**, 751 (2003).
67. P. P. Selvam, S. Preethi, P. Basakaralingam, N. Thinakaran, A. Sivasamy, και S. Sivanesan, *J. Hazard. Mater.*, **155**, 39 (2008).
68. A. Bhatnagar, και A. K. Jain, *J. Colloid Interf. Sci.*, **281**, 49 (2005).

69. B. Noroozi, G. A. Sorial, H. Bahrami, και M. Arami, *Dyes Pigm.*, **76**, 784 (2008).
70. B. Noroozi, G. A. Sorial, H. Bahrami, και M. Arami, *J. Hazard. Mater., B*, **139**, 167 (2007).
71. Ν. Σ. Γιωργιάς, Πτυχιακή Εργασία, Τ.Ε.Ι. Πειραιά, 2003.
72. Λ.-Ο. Αγγελής, Πτυχιακή Εργασία, Τ.Ε.Ι. Πειραιά, 2005.
73. J. Yener, T. Korac, G. Dogu, και T. Dogu, *J. Colloid Interf. Sci.*, **294**, 255 (2006).
74. M. Dai, *ibid.*, **164**, 223 (1994).
75. S. Xu, J. Wang, R. Wu, J. Wang, και H. Li, *Chem. Eng. J.*, **117**, 161 (2006).
76. G.-P. Sheng, M.-L. Zhang, και H.-Q. Yu, *Colloids Surf., B*, **62**, 83 (2008).
77. M. Doğan, και M. Alkan, *J. Colloid Interf. Sci.*, **267**, 32 (2003).
78. B. K. Nandi, A. Goswami, και M. K. Purkait, *J. Hazard. Mater.*, **161**, 387 (2009).
79. V. K. Gupta, I. Ali, Suhas, και D. Mohan, *J. Colloid Interf. Sci.*, **265**, 257 (2003).
80. H. S. Kar, G. L. Mundhara, R. M. Sharma, και J. S. Tiwari, *Colloids Surf.*, **55**, 23 (1991).
81. K. K. H. Choy, S. J. Allen, και G. Mckay, *Adsorption*, **11**, 255 (2005).
82. S. J. Allen, G. Mckay, και J. F. Porter, *J. Colloid Interf. Sci.*, **280**, 322 (2004).
83. M.-H. Liu, και J.-H. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 2284 (2006).
84. G. Crini, F. Gimbert, C. Robert, B. Martel, O. Adam, N. Morin-Crini, F. De Giorgi, και P.-M. Badot, *J. Hazard. Mater.*, **153**, 96 (2008).
85. M. S. El-Geundi, *Water Res.*, **25**, 271 (1991).
86. B. Acemioğlu, *Chem. Eng. J.*, **106**, 73 (2005).
87. Γ. Σαπρής, Πτυχιακή Εργασία, Τ.Ε.Ι. Πειραιά, 2002.
88. L. G. Hepler, S. Yariv, και C. Dobrogowska, *Thermochim. Acta*, **121**, 373 (1987).
89. A. H. Gemeay, *J. Colloid Interf. Sci.*, **251**, 235 (2002).
90. S. Ekici, Y. Işıkver, και D. Saraydın, *Polym. Bull.*, **57**, 231 (2006).
91. "Colour Index", I, The Society of Dyers and Colourists, Third Edition, 1971.
92. R. E. Kirk, και D. F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", VIII, The Interscience Encyclopedia, New York, 1952.
93. R. E. Kirk, και D. F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", VI,

- Fourth Edition, John Wiley & Sons, 1993.
94. P. W. Harben, "The Industrial Minerals HandyBook", Fourth Edition, Industrial Mineral Information, 2002.
 95. R. W. Grimshaw, "The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials", I, Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York, 1971.
 96. F. Wypych, και K. G. Satyanarayana, "Interface Science and Technology", I, Elsevier, 2004.
 97. M. Roulia, και A. A. Vassiliadis, *J. Colloid Interf. Sci.*, **291**, 37 (2005).
 98. A. Chakir, J. Bessiere, K. EL. Kacemi, και B. Marouf, *J. Hazard. Mater., B*, **95**, 29 (2002).
 99. M. Roulia, K. Chassapis, J. A. Kapoutsis, E. I. Kamitsos, και T. Savvidis, *J. Mater. Sci.*, **41**, 5870 (2006).
 100. M. Alkan, Ö. Demirbaş, και M. Doğan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **84**, 192 (2005).
 101. H. Freundlich, *Z. physik. Chem.*, **57**, 385 (1906).
 102. S. Brunauer, P. H. Emmett, και E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
 103. W. D. Harkins, και G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1366 (1944).
 104. G. Halsey, *J. Chem. Phys.*, **16**, 931 (1948).
 105. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, και E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
 106. K. S. W. Sing, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **76–77**, 3 (1998).
 107. M. D. Donohue, και G. L. Aranovich, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **76–77**, 137 (1998).
 108. A. Al-Sarawy, I. G. Rashed, M. A. Hanna, F. K. M. Wali, *Desalination*, **186**, 129 (2005).