



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ



ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ Τ.Ε.

**ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΛΕΓΧΟΥ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ & ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

Μελέτη της προσρόφησης κατιόντων σε στερεά υλικά φυσικής προέλευσης



Διπλωματική εργασία

**ΠΡΑΣΣΑ ΠΗΝΕΛΟΠΗ Α.Μ 1657
ΞΗΡΟΥΧΑΚΗ ΑΦΡΟΔΙΤΗ Α.Μ 1595**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
ΚΩΤΤΗ ΜΕΛΙΝΑ**

Χανιά 2018

Τίτλος
‘Μελέτη της προσρόφησης κατιόντων σε
στερεά υλικά φυσικής προέλευσης’

Επιβλέπουσα καθηγήτρια:

Δρ. Κώττη Μελίνα

Επίκουρος Καθηγήτρια, Τμήμα Μηχανικών Φυσικών Πόρων και
Περιβάλλοντος, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης

Μέλη της Επιτροπής:

Δρ. Κόκκινου Ελένη

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Μηχανικών Φυσικών Πόρων και
Περιβάλλοντος, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης

Δρ. Παπαφιλίππáκη Ανδρονίκη

Ωρομίσθια συνεργάτης, Τμήμα Μηχανικών Φυσικών Πόρων και
Περιβάλλοντος, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	1
Περίληψη.....	2
Περίληψη στα Αγγλικά.....	3
Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή	
1. Ορυκτά.....	4
1.1 Φυσικά χαρακτηριστικά ορυκτών.....	4
1.2 Τρόπος σχηματισμού ορυκτών.....	10
1.3 Ταξινόμηση των ορυκτών.....	11
1.4 Πυριτικά ορυκτά.....	12
1.4.1 Ζεόλιθοι, Άργιλοι, Ιλύες.....	14
1.4.1.1 Δομές ορυκτών Ιλύος.....	16
1.4.1.2 Χαρακτηριστικά ατταπουλγίτη.....	23
2. Τασιενεργές (επιφανειοδραστικές) ενώσεις.....	24
2.1 Κατηγορίες επιφανειοδραστικών ενώσεων.....	26
2.2 Μέθοδοι προσδιορισμού κατιοντικών τασιενεργών ενώσεων.....	29
3. Προσρόφηση.....	30
3.1 Μηχανισμοί προσρόφησης.....	31
3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση.....	32
3.3 Προσροφητικά υλικά.....	34
3.4 Στάδια προσρόφησης.....	34
3.5 Ισόθερμες προσρόφησης.....	35
3.6 Εξισώσεις προσρόφησης.....	39
Κεφάλαιο 2 – Πειραματικό Μέρος	
2.1 Αντιδραστήρια.....	41
2.2 Συσκευές.....	42
2.3 Παρασκευή διαλυμάτων.....	42
2.4 Μέθοδος προσδιορισμού CTMA.....	43
2.5 Πείραμα προσρόφησης.....	43

Κεφάλαιο 3 – Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Μέτρηση της συγκέντρωσης.....	44
3.2 Κινητική.....	45
3.3 Ισόθερμες προσρόφησης στον ατταπουλγίτη.....	45

Κεφάλαιο 4 – Συμπεράσματα49

Βιβλιογραφία50

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική αυτή εργασία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Ελέγχου Ποιότητας Υδατικών και Εδαφικών Πόρων, Τομέας Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας του Τμήματος Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης.

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε την επιβλέπουσα της εργασίας μας, την κα. Κώττη Σπυριδούλα-Μελίνα, Επίκουρο καθηγήτρια του ΤΕΙ Κρήτης για την αμέριστη βοήθεια και συμπαράστασή της σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μας εργασίας.

Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε:

την Δρ. Κόκκινου Ελένη, Αναπληρώτρια καθηγήτρια του ΤΕΙ Κρήτης για τις πολύτιμες συμβουλές της προκειμένου για την συγγραφή της εν λόγω εργασίας και

την Δρ. Παπαφιλίππακη Ανδρονίκη, Επιστημονική συνεργάτιδα του ΤΕΙ Κρήτης για τις χρήσιμες παρατηρήσεις και διορθώσεις της ως προς την συγγραφή της εν λόγω εργασίας, αλλά και κατά την διάρκεια του πειραματικού μέρους.

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Κώττη Μελίνα
2. Κόκκινου Ελένη
3. Παπαφιλίππακη Ανδρονίκη

Η εργασία αυτή δημοσιεύτηκε το 2018 στο περιοδικό Computational Water, Energy, and Environmental Engineering, 7 (3), 111-118 με τον τίτλο **Removal of Cationic Surfactants from Water by Adsorption on Attapulgite**

Περίληψη

Οι κατιοντικές τασιενεργές ενώσεις χρησιμοποιούνται κυρίως σαν καθαριστικά, στα καλλυντικά, στα φάρμακα, σαν μέσα εκπλύσεως εδαφών καθώς και σαν μέσα για την απομάκρυνση ελαίων και υδρογονανθράκων. Η απομάκρυνσή τους από το νερό μπορεί να γίνει με την προσρόφηση, καθώς έχει βρεθεί ότι οι κατιοντικές τασιενεργές ενώσεις προσροφούνται σε κολλοειδείς επιφάνειες, αλλάζοντας μάλιστα τις επιφανειακές ιδιότητες του κολλοειδούς. Συγκεκριμένα, αλλάζουν τις υδρόφιλες επιφάνειες σε λιπόφιλες, ενισχύοντας έτσι την προσρόφηση ή τον εγκλωβισμό πολλών οργανικών ενώσεων αλλά και ανόργανων ιόντων. Το άλας του δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμωνίου είναι μία κατιοντική τασιενεργή ένωση που έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε μελέτες προσρόφησης σε φυσικά υλικά όπως π.χ. ο καολινίτης, ο μοντμοριλλονίτης. Δεν έχει μελετηθεί όμως η προσρόφηση του σε ατταπουλγίτη. Ο ατταπουλγίτης είναι ένα ορυκτό που έχει διαφορετική δομή σε σχέση με τα άλλα ορυκτά της ιλύος και χρησιμοποιείται κυρίως σαν βελτιωτικό για το έδαφος. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η προσρόφηση του στον ατταπουλγίτη.

Λέξεις-κλειδιά: προσρόφηση, ατταπουλγίτης, κατιοντικές τασιενεργές ενώσεις, δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμωνιούχο χλωρίδιο

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΣΤΑ ΑΓΓΛΙΚΑ (ABSTRACT)

Cationic surfactants are used mostly as detergents, in cosmetics, in drug delivery and for the removal of oil from tanks. They are removed from water by adsorption as it has been found that they are adsorbed onto colloid surfaces changing their surface properties. They change the hydrophilic surfaces into hydrophobic ones, which enable the adsorption or intercalation of many organic compounds and inorganic ions.

The salt of hexadecyltrimethylammonium is a cationic surfactant that its adsorption has been studied on materials such as kaolinite and montorillonite. It has not been studied on attapulgite. Attapulgite is a mineral that is widely used for soil amendment. This thesis deals with the adsorption of CTBA on attapulgite.

KEYWORDS: adsorption, attapulgite, cationic surfactants, hexadecyltrimethylammonium chloride

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Ορυκτά

Ορυκτό ονομάζεται κάθε χημικό στοιχείο ή ανόργανη ένωση φυσικής προέλευσης, που βρίσκεται στο έδαφος ή στο υπέδαφος ή, υπό μορφή διαλύματος, στο νερό, αποτελώντας συστατικό των πετρωμάτων, από τα οποία αποτελείται ο στερεός φλοιός της Γης. Ορυκτό είναι κάθε ομογενές σώμα από το οποίο αποτελείται ο στερεός φλοιός της γης. Φτιάχεται με φυσικές διεργασίες και παρουσιάζει συγκεκριμένες ιδιότητες.

1.1 Φυσικά χαρακτηριστικά των ορυκτών

Τα φυσικά χαρακτηριστικά ενός ορυκτού είναι σημαντικοί παράγοντες για την μακροσκοπική αναγνώρισή τους. Ο κλάδος της Ορυκτολογίας που ασχολείται με την ταυτοποίηση των ορυκτών ονομάζεται **Ορυκτοδιαγνωστική**. Δεν είναι όλα τα φυσικά χαρακτηριστικά των ορυκτών μακροσκοπικά αναγνωρίσιμα, π.χ. το σύστημα κρυστάλλωσης ταυτοποιείται με τη βοήθεια ειδικού πολωτικού μικροσκοπίου και αφού γίνουν λεπτές τομές στο δείγμα του ορυκτού. Ο πλεοχρωτισμός, επίσης, είναι χαρακτηριστικό που είναι μικροσκοπικά αναγνωρίσιμο.

Γενικά τα φυσικά χαρακτηριστικά των ορυκτών εξαρτώνται κυρίως από τους χημικούς δεσμούς των στοιχείων και από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες σχηματίζονται.

Σύστημα κρυστάλλωσης

Τα ορυκτά κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας εμφανίζονται με συγκεκριμένα γεωμετρικά σχήματα και κρυσταλλική δομή. Τα συστήματα κρυστάλλωσης είναι συνολικά επτά (7) και δίνονται ακολούθως στον πίνακα 1. Τα α,

β , γ είναι οι γωνίες και τα a , b , c είναι οι παράμετροι που απαιτούνται για να οριστεί ο όγκος της κυψελίδας.

Πίνακας 1: Συστήματα κρυστάλλωσης των ορυκτών

Σύστημα	Άξονες	Γωνίες	Χαρακτηριστικά ορυκτά
Κυβικό	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Γρανάτης, αλίτης, σιδηροπυρίτης
Τετραγωνικό	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Ζιρκόνιο, ανδαλουσίτης
Ρομβικό	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Ολιβίνης, πυροξενίτης (ορθοπυροξενίτης)
Εξαγωνικό	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	Χαλαζίας, ασβεστίτης
Τριγωνικό	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ $\leq 120^\circ$	
Μονοκλινές	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	Ορθόκλαστο, γύψος, πυροξενίτης (κλινοπυροξενίτης)
Τρικλινές	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Αλβίτης, κυανίτης

Λάμψη

Λάμψη (luster) είναι η όψη που παρουσιάζει ένα ορυκτό όταν το φως αντανακλά στην επιφάνειά του. Διακρίνεται σε μεταλλική και αμέταλλη. Για παράδειγμα ο γαληνίτης, ο γραφίτης και ο σιδηροπυρίτης έχουν μεταλλική λάμψη. Τα περισσότερα όμως ορυκτά έχουν λάμψη υαλώδη (χαλαζίας, τοπάζιο κ.ά.) Υπάρχουν άλλα, όπως το ζιρκόνιο και το διαμάντι, που ανακλούν τις φωτεινές ακτίνες και λάμπουν ζωηρά. Άλλα έχουν ρητινώδη λάμψη, ενώ υπάρχουν ορυκτά μεταξώδη, μαργαριτώδη, γαλακτόχροα, γαιώδη ή λιπαρά.

Υφή

Υφή είναι το χαρακτηριστικό που εμφανίζουν τα αθροίσματα των κρυστάλλων ενός ορυκτού. Για παράδειγμα μπορεί τα συσσωματώματα να μοιάζουν με τσαμπί

σταφυλιού (βοτρυοειδής υφή), με βελόνες (βελονοειδής), με ισχυρά συνεκτική δομή (συμπαγής), με κόκκους (κοκκώδης), με επιφλοιώσεις (φλοιώδης) κτλ.

Χρώμα

Το χρώμα των περισσότερων ορυκτών εξαρτάται από πολλές συνθήκες και σχετίζεται με τις ανωμαλίες στο κρυσταλλικό τους πλέγμα.

Το φαινόμενο του χρωματισμού προκαλείται λόγω της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα ηλεκτρόνια [4]. Υπάρχουν δύο γενικές κατηγορίες στοιχείων οι οποίες καθορίζονται από την συνεισφορά τους στον χρωματισμό ενός ορυκτού: τα *ιδιοχρωματικά* στοιχεία και τα *αλλοχρωματικά* -μαζί με τα *ψευδοχρωματικά*- στοιχεία.

Τα ιδιοχρωματικά στοιχεία, τα οποία είναι απαραίτητα για την σύνθεση του ορυκτού, προσδίδουν μόνιμο χρωματισμό στο ορυκτό. Παραδείγματα ορυκτών αυτού του τύπου αποτελούν ο μαλαχίτης (πράσινο χρώμα) και ο αζουρίτης (γαλανό χρώμα). Αντίθετα, τα αλλοχρωματικά στοιχεία των ορυκτών παρουσιάζονται σε ιχνοστοιχεία ως ατέλειες. Παράδειγμα τέτοιου ορυκτού είναι το ρουμπίνι και το ζαφείρι τα οποία αποτελούν ποικιλίες του κορούνδιου,[6] ενώ στα ψευδοχρωματικά στοιχεία ο χρωματισμός είναι αποτέλεσμα της συμβολής των κυμάτων του φωτός στο ορυκτό, όπως στον λαβραδορίτη και τον βορνίτη.

Εκτός από τον απλό χρωματισμό του σώματος, τα ορυκτά μπορεί να διαθέτουν και άλλα ειδικά οπτικά χαρακτηριστικά, όπως ο συνδυασμός των χρωμάτων, ο αστερισμός, ο ιριδισμός, και ο πλεοχρωσμός τους, με αρκετές από τις ιδιότητες αυτές να καθορίζουν και τις χρωματικές ποικιλίες του ορυκτού. Ο συνδυασμός των χρωμάτων όπως στο οπάλιο, έχει ως αποτέλεσμα την θέαση διαφόρων χρωμάτων καθώς το ορυκτό περιστρέφεται, ενώ ο πλεοχρωσμός αφορά την αλλαγή του χρώματος καθώς το φως διαπερνά το ορυκτό από διαφορετικές κατευθύνσεις. Κατά τον ιριδισμό, οι χρωματικές ποικιλίες προκαλούνται από την διασπορά του φωτός επί της επιφάνειας του ορυκτού η οποία μπορεί να αποτελείται από χημικώς διαφορετικά τμήματα. Αντίθετα με τον ιριδισμό, οι χρωματικοί συνδυασμοί στο οπάλιο προκαλούνται από την αντανάκλαση του φωτός επί μικροσκοπικών σφαιρών σιλκόνης στην επιφάνεια του ορυκτού. Στον αστερισμό, κατά την

περιστροφή του ορυκτού δίνεται η εντύπωση σχηματισμού σχήματος αστεριού, κάτι που παρατηρείται συχνά στους πολύτιμους λίθους του κορούνδιου.

Η γραμμή κόνεως ενός ορυκτού αφορά τον χρωματισμό που έχει ενώ βρίσκεται σε μορφή σκόνης, ο οποίο πιθανώς να είναι ο ίδιος και με αυτόν που είχε το ορυκτό σε στερεή μορφή, χωρίς όμως κάτι τέτοιο να είναι βέβαιο, ωστόσο γενικά αποτελεί ασφαλέστερο κριτήριο για τον χρωματισμό και χρησιμεύει συχνά ως κριτήριο για την ταυτοποίηση ενός ορυκτού. Για την εξακρίβωση της γραμμής κόνεως, συνήθως χρησιμοποιούνται ειδικές πορσελάνινες επιφάνειες λευκού ή μαύρου χρώματος επί των οποίων εξετάζονται τα ορυκτά. Η γραμμή κόνεως ενός ορυκτού είναι ανεξάρτητη από τα ιχνοστοιχεία ή τον τύπο της επιφάνειας. Η μεταβολή του χρωματισμού στη γραμμή κόνεως είναι συνήθως περισσότερη διακριτή στα μεταλλικά ορυκτά, σε αντίθεση με τα μη μεταλλικά όπου το χρώμα τους καθορίζεται από αλλοχρωματικά στοιχεία, ενώ η εξέταση της γραμμής κόνεως εξαρτάται και από την σκληρότητα του ορυκτού καθώς είναι δυνατό να ληφθεί μόνο για ορυκτά χαμηλότερης σκληρότητας από το ίδιο το πλακίδιο επί του οποίου γίνεται η εξέταση

Σκληρότητα

Σκληρότητα είναι η αντίσταση που εμφανίζουν τα ορυκτά στην εγχάραξη. Εξαρτάται από τον τρόπο διάταξης των ατόμων των στοιχείων και από το είδος των δεσμών που σχηματίζονται. Τα ορυκτά είναι τόσο σκληρότερα όσο τα άτομά τους είναι μικρότερα και πυκνότερα. Για τη μέτρηση της σκληρότητας χρησιμοποιείται η δεκάβαθμη σκληρομετρική κλίμακα Mohs. Κατά τη κλίμακα αυτή, ο τάλκης κατατάσσεται ως το μαλακότερο ορυκτό (σκληρότητα 1), ενώ το διαμάντι ως το σκληρότερο (σκληρότητα 10). Αναλυτικότερα η κλίμακα αυτή, που επινοήθηκε από τον Mohs (γι' αυτό και φέρει το όνομά του), αποτελείται από τα εξής δέκα ορυκτά, κατά σειρά από το μαλακότερο προς το σκληρότερο (πίνακας 2):

Πίνακας 2: Κατάταξη των ορυκτών ως προς την σκληρότητά τους

Σκληρότητα	Ορυκτό	Χημικός τύπος
------------	--------	---------------

1	Τάλκης	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
2	Γύψος	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
3	Ασβεστίτης	$CaCO_3$
4	Φθορίτης	CaF_2
5	Απατίτης	$Ca_5(PO_4)_3(OH,Cl,F)$
6	Άστριοι	$KAlSi_3O_8$
7	Χαλαζίας	SiO_2
8	Τοπάζιο	$Al_2SiO_4(OH,F)_2$
9	Κορούνδιο	Al_2O_3
10	Διαμάντι	C

Καθένα από αυτά τα ορυκτά χαράσσει τα προηγούμενά του. Έτσι ο τάλκης δε χαράσσει κανένα και χαράσσεται από όλα, ενώ το διαμάντι τα χαράζει όλα και δεν χαράσσεται από κανένα. Η γραμμή κόνεως είναι η γραμμή που αφήνει ένα ορυκτό όταν τρίβεται επάνω σε λευκή επιφάνεια από (όχι λειασμένη) πορσελάνη

Πυκνότητα

Η πυκνότητα αποτελεί ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του ορυκτού, αφού είναι το πηλίκο της μάζας του προς τη μάζα ίσου όγκου νερού. Ποικίλλει ανάλογα με την ποσότητα και το είδος των προσμίξεων αλλά και τις παραλλαγές στη χημική σύσταση του ορυκτού.

Συνεκτικότητα

Η συνεκτικότητα είναι η αντίσταση που παρουσιάζει ένα ορυκτό σε χτύπημα, κάμψη ή κοπή. Τα περισσότερα ορυκτά θραύονται και κονιορτοποιούνται με χτυπήματα. Εξαιρέση αποτελεί ο μωσχοβίτης που είναι ελαστικός και ξαναπαίρνει την αρχική του θέση πριν την κάμψη.

Σχισμός

Ο σχισμός είναι η ιδιότητα των ορυκτών κρυστάλλων μετά από μηχανική επίδραση να σχίζονται σε παράλληλα επίπεδα που καθορίζονται από τα κρυσταλλικά συστήματα. Δεν εμφανίζεται σε όλα τα ορυκτά, ενώ σε άλλα αποτελεί ιδιαίτερο χαρακτηριστικό, με βάση το οποίο ταυτοποιούνται.

Θραύση

Θραύση ή και θραυσμός είναι η ιδιότητα των ορυκτών όταν θραύονται, να εμφανίζουν επιφάνειες θραύσης ποικίλων σχημάτων. Για παράδειγμα, οι επιφάνειες θραύσης του οψιδιανού είναι κογχοειδείς και ανώμαλες, ενώ ο μαγνητίτης παρουσιάζει επιφάνεια θραύσης οδοντωτή.

Διδυμία

Διδυμία είναι η ιδιότητα που εμφανίζουν ορισμένοι κρύσταλλοι του ίδιου ορυκτού να σχηματίζουν συμφύσεις. Αποτελεί σημαντικό ορυκτοδιαγνωστικό χαρακτηριστικό.

Λοιπές φυσικές ιδιότητες

- 1.Ο μαγνητισμός είναι το φαινόμενο που εμφανίζουν ορισμένα ορυκτά όπως ο μαγνητίτης και ο ιλμενίτης, τα οποία είναι φυσικοί μαγνήτες.
- 2.Η ραδιενέργεια εμφανίζεται στα ορυκτά που περιέχουν ουράνιο, θόριο ή άλλα ραδιενεργά στοιχεία.
- 3.Η διαλυτότητα στο νερό που παρατηρείται στον αλίτη καθώς και σε μερικά άλλα ορυκτά που χαρακτηρίζονται ακόμα και από την γεύση τους.
- 4.Ο φθορισμός, ιδιότητα που έχουν ορισμένα ορυκτά να επανεκπέμπουν την ακτινοβολία που δέχονται, σε άλλο, όμως, μήκος κύματος.
- 5.Ο πλεοχρωισμός είναι η ιδιότητα των κρυστάλλων ενός ορυκτού να εμφανίζουν διαφορετικό χρώμα όταν, φωτιζόμενοι με γραμμικά πολωμένο λευκό φως, κάθετα ή παράλληλα με τους οπτικούς τους άξονες (πρέπει να διαθέτουν τουλάχιστον δύο οπτικούς άξονες για να εμφανιστεί πλεοχρωισμός), εμφανίζουν περισσότερες από δύο αποχρώσεις. Ο πλεοχρωισμός δεν εμφανίζεται σε όλα τα ορυκτά, ιδιαίτερα

απουσιάζει σε όσα έχουν ισχυρή συμμετρία και εμφανίζουν μονάξονες κρυστάλλους, απουσιάζει, όμως, και από ορισμένα ορυκτά με διάξονες κρυστάλλους, όπως ο ημιμορφίτης.

6.Ο χρωματισμός φλόγας αποτελεί και έναν από τους τρόπους αναγνώρισης των ορυκτών και στηρίζεται στην αντίστοιχη χαρακτηριστική ιδιότητα που εμφανίζουν τα στοιχεία (πυροχημική ανίχνευση): Όταν ένα ορυκτό τεθεί σε φλόγα φωταερίου, την χρωματίζει με χαρακτηριστικό χρώμα. Έτσι π.χ., τα ορυκτά του νατρίου χρωματίζουν την φλόγα κίτρινη (όπως συμβαίνει για όλες τις ενώσεις του νατρίου), του χαλκού πράσινη κτλ.

7.Η διαφάνεια αποτελεί, επίσης, ένα χαρακτηριστικό των ορυκτών. Υπάρχουν ορυκτά ολοσχερώς διαφανή, ημιδιαφανή και αδιαφανή, αλλά δεν είναι σπάνιο το ίδιο ορυκτό να εμφανίζει και τις τρεις καταστάσεις διαφάνειας, όπως, π.χ., ο ασβεστίτης.

1.2 Τρόπος σχηματισμού των ορυκτών

Τα ορυκτά χωρίζονται σε πρωτογενή και δευτερογενή ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους. Τα **πρωτογενή** ορυκτά είναι αυτά που σχηματίζονται από την βαθμιαία κρυστάλλωση του μάγματος, όπως το διαμάντι ή τη δράση θερμών διαλυμάτων που επιδρούν σε μια μάζα πετρώματος (υδροθερμικός σχηματισμός).

Τα **δευτερογενή** ορυκτά σχηματίζονται όταν παράγοντες όπως το οξυγόνο ή άλλα αέρια της ατμόσφαιρας, η υγρασία, τα υπόγεια ή επιφανειακά ύδατα, η θερμότητα του περιβάλλοντος επιδράσουν στα πρωτογενή ορυκτά και τα αλλοιώσουν (**εξαλλοίωση** ή **οξείδωση**).

Υπάρχει και η κατηγορία των **βιοορυκτών** που αποτελείται από ορυκτά φτιαγμένα από ζωντανούς οργανισμούς όπως είναι τα στρείδια (δημιουργούν ανθρακικό ασβέστιο) και τα μαργαριτάρια. Άλλος ένας τρόπος σχηματισμού ορυκτών είναι μέσω χημικής καθίζησης σε υπέρκορο διάλυμα.

Συνήθως δεν απαντάται ένα ορυκτό μόνο του, αλλά εμφανίζεται μαζί με άλλα που έχουν παρόμοια χημική σύσταση ή προέρχονται από τον ίδιο παράγοντα σχηματισμού (παραγενέσεις). Στην περίπτωση αυτή γίνεται λόγος για ορυκτά που "σχετίζονται" μεταξύ τους, ενώ ορισμένες φορές γίνεται υποκατάσταση ενός στοιχείου στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός ορυκτού από άλλο (συνήθως χημικά

συγγενούς). Προκύπτει έτσι ένα "μίγμα" ορυκτών, οπότε αναφέρονται ως "παραμικτική σειρά".

1.3 Ταξινόμηση των ορυκτών

Τα ορυκτά ταξινομούνται με βάση τη χημική τους σύσταση, κυρίως αυτή των ανιόντων. Αυτή η ταξινόμηση έγινε επειδή συνήθως τα ορυκτά συνίστανται από ένα μόνο ανιόν και από πολλά διαφορετικά κατιόντα. Η κυριότερη και πιο διαδεδομένη ταξινόμηση ορυκτών είναι η ταξινόμηση κατά Dana.

Αυτοφυή στοιχεία

Είναι τα στοιχεία με σχετικά μικρή δραστηριότητα που απαντούν ελεύθερα στη φύση. Τέτοια είναι τα μέταλλα χρυσός (Au), άργυρος (Ag), χαλκός (Cu), λευκόχρυσος (Pt) (και τα μέταλλα της ομάδας του) καθώς και ορισμένα αμέταλλα όπως ο άνθρακας (C) και το θείο (S).

Θειούχα

Ως κύριο ανιόν συναντάται το θείο, όπως στο σιδηροπυρίτη (FeS_2), στο σφαλερίτη (ZnS), στο γαληνίτη (PbS) κτλ. Στην ομάδα των θειούχων περιλαμβάνονται και τα ορυκτά που ως ανιόν έχουν τα στοιχεία αρσενικό (As), σελήνιο (Se) και τελλούριο (Te).

Αλογονούχα

Αναφέρονται και ως "αλογονίδια". Είναι τα ορυκτά που ως βασικό ανιόν έχουν κάποιο από τα αλογόνα (φθόριο, χλώριο, βρώμιο, ιώδιο). Συνήθως είναι ετεροπολικές ενώσεις και ως κατιόν περιέχουν ελαφρά μέταλλα (νάτριο, κάλιο, ασβέστιο κτλ. Παραδείγματα είναι ο αλίτης (NaCl), ο φθορίτης (CaF_2) κλπ.

Οξειδία

Ως ανιόν περιέχουν "στοιχειακό" οξυγόνο (όχι ενωμένο υπό μορφή ρίζας).

Παραδείγματα είναι ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο ιλμενίτης (FeTiO_3) κλπ.

Υδροξείδια

Ως κύριο ανιόν περιέχουν τη ρίζα του υδροξυλίου (OH^-). Παραδείγματα είναι ο μπρουσίτης ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), ο γιββσίτης ($\text{Al}(\text{OH})_3$) κλπ.

Ανθρακικά

Ως κύριο ανιόν περιέχουν την ανθρακική ρίζα (CO_3^{2-}). Γνωστότερα ορυκτά αυτής της ομάδας είναι ο ασβεστίτης (CaCO_3) και ο δολομίτης (MgCO_3). Λόγω ομοιότητας στη δομή των ριζών, στην ομάδα αυτή κατατάσσονται και τα ορυκτά με ανιόν τη νιτρική ρίζα (NO_3^-) (νιτρικά).

Θειικά

Τα ορυκτά αυτά έχουν ως κύριο ανιόν τη θειική ρίζα (SO_4^{2-}). Χαρακτηριστικό ορυκτό αυτής της ομάδας η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Λόγω ομοιότητας δομής σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται και τα βολφραμικά, που περιέχουν τη ρίζα WO_4^{2-} .

Φωσφορικά

Περιέχουν την - τετραεδρικής δομής- φωσφορική ρίζα (PO_4^{3-}). Γνωστότερο ορυκτό αυτής της ομάδας είναι ο απατίτης. Λόγω ομοιότητας δομής των αντίστοιχων ριζών στην ομάδα αυτή περιλαμβάνονται τα αρσενικικά (AsO_4^{3-}) και τα βαναδινικά (VO_4^{3-}).

Βορικά

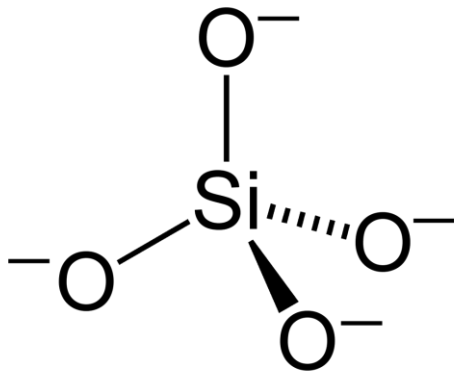
Περιέχουν ως ανιόντα είτε την - επίπεδης τριγωνικής δομής - ρίζα (BO_3^{3-}) ή την - τετραεδρικής δομής - ρίζα (BO_4^{5-}). Χαρακτηριστικότερο ορυκτό είναι ο βόρακας.

Πυριτικά

Περιέχουν ως ανιόντα την - τετραεδρικής δομής - ρίζα (SiO_4^{4-}). Η ρίζα αποτελείται από ένα κεντρικό ιόν πυριτίου και τέσσερα συμμετρικά τοποθετημένα στο τετράεδρο άτομα οξυγόνου.

1.4 Πυριτικά ορυκτά

Τα πυριτικά ορυκτά είναι η πιο διαδεδομένη ομάδα ορυκτών στη φύση. Σε αυτά περιέχεται η πυριτική ρίζα (SiO_4^{4-}). Το ιόν πυριτίου είναι τετρασθενές, δηλαδή, έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία προσφέρει στα ανιόντα που συνδέονται με αυτό. Καθώς στο τετράεδρο υπάρχουν τέσσερα ιόντα οξυγόνου γύρω από το κατιόν του πυριτίου, καθένα από αυτά μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο σθένους με το πυριτικό ιόν. Ωστόσο, το οξυγόνο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια σθένους προκειμένου να καταστεί ηλεκτρικά ουδέτερο, οπότε κάθε άτομο οξυγόνου πρέπει να εξασφαλίσει μία ακόμη μονάδα φορτίου από κάποια εξωτερική πηγή.

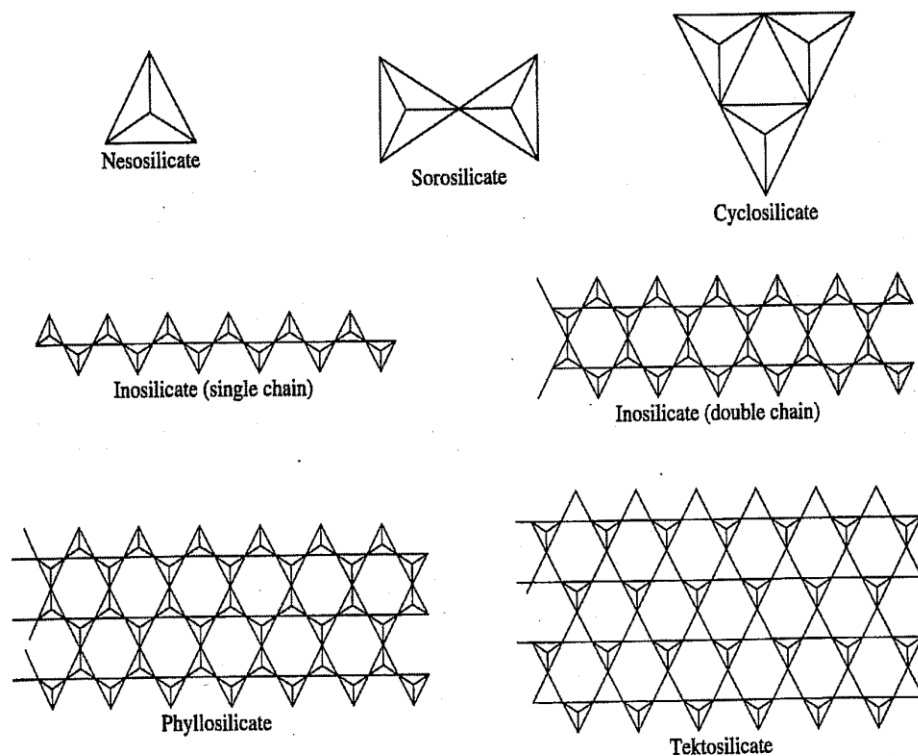


Η ικανοποίηση των ηλεκτρονιακών απαιτήσεων σθένους των ατόμων οξυγόνου διασφαλίζεται μέσω της σύνδεσής τους με εξωτερικά κατιόντα όπως ιόντα K^+ , Ca^{2+} ή Al^{3+} , καθώς και μέσω της σύνδεσής τους με το κεντρικό άτομο πυριτίου ενός γειτονικού πανομοιότυπου τετραέδρου.

Η ομάδα των πυριτικών ορυκτών διαιρείται στις παρακάτω πέντε υποομάδες βάση του πολυμερισμού του τετραέδρου (SiO_4) και την αναλογία ($Si:O$):

- (1) Η υποομάδα των απομονωμένων δομών ή υποομάδα των Νησοπυριτικών 1:4
- (2) Η υποομάδα των απομονωμένων ομαδικών δομών ή υποομάδα των Σωροπυριτικών 2:7
- (3) Η υποομάδα των αλυσιδωτών δομών ή υποομάδα των Ινοπυριτικών 1:3 και 4:11
- (4) Η υποομάδα των φυλλοειδών δομών ή υποομάδα των Φυλλοπυριτικών 2:5 όπως βερμικουλίτης, μπεντονίτης
- (5) Η υποομάδα των σκελετικών δομών ή Τεκτοπυριτικών 1:2 όπως ζεόλιθοι, quartz και feldspars.

Στο σχήμα 1 δίνονται οι δομές των υποομάδων των πυριτικών ορυκτών.



Σχήμα 1: Υποομάδες των πυριτικών ορυκτών

1.4.1 Πυριτικά ορυκτά

Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικότερα οι ζεόλιθοι, οι άργιλοι και τα ορυκτά ιλύες που είναι όλα πυριτικής φύσης ορυκτά.

Ζεόλιθοι

Ο όρος ζεόλιθος που προέρχεται από το «ζέον+λίθος» και αποδίδεται στην ιδιότητα που έχουν συγκεκριμένα ορυκτά όταν θερμαίνονται να αποβάλλουν το νερό που περιέχουν, δίνοντας την εντύπωση ότι βράζουν (ζέουν). Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά υλικά με κρυσταλλική δομή που εμφανίζει κοιλότητες, οι οποίες καταλαμβάνονται από ιόντα και μόρια νερού. Παρουσιάζουν αξιόλογη ελευθερία κινήσεων, γεγονός που συντελεί στην εμφάνιση των φαινομένων της ιοντοεναλλαγής και της αφυδάτωσης στους ζεόλιθους τα οποία είναι αντιστρεπτά.

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά άλατα στοιχείων των ομάδων ΙΑ και ΙΙΑ του περιοδικού συστήματος, όπως το νάτριο, το κάλιο, το μαγνήσιο και το ασβέστιο.

Άργιλοι

Γενικά ως άργιλοι ή αργιλικά ορυκτά χαρακτηρίζονται τα φυλλοπυριτικά ορυκτά που έχουν μέγεθος κόκκων $< 2 \mu\text{m}$.

Οι άργιλοι είναι υλικά κολλοειδούς και κρυσταλλικής φύσεως και συνιστούν το ενεργό μεταλλικό μέρος του εδάφους. Οι περισσότεροι άργιλοι είναι κρυσταλλικοί και έχουν μια καθορισμένη και επαναλαμβανόμενη διάταξη που αποτελείται από άτομα πυριτίου και αργιλίου συγκρατούμενα από στρωματικά επίπεδα ατόμων οξυγόνου.

Οι άμορφες άργιλοι είναι ιδιαίτερα συνήθεις σε εδάφη που έχουν σχηματιστεί από ηφαιστειακή τέφρα, το οποίο συνιστά επίσης ένα πορώδες μέσο. Αυτές οι άργιλοι είναι μοναδικές ως προς το ότι το φορτίο τους προκύπτει από ιόντα υδροξυλίου (OH^-) τα οποία μπορούν είτε να χάσουν ή να κερδίσουν ένα ιόν υδρογόνου (H^+). Αυτό έχει σαν συνέπεια οι άμορφες άργιλοι να έχουν είτε θετικό είτε αρνητικό φορτίο. Στην κατηγορία των άμορφων αργίλων περιλαμβάνονται ο καολινίτης, ο ιλλίτης, ο βερμικουλίτης, ο μονμοριλλονίτης, ο χλωρίτης.

Οι πιο κοινές άργιλοι είναι ο καολινίτης, ο ιλλίτης και ο μοντμοριλλονίτης. Ο μοντμοριλλονίτης είναι η πιο κοινή άργιλος στον μπετονίτη, ο οποίος είναι μεταλλαγμένη ηφαιστειακή τέφρα. Ο σμεκτίτης είναι ένας γενικός όρος για τα αργιλικά ορυκτά που μοιάζουν με τον μοντμοριλλονίτη.

Ιλύες-Ορυκτά ιλύες

Οι ιλύες θεωρούνται η πιο σημαντική ομάδα πυριτικών ορυκτών. Προκύπτουν από την αποσάθρωση των πυριτικών ορυκτών. Σαν ιλύες θεωρούνται τα υλικά εκείνα που έχουν διάμετρο λιγότερο από $2 \mu\text{m}$. Είναι πολύπλοκη ομάδα ορυκτών λόγω του λεπτόκοκκου μεγέθους των. Ένα ορυκτό ιλύος είναι ένα λεπτόκοκκο ενυδατωμένο πυριτικό που αποτελείται από στρώματα τετραεδρικά και οκταεδρικά. Στο σημείο αυτό πρέπει να καταστεί σαφής η διάκριση ανάμεσα στον όρο «ιλύς» που είναι σχετικός με το μέγεθος και στον όρο «ορυκτό ιλύς» που αναφέρεται σε συγκεκριμένο τύπο ενώσεων.

Τα «ορυκτά ιλύες» έχουν δύο τύπους στρωμάτων: ένα τετραεδρικό και ένα οκταεδρικό που κατανέμονται με διάφορους τρόπους για να παράγουν ένα ευρύ φάσμα ορυκτών. Μία εξαίρεση στην βασική δομική διάταξη είναι η ομάδα των παλυγκορσκιτών που έχουν κρυσταλλικές δομές αλυσίδας. Ένας εύκολος τρόπος για να αντιληφθεί κάποιος τις δομές αυτές είναι να θεωρήσει το οκταεδρικό στρώμα ως

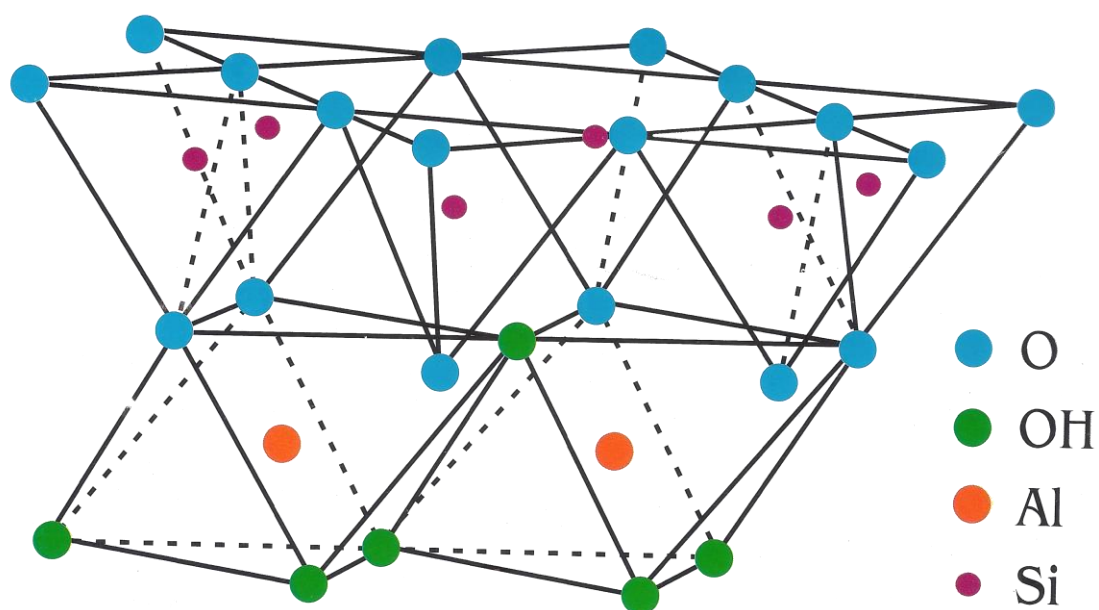
το επίστρωμα ενός σάντουιτς και το τετραεδρικό ως ένα κομμάτι ψωμιού. Αυτά τα στρώματα μπορούν να τοποθετηθούν μαζί σχηματίζοντας ένα ανοιχτής πρόσοψης σάντουιτς στο οποίο υπάρχει μόνο μια φέτα ψωμιού που καλύπτεται με επίστρωση.

1.4.1.1 Δομές των ορυκτών ιλύος

Ο πίνακας 3 δίνει συνοπτικά τα χαρακτηριστικά για τις δομές των ορυκτών ιλύος οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά ακολούθως

A) 1 : 1

Η βασική δομική μονάδα των 1 : 1 ορυκτών ιλύων αποτελείται από ένα τετραεδρικό και ένα οκταεδρικό στρώμα. Η δομή του καολινίτη που ανήκει στην ομάδα αυτή δίνεται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2: Δομή του καολινίτη <http://shreeramminerals.com/minerals/about-kaolin/>

Οι οκταεδρικές θέσεις στο οκταεδρικό στρώμα καταλαμβάνονται από ιόντα Al^{3+} (στρώμα gibbsite). Οι υποκαταστάσεις είναι περιορισμένες. Στο οκταεδρικό στρώμα ιόντα Fe^{3+} μπορεί σε κάποιες περιπτώσεις να υποκαταστήσουν τα ιόντα Al^{3+} , ενώ στο τετραεδρικό στρώμα μπορεί να υπάρχει μόνο περιορισμένη υποκατάσταση των Si^{4+} από τα Al^{3+} . Για τον καολινίτη ο χημικός τύπος είναι $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Λόγω της περιορισμένης υποκατάστασης στη δομή του καολινίτη, το ολικό φορτίο είναι

ελάχιστο. Ο καολινίτης έχει περιορισμένη κατιονανταλλακτική ικανότητα (CEC, cation exchange capacity).

Οι δομικές μονάδες (φύλλα) ενώνονται με άλλα φύλλα μέσω ασθενών δυνάμεων Van der Waals. Λόγω των ασθενών αυτών δυνάμεων, οι ιλύες αυτές είναι μαλακές και εύκολα αποικοδομούνται.

Από τον πίνακα 3 βλέπουμε ότι ο καολινίτης δεν προσλαμβάνει την αιθυλενογλυκόλη (ένα συνολικό μέτρο διάστασης) και αποτελείται από τα λιγότερα κατιόντα και νερό.

Το ιδανικό δι-οκταεδρικό στρώμα έχει μια ελαφρώς μικρότερη οριζόντια διάσταση από το τετραεδρικό. Στους καολινίτη, ντικίτη και νακρίτη, η μικρή αυτή διαφορά στο μέγεθος των στρωμάτων συνοδεύεται με στρέβλωση του τετραεδρικού στρώματος. Μπορεί επίσης η διαφορά αυτή να συνοδεύεται από το σχηματισμό μιας δομής «σωλήνα» στην οποία τα ελαφρώς μικρότερα δι-οκταεδρικά στρώματα να βρίσκονται στο εσωτερικό του σωλήνα. Η σωληνοειδής αυτή δομή στον καολινίτη ονομάζεται αλουσίτης (halloysite).

Τα τρι-οκταεδρικά brucite στρώματα της ομάδας αυτής είναι τα λεγόμενα σερπετινοειδή (serpentine) ορυκτά.

B) 2 : 1

Η βασική δομή των 2 : 1 ορυκτών ιλύος είναι δύο τετραεδρικά στρώματα με ένα οκταεδρικό στρώμα. Το οκταεδρικό στρώμα μπορεί να είναι δι- ή τρι- οκταεδρικό και μια ποικιλία υποκαταστάσεων γίνεται στα οκταεδρικά και στα τετραεδρικά στρώματα. Οι υποκαταστάσεις αυτές εξισορροπούνται τοποθετώντας κατιόντα στις ενδοστρωματικές θέσεις. Τρεις ομάδες ορυκτών 2: 1 υπάρχουν. Αυτές είναι: οι ιλλίτες, οι σμεκτίτες και οι βερμικουλίτες.

Στους **ιλλίτες** το οκταεδρικό στρώμα είναι gibbsite και στο τετραεδρικό στρώμα το Al^{3+} υποκαθιστά το Si^{4+} . Η υποκατάσταση αυτή εξισορροπείται με προσθήκη φορτίου K^+ μεταξύ των δύο φύλλων (ενδοστρωματικές θέσεις). Ο μεγάλος αριθμός ιόντων K^+ έχει ως αποτέλεσμα ισχυρό δεσμό μεταξύ των φύλλων. Αυτά τα κατιόντα δεν είναι άμεσα ανταλλάξιμα. Έτσι, ο ιλλίτης έχει χαμηλή κατιονταλλακτική ικανότητα και δεν εκτείνεται. Ο ιλλίτης είναι παρόμοιος με τον μουσκοβίτη, και ο ορισμός του ιλλίτη είναι ότι όλα τα ορυκτά που έχουν μέγεθος μικρότερο από 2 μm στην ομάδα των mica και έχουν βασική απόσταση 10 Å.

Η βασική διαφορά μεταξύ ιλλίτη και μουσκοβίτη είναι ότι ο ιλλίτης έχει λιγότερα ενδοστρωματικά κατιόντα και οι επακόλουθοι ασθενέστεροι δεσμοί σημαίνουν ότι υπάρχει λιγότερη ομαλότητα στην ακολουθία στοίβαξης των φύλλων ιλλίτη. Τα περισσότερα φυσικά δείγματα ιλλίτη περιέχουν στρώματα σμεκτίτη με τα οποία μπορεί να αναμιχθούν συχνά ή σπάνια. Τέτοια ανάμιχτα ορυκτά παρουσιάζουν ιδιότητες μεταξύ ιλλίτη και σμεκτίτη ανάλογα με την μεταξύ τους αναλογία. Ο γλαυκονίτης είναι ένας ιλλίτης πλούσιος σε Fe.

Οι **σμεκτίτες** είναι εξ' ορισμού τα ορυκτά εκείνα όπου οι βασικές αποστάσεις εκτείνονται ως 17 \AA όταν επεξεργασθούν με αιθυλενογλυκόλη. Πολλές υποκαταστάσεις γίνονται στην ομάδα αυτή και συγκεκριμένα ο Fe^{2+} και το Mg^{2+} για το Al^{3+} στο οκταεδρικό στρώμα και το Al^{3+} για το Si^{4+} στο τετραεδρικό στρώμα.

Το οκταεδρικό στρώμα αποτελείται από αρνητικά ιόντα OH^- και θετικά ιόντα Al^{3+} . Τα αρνητικά ιόντα διευθετούνται με τέτοιο τρόπο γύρω από το κατιόν του αργιλίου ώστε να σχηματίζονται οκτάεδρα. Οι οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις (τρύπες) βρίσκονται μεταξύ των στρωμάτων. Αν στις οκταεδρικές θέσεις βρεθούν ιόντα Mg^{2+} , τότε όλες οι θέσεις γεμίζουν (τρι-οκταεδρικό). Αν στις οκταεδρικές θέσεις βρεθούν ιόντα Al^{3+} , τότε μόνο οι δύο από τις τρεις θέσεις γεμίζουν (δι-οκταεδρικό). Στην περίπτωση του Al^{3+} , η παρουσία των κενών θέσεων οδηγεί στην ανάγκη εξισορρόπησης του φορτίου.

Έτσι, υπάρχουν δύο βασικοί τύποι γεμίσματος του σάντουιτς, το τρι-οκταεδρικό με Mg (brucite) και το δι-οκταεδρικό με Al (gibbsite).

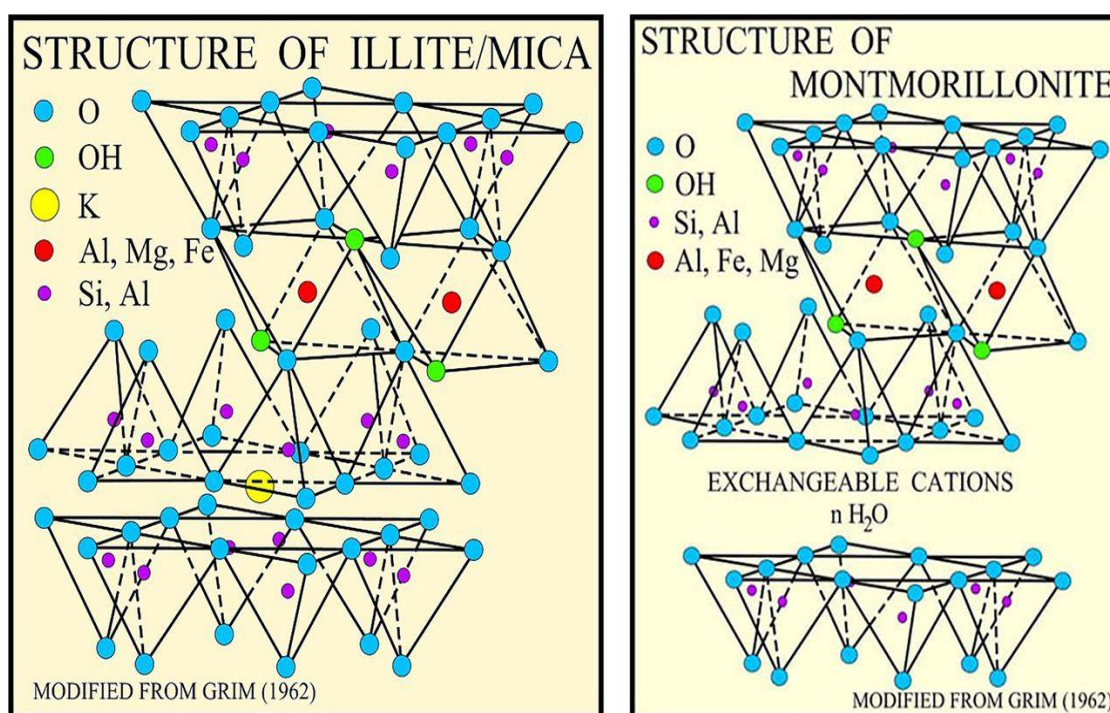
Το τετραεδρικό στρώμα αποτελείται από πυριτικά τετράεδρα τακτοποιημένα σε ένα φύλλο (σχήμα 3). Το Al^{3+} υποκαθιστά το Si^{4+} και η υποκατάσταση αυτή εξισορροπείται με προσθήκη ιόντων K^+ ή Na^+ .

Διάφοροι συνδυασμοί αυτών των δύο τύπων στρωμάτων οδηγούν στις βασικές ομάδες των ορυκτών (πίνακας 1).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα σμεκτίτη είναι ο μοντμοριλλονίτης. Ο γενικός του τύπος είναι $\text{M}_{0,67} (\text{Mg}_{0,33} \text{Al}_{1,67}) \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ όπου M είναι τα ανταλλάξιμα κατιόντα K^+ , Na^+ , $0,5\text{Ca}^{2+}$ στην ενδοστρωματική θέση. Τα ιόντα στην ενδοστρωματική θέση ενυδατώνονται. Αν το κατιόν είναι κυρίως Na, το ορυκτό είναι Na-μοντμοριλλονίτης και υπάρχει ένα στρώμα νερού στην ενδοστρωματική θέση. Αν το κατιόν είναι Ca, το ορυκτό είναι Ca-μοντμοριλλονίτης και υπάρχουν δύο στρώματα νερού στην

ενδοστρωματική θέση. Οι διαφορές στον αριθμό των στρωμάτων νερού εξηγούν τις διαφορές στο basal spacing. Για τον Ca-μοντμοριλλονίτη είναι 15,4 Å, ενώ για τον Na-μοντμοριλλονίτη είναι 12,6 Å.

Στον Na-μοντμοριλλονίτη, το ορυκτό θα επεκταθεί καθώς θα αυξάνεται το περιεχόμενο του νερού στο άμεσο περιβάλλον. Αυτό οδηγεί στην χρησιμοποίηση των ορυκτών αυτών σε κατασκευές και στον σχεδιασμό των χώρων υγειονομικής ταφής. Ένα στρώμα χρησιμοποιείται σαν γεωλογικό φράγμα. Αν το υπόγειο νερό διαρρεύσει και διεισδύσει το αδιαπέρατο φράγμα φτιάχνει το ορυκτό. Το ορυκτό επεκτείνεται φτιάχνοντας έτσι ένα αδιαπέρατο φράγμα. Τα ενδοστρωματικά κατιόντα είναι άμεσα ανταλλάξιμα οδηγώντας τον μοντμοριλλονίτη σε υψηλή κατιονανταλλακτική ικανότητα.



Σχήμα 3 Κρυσταλλική δομή του ιλλίτη και του μοντμοριλλονίτη

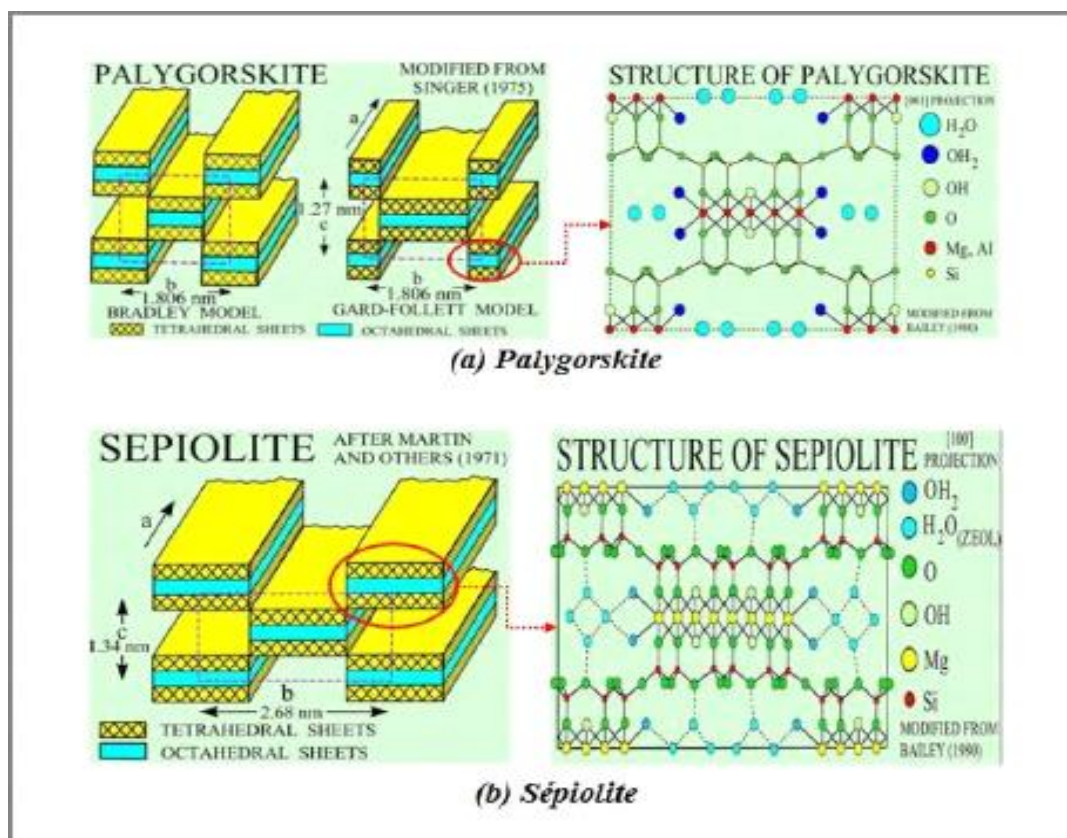
<http://sp.lyellcollection.org/content/454/1/253>

Οι **βερμικουλίτες** έχουν υψηλότερο αρνητικό φορτίο κατά 0,5-0,7 μονάδες ανά O₁₀ (OH)₂. Στην περίπτωση αυτή οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των στρωμάτων είναι πολύ ισχυρές και το ενδοστρωματικό κενό δεν μπορεί να επεκταθεί με αιθυλενογλυκόλη (πίνακας 3). Όταν υπάρχει σαν ενδοστρωματικό κατιόν υπάρχουν δύο στρώματα νερού. Όταν υπάρχει μπορεί να υπάρξει από ένα έως κανένα στρώμα

νερού. Οι βερμικουλίτες έχουν παρόμοια κατιοναναταλλακτική ικανότητα με τους σμεκτίτες.

Οι **παλυγορσκίτες** αποτελούνται από 2:1 στρώματα που είναι όμως κατανομημένα περισσότερο σε αλυσίδες παρά σε στρώματα. Στον σεπιολίτη (sepiolite) οι αλυσίδες είναι κατά 6 πυριτικά τετράεδρα φαρδιές, στον παλυγορσκίτη (polygorskite, attapulgite) είναι κατά τέσσερις. Μεταξύ των οκταεδρικών στρωμάτων υπάρχουν κανάλια που μπορεί να φιλοξενήσουν νερό και οργανικές ενώσεις, Απλουστευμένοι τύποι για τον σεπιολίτη είναι ο $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ και ο $(Mg,Al,Fe)_4Si_8O_{20}$ για τον παλυγορσκίτη.

Και στις δύο περιπτώσεις το οκταεδρικό στρώμα είναι brucite. Υπάρχει υποκατάσταση για τα οκταεδρικά στρώματα και υπάρχουν συνήθως μερικά ανταλλάξιμα κατιόντα. Στο σχήμα 3 δίνονται οι κρυσταλλικές δομές των παλυγορσκιτών και σεπιολιτών



Σχήμα 4: Κρυσταλλική δομή του αταπουλγίτη και του σεπιολίτη

https://www.memoireonline.com/06/15/9140/m_Argile-et-mineraux-argileux-proprietes-physico-chimiques-et-proprietes-et-proprietes-collo5.html

Πίνακας 3: Σύνοψη των κύριων χαρακτηριστικών Επιστρωμένων Ορυκτών Ομάδων

	Καολινίτες	Ιλλίτες	Σμεκτίτες	Βερμικουλίτες
Δομή, Τετραεδρική: Οκταεδρική	1:1	2:1	2:1	2:1
Οκταεδρικό Επίπεδο	Δι-οκταεδρικό	Κυρίως Δι-οκταεδρικό	Δι- ή Τρι- οκταεδρικό	Κυρίως Τρι-οκταεδρικό
Κατιόντα μεταξύ στρώσεων	Nil	K	Ca, Na	Mg
Νερό μεταξύ των στρώσεων	Μόνο σε Χαλλουσίτη	Λίγο σε Υδρομουσκοβίτ ες	Ca, δυο στρώσεις Na, μια στρώση	Δυο στρώσεις
Βασική απόσταση	7,1 Å	10 Å	Ποικίλει, το πολύ ~15 Å	Ποικίλει, 14,4 Å όταν είναι εντελώς ενυδατωμένο
Αιθυλογλυκόλ η	Απορροφάται μόνο από τον Χαλλουσίτη	Καμία επίδραση	Δυο στρώσεις γλυκόλης 18 Å	Μόνο γλυκολική στρώση 14 Å
Χωρητικότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) σε ορυκτά meq/100g	Nil, 3-15	Χαμηλή, 10-40	Υψηλή, 80-150	Υψηλή, 100- 150
Τύπος	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$, μικρή παραλλαγή	$K_{0.5-0.75}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	$M^{+}_{0.7}(Y^{3+},Y^{2+})_{4-6}(Si,Al)_8O_{20}(OH)_{4.n}$	$M^{2+}_{0.66}(Y^{2+},Y^3)_6(Si,Al)_8O_{20}(OH)_{4.8}$

			H ₂ O	H ₂ O
Οξέα	Ελάχιστους διαλύτες	Πολύ δραστικά	Δραστικά	Πολύ δραστικά
Θερμοκρασία στους 200°C	Καμια αλλαγή, εκτός από τον Χαλλουσίτη	Δεν παρατηρείται αλλαγή	Πέφτει στα 10Å	(exfoliation?), συρικνώνεται ο χώρος των στρώσεων
Παραδείγματα	Καολινίτης, Δικτίτης, Νακρίτης, Χαλλουσίτης	Ιλλίτης, Ένυδρος micas,		Βερμικουλίτης

Πίνακας 4: Υποκατάστατα για την ομάδα ορυκτών του Σμεκτίτη

Ορυκτά	Τετραεδρικά Κατιόντα	Οκταεδρικά Κατιόντα	Κατιόντα Ανταλλαγής
		Δι-Οκταεδρικά	
Μοντμοριλλονίτης	Si ₈	Al _{3.3} Mg _{0.7}	(0.5Ca,Na) _{0.7}
Βεδιλλίτης	Si _{7.3} Al _{0.7}	Al ₄	(0.5Ca,Na) _{0.7}
Νοντρονίτης	Si _{7.3} Al _{0.7}	Fe ³⁺ ₄	(0.5Ca,Na) _{0.7}
		Τρι-Οκταεδρικά	
Σαπουνίτης	Si _{7.3} Al _{0.8}	Mg ₆	(0.5Ca,Na) _{0.8}
Εκτορίτης	Si ₈	Mg _{5.3} Li _{0.7}	(0.5Ca,Na) _{0.7}
Σουκονίτης	Si _{6.7} Al _{1.3}	Zn ₄ - 6(Mg,Al,Fe ³⁺) ₂₋₀	(0.5Ca,Na) _{0.7}

1.4.1.2 Χαρακτηριστικά του ατταπουλγίτη

Το υλικό που θα δοκιμασθεί στην παρούσα εργασία είναι ο ατταπουλγίτης. Ο ατταπουλγίτης ή παλυγκορσκήτης όπως αλλιώς ονομάζεται είναι ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό ορυκτό που έχει χημικό τύπο $(Mg, Al)_2Si_4O_{10}(OH).4H_2O$ $[(OH)_4(Mg, Al, Fe)_5(OH).2Si_8O_{20}].4H_2O$ (Frost & Ding, 2003).

Ανήκει στην ομάδα των αργιλικών ορυκτών με δομή 2:1 δηλαδή δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου περιέχουν ένα φύλλο οκταέδρων αργιλίου και μαγνησίου.

Το χρώμα του είναι από λευκό μέχρι σταχτί και το σχήμα των κρυστάλλων του είναι ινώδες. Χρησιμοποιείται στην γεωργία σαν εδαφοβελτιωτικό, γιατί δημιουργεί καλές συνθήκες αερισμού του εδάφους μέσω της αύξησης του πορώδους του και αυξάνεται η ικανότητα συγκράτησης υγρασίας από το έδαφος μειώνοντας έτσι την κατανάλωση νερού. Δεν έχει δοκιμασθεί άλλη φορά όπως φαίνεται από την βιβλιογραφία για την προσρόφηση τασιενεργών ενώσεων. Τα χαρακτηριστικά του ατταπουλγίτη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία δίνονται στον ακόλουθο πίνακα 3. Ο χημικός του τύπος είναι $(Si7.72Al0.28)(Al0.77Fe^{3+}0.91Mg2.52)4.20Ca0.04Na0.02K0.09O_{20}(OH)_2(OH)_4$ σύμφωνα με τον **Kaстрitis, 2003**.

Πίνακας 5: Κύρια χαρακτηριστικά του ατταπουλγίτη (Θεοφίλου,2014)

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ/ΧΡΗΣΗΣ	ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (m²/g) (N₂-ΒΕΤ Μέθοδος)	220
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΝΕΡΟΥ (Μέθοδος Westinghouse (%))	110-150
ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (g/cm³)	0,40-0,70
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟ ΧΩΡΑΦΙ (Kg/m²)	0,15-0,30 Εφαρμογή κατά 50-60% μικρότερη από τον ζεόλιθο
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΣΗΣ/ΒΡΑΔΕΙΑΣ ΑΠΟΔΕΣΜΕΥΣΗΣ	N,K,P, ιχνοστοιχείων (μέσω εναλλακτικής ικανότητας και ενυδατωμένου μικροπορώδους)

ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΔΡΑΣΗΣ ΣΤΟ ΧΩΡΑΦΙ (έτη) 4-5

ΕΞΟΡΥΞΗ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

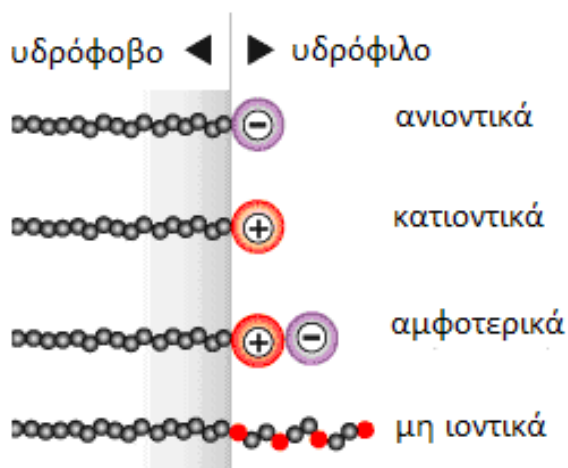
ΓΕΩΕΛΛΑΣ-Γρεβενά

ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

57meq/100g (Καντηράνης , 2005).

2 Τασιενεργές (επιφανειοδραστικές) ενώσεις

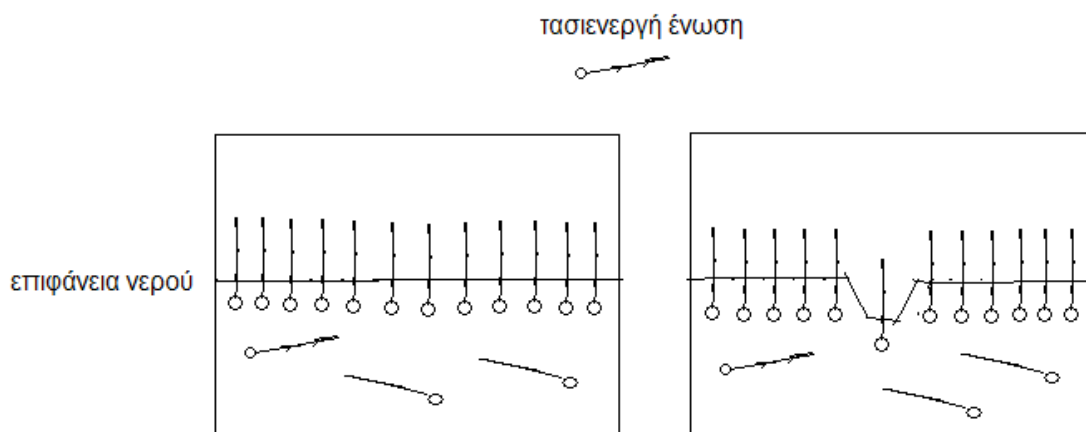
Τασιενεργές (ή επιφανειοδραστικές) είναι οι ενώσεις εκείνες που μειώνουν την επιφανειακή τάση ενός υγρού, τη διεπιφανειακή τάση μεταξύ δύο υγρών ή ενός υγρού και ενός στερεού. Οι τασιενεργές ενώσεις μπορούν να ενεργούν ως απορρυπαντικά, παράγοντες διαβροχής, γαλακτωματοποιητές, παράγοντες διασποράς και παράγοντες αφρισμού. Οι τασιενεργές ενώσεις (απορρυπαντικά) είναι συνήθως οργανικές ενώσεις που είναι αμφίφιλες, έχουν δηλαδή τόσο υδρόφιλες όσο και λιπόφιλες ιδιότητες. Περιέχουν ένα αδιάλυτο (υδρόφοβο) συστατικό στο νερό ‘ουρά’, όσο και ένα υδατοδιαλυτό (υδρόφιλο) συστατικό ‘κεφαλή’, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.



Σχήμα 5: Τα δύο τμήματα (υδρόφοβο και υδρόφιλο) των τασιενεργών ενώσεων

Ο τρόπος που δρουν οι ενώσεις αυτές στο νερό φαίνεται στο σχήμα 6. Όταν προστίθεται στο νερό η ουσία, τα μόριά της συσσωρεύονται στην επιφάνεια του νερού, καθώς το υδρόφοβο τμήμα της θέλει να αποφύγει το νερό. Αφού το μόριο αυτό ενοχλεί τους δεσμούς των μορίων του νερού, το νερό και έτσι τα περισσότερα

μόρια της τασιενεργούς ενώσεως συσσωρεύονται στην επιφάνεια. Επειδή το νερό έχει μειώσει την επιφανειακή του τάση, μπορούν να εισχωρήσουν επιφάνειες προηγουμένως ‘μη-βρεγμένες’.



Σχήμα 6: Μείωση της επιφανειακής τάσης του νερού με την προσθήκη τασιενεργών ενώσεων

Στην περίπτωση που το νερό αναμιγνύεται με το πετρέλαιο τα τασιενεργά διαχέονται στο νερό και προσροφούνται στις διαχωριστικές επιφάνειες μεταξύ αέρα και νερού ή στην διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ ελαίου και νερού.

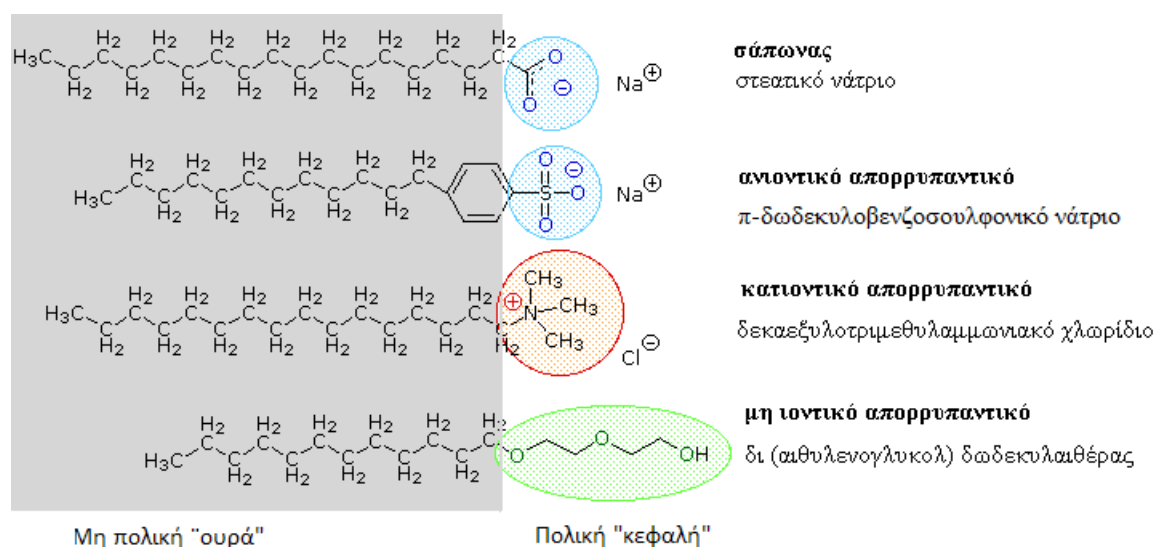
Η υδρόφοβη ομάδα μπορεί να εκτείνεται έξω από το μεγαλύτερο μέρος υδατικής φάσης, στον αέρα ή μέσα στην ελαιώδη φάση, ενώ η υδατοδιαλυτή ομάδα παραμένει στην υδατική φάση. Αυτή η ευθυγράμμιση των επιφανειοδραστικών στην επιφάνεια τροποποιεί τις ιδιότητες της επιφάνειας του νερού στην μεσεπιφάνεια νερού / αέρα ή νερού / ελαίου.

Στο μεγαλύτερο μέρος της υδατικής φάσης τους, τα τασιενεργά σχηματίζουν συσσωματώματα, όπως μικύλλια, όπου οι υδρόφοβες ουρές σχηματίζουν τον πυρήνα του συσσωματώματος και οι υδρόφιλες κεφαλές είναι σε επαφή με το υγρό περιβάλλον. Άλλοι τύποι των συσσωματωμάτων, όπως σφαιρικές ή κυλινδρικές μικκύλια ή διπλοστιβάδες μπορούν να σχηματισθούν. Το σχήμα των συσσωματωμάτων εξαρτάται από τη χημική δομή των επιφανειοδραστικών, ανάλογα με την ισορροπία των μεγεθών της υδρόφοβης ουράς και την υδρόφιλη κεφαλή. Αυτό είναι γνωστό ως το HLB, Υδρόφιλη-λιπόφιλη ισορροπία. Τα τασιενεργά μειώνουν την επιφανειακή τάση του νερού με προσρόφηση στην διεπαφή υγρού-αερίου. Η

σχέση που συνδέει την επιφανειακή τάση και την περίσσεια επιφάνειας είναι γνωστή ως ισόθερμη Gibbs.

2.1 Κατηγορίες επιφανειοδραστικών ενώσεων

Οι τασιενεργές ενώσεις από εμπορική άποψη συχνά ταξινομούνται ανάλογα με τη χρήση τους. Ωστόσο, αυτή δεν είναι πολύ χρήσιμη διότι πολλά τασιενεργά έχουν πολλές χρήσεις, και συγχύσεις μπορεί να προκύψουν από αυτό. Η πιο αποδεκτή και επιστημονικά ορθή ταξινόμηση των επιφανειοδραστικών ενώσεων βασίζεται στο διαχωρισμό τους στο νερό. Παράγονται από πετροχημικά, από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη. Η ταξινόμησή τους λοιπόν είναι σε **ανιοντικά**, **κατιοντικά** και **μη ιοντικά**. Επίσης, μία κατηγορία που έχει κερδίσει έδαφος τα τελευταία χρόνια είναι τα **αμφοτερικά**. Οι τύποι των τασιενεργών αυτών ενώσεων φαίνονται στο σχήμα 7.



Σχήμα 7: Τύποι τασιενεργών ενώσεων

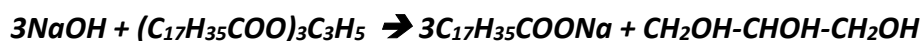
Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή όλων των κατηγοριών τασιενεργών ενώσεων.

α) Ανιοντικά τασιενεργά

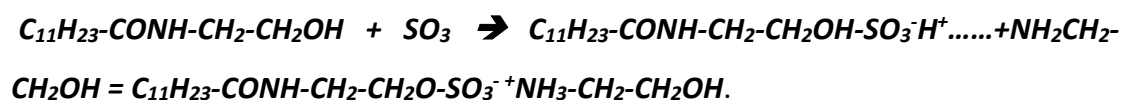
Είναι η σπουδαιότερη ομάδα τασιενεργών ενώσεων για τα απορρυπαντικά και έχει αρνητική φόρτιση των μορίων της. Σπουδαιότεροι αντιπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι το σαπούνι και το γραμμικά θειωμένα αλκύλια (LAS, linear alkyl sulfate) (πετροχημικό προϊόν). Η αρνητική του φόρτιση ισορροπείται με την προσθήκη

θετικών φορτισμένων ιόντων όπως νάτριο ή κάλιο. Το LAS σε αντίθεση με το σαπούνι, βιοαποικοδομείται πολύ αργά και όχι πλήρως. Κατά κανόνα συνοδεύεται με φωσφορικές ουσίες για την αποσκλήρυνση του νερού. Περιεκτικότητα του στο υδάτινο περιβάλλον 0,25 mg/l σημαίνει χρόνια καταστροφή των οργανισμών, σύμφωνα όμως με πιο ευαισθητοποιημένες πηγές είναι αρκετή και η δόση των 0,01 mg/l. Στα μεγάλα ποτάμια της Ευρώπης οι μετρήσεις δείχνουν ήδη περιεκτικότητα από 0,01 mg/l-0,05mg/l. Η κατανάλωσή του σήμερα στη Δυτική Ευρώπη ξεπερνά τους 500.000 τόνους το χρόνο. Μερικά παραδείγματα ανιοντικών τασιενεργών ενώσεων αναφέρονται παρακάτω με τις σχετικές αντιδρασεις:

(i) Ένα τριγλυκερίδιο που περιέχει 3 μονάδες στεατικού οξέος (C18: 0) αντιδρά με υδροξείδιο του νατρίου και παράγει 3 moles στεατικό νάτριο και 1 mole γλυκερόλης. Αυτός ο τύπος της αντίδρασης έχει χρησιμοποιηθεί αιώνες τώρα στην παραγωγή σαπουνιού από φοινικέλαιο, ελαιόλαδο και κυρίως από ζωικό λίπος.



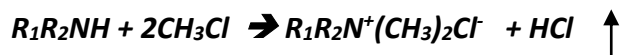
(ii) Το δωδεκυλο-αμίδιο θειικού οξέος εξουδετερώνεται με αμίνη μονοαιθανόλης, καταλήγοντας σε ένα ενισχυτικό αφρού που χρησιμοποιείται κυρίως σε σαμπουάν και προϊόντα μπάνιου.



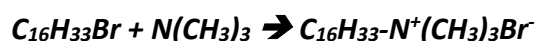
β) Κατιοντικά τασιενεργά

Είναι ομάδα τασιενεργών ενώσεων με θετική φόρτιση. Συνοδεύονται από ανιόντα π.χ. χλωρίδια. Σπουδαιότερος αντιπρόσωπος των τασιενεργών αυτών ενώσεων είναι το DSDMAC (Διστεαρυλο-διμεθυλο-αμμωνιοχλωρίδιο). Χρησιμοποιείται κυρίως ως μαλακτικό ρούχων καθώς και επίσης στα καλλυντικά φροντίδας. Παρακάτω αναφέρονται μερικά παραδείγματα κατιονικών ενώσεων:

(i) Οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες τεταρτοταγοποιούνται από μεθυλίωση με χλωριούχο μεθύλιο, με απομάκρυνση του παραγόμενου HCl ώστε να μετατοπίζει την αντίδραση:



(ii) Ένας άλλος τρόπος είναι να αντιδράσει ένα αλκυλο βρωμίδιο με μια τριτοταγή αμίνη. Αυτός είναι ο συνήθης τρόπος για την προετοιμασία του βρωμιούχου κετυλτριμεθυλαμμωνίου:



Εάν απαιτείται ένα μεθυλιωμένο θειικό οξύ, η τεταρτοταγοποίηση της τριτοταγούς αμίνης διεξάγεται με διμεθυλο και διαιθυλο θειικό:



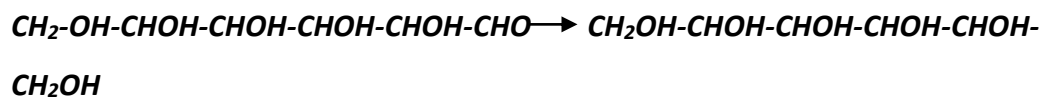
γ) Μη ιοντικά τασιενεργά

Είναι ομάδα τασιενεργών ενώσεων που τα μόρια τους δεν έχουν κάποια συγκεκριμένη φόρτιση. Η εφαρμογή τους γίνεται όλο και πιο διαδεδομένη. Αυτό οφείλεται στη περιορισμένη ευαισθησία τους στη σκληρότητα του νερού και έτσι μπορούν να δρουν και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Μέχρι τώρα κυριαρχεί το ιδιαίτερα ρυπογόνο και επικίνδυνο (APEO) (*Alkylphenoethoxylate*). Τα τασιενεργά παράγωγα του ακόμη και των νεότερων εφευρέσεων μετά τη πρωτογενή αποικοδόμηση είναι πιο επικίνδυνα και από τα αρχικά τασιενεργά. Παραδείγματα μη ιονικών τασιενεργών αναφέρονται παρακάτω:

(i) Πρωτοταγείς αλκοόλες με ομάδα -OH στο τέλος της αλυσίδας. Αυτές γενικά παρασκευάζονται με μέτρια υδρογόνωση των λιπαρών οξέων, την λεγόμενη καταλυτική υδρογόνωση (150°C, 50 atm H₂, χρωμιούχου χαλκού).



(ι) Εξιτόλες είναι εξα-υδροξυ-εξάνια που λαμβάνονται από την αναγωγή των εξοζών ή μονοσακχαριτών. Η πιο συνήθης είναι η σορβιτόλη που επιτυγχάνεται με τη μείωση της D – γλυκόζης:



δ) Αμφοτερικά τασιενεργά.

Τα αμφοτερικά τασιενεργά έχουν άκρα που είναι κατιοντικά και ανιοντικά ταυτόχρονα. Τέτοιες ενώσεις είναι οι βεταΐνες, ή θειοβεταΐνες αλλά και φυσικές ενώσεις, όπως αμινοξέα και φωσφολιπίδια. Μερικά αμφοτερικά δεν επηρεάζονται από το pH, ενώ άλλα είναι κατιοντικά σε χαμηλά pH και ανιοντικά σε υψηλά pH με επεμφοτερίζουσα συμπεριφορά σε ενδιάμεσα pH. Τα αμφοτερικά τασιενεργά είναι γενικά ακριβά και συνεπώς η χρήση τους περιορίζεται σε συγκεκριμένες εφαρμογές όπως καλλυντικά, όπου απαιτείται χαμηλή τοξικότητα και υψηλή βιολογική συμβατότητα.

2.2 Μέθοδοι προσδιορισμού των κατιοντικών τασιενεργών ενώσεων

Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με τις κατιοντικές τασιενεργές ενώσεις. Κατωτέρω θα περιγραφούν οι κυριότερες μέθοδοι προσδιορισμού των από την βιβλιογραφία.

Στην μέθοδο των Few et al. (1956) γίνεται φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός του συμπλόκου που σχηματίζεται μεταξύ της κατιοντικής ένωσης και μιας ανιοντικής χρωστικής orange II [p-(β-naphthol-azo) benzene sulfonic acid]. Η ένταση του χρώματος του συμπλόκου που λαμβάνεται στην οργανική φάση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της ένωσης. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε σε συγκεντρώσεις των 10^{-5} M για τις ενώσεις οκτυλοτριμεθυλαμμωνιούχο βρωμίδιο, δωδεκυλο

τριμεθυλαμμωνιούχο βρωμίδιο , κετυλτριμεθυλαμμωνιούχο βρωμίδιο και δωδεκυλοπυριδινο βρωμίδιο.

Στην μέθοδο των Stevenick et al., 1965 γίνεται επίσης φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός του έγχρωμου συμπλόκου μεταξύ της κατιοντικής ένωσης και μιας ανιοντικής χρωστικής, της μπλε της βρωμοφαινόλης. Η ένταση του χρώματος του συμπλόκου που λαμβάνεται στην οργανική φάση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της ένωσης. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε σε συγκεντρώσεις των 10^{-5} M για τις ενώσεις δωδεκυλοπυριδινούχο χλωρίδιο, δεκατετραπυριδινούχο χλωρίδιο και κετυλπυριδινούχο χλωρίδιο.

3. Προσρόφηση

Η προσρόφηση αποτελεί ένα επιφανειακό φαινόμενο κατά το οποίο λαμβάνει χώρα συσσώρευση ή συγκέντρωση μιας ουσίας στην επιφάνεια ή διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Οι φάσεις αυτές μπορεί να ακολουθούν κάποιον από τους παρακάτω συνδυασμούς: υγρού-υγρού, υγρού-στερεού, αερίου-υγρού και αερίου-στερεού. Πιο πολύπλοκη διαδικασία θεωρείται η προσρόφηση υγρού-στερεού από την προσρόφηση αερίου-στερεού. Η φάση στην επιφάνεια της οποίας συμβαίνει η προσρόφηση ονομάζεται **‘προσροφητικό μέσο’** ή **‘προσροφητής**, ενώ η ουσία που προσροφάται χαρακτηρίζεται **‘προσροφημένη ουσία’** ή αλλιώς **‘προσρόφημα’**. Η προσρόφηση στην επιφάνεια στερεών υλικών έχει μεγάλη περιβαλλοντική σημασία, κυρίως για την αποτελεσματική απομάκρυνση ρύπων από υδάτινα και αέρια διαλύματα. Οφείλεται δε στην παρουσία ατόμων στην επιφάνεια του στερεού υλικού, τα οποία είναι ακόρεστα δεδομένου ότι συνορεύουν μονόπλευρα με άλλα άτομα στο εσωτερικό του στερεού πλέγματος. Έτσι, αναπτύσσονται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια των στερεών με τις οποίες μπορούν να συγκρατηθούν ξένα άτομα, μόρια ή ιόντα. Η διεργασία της προσρόφησης δεν έχει χρησιμοποιηθεί ακόμη σε μεγάλο βαθμό στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, αλλά οι απαιτήσεις για καλύτερη ποιότητα εκροών από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένης και της μείωσης της τοξικότητας, έχουν οδηγήσει στην ολοένα και πιο εντατική χρήση της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα. Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων με ενεργό άνθρακα, συνήθως θεωρείται ως στάδιο τριτοβάθμιας

επεξεργασίας για νερό που έχει ήδη υποστεί βιολογική επεξεργασία. Ο άνθρακας στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ενός τμήματος της διαλυτής οργανικής ύλης που έχει απομείνει (Μανασσής, 2001).

3.1 Μηχανισμοί προσρόφησης

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι οι εξής:

Α.Φυσική προσρόφηση: Η προσρόφηση αυτή που ονομάζεται αλλιώς και **φυσιορόφηση**, οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης. Στη φυσική προσρόφηση η δύναμη της έλξης μεταξύ της προσρόφησης και προσροφητικού είναι πολύ ασθενής, επομένως αυτός ο τύπος προσρόφησης μπορεί εύκολα να αντιστραφεί με θέρμανση ή με μείωση της πίεσης .

Β.Χημική προσρόφηση: Η προσρόφηση αυτού του τύπου που αλλιώς ονομάζεται και **χημειορόφηση**, οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφανείας. Είναι επίσης γνωστή και ως Langmuir προσρόφηση. Στην χημειορόφηση, η δύναμη της έλξης είναι πολύ ισχυρή, επομένως η προσρόφηση δεν μπορεί εύκολα να αντιστραφεί.

Στον πίνακα 6 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης.

Πίνακας 6: Διαφορές φυσικής και χημικής προσρόφησης

Παράμετρος	Φυσική προσρόφηση	Χημική προσρόφηση
Θερμότητα ρόφησης (ΔΗ)	χαμηλή, < 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης (συνήθως στην περιοχή των 20-40 kJ mol ⁻¹)	υψηλή, > 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης (στην περιοχή από 40 έως 400 kJ mol ⁻¹)
Φύση της	μονοστρωματική ή	αποκλειστικά

προσροφούμενης φάσης	πολυστρωματική, μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό
Εύρος Θερμοκρασίας	σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	πιθανή πραγματοποίηση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
Δυνάμεις Προσρόφησης	μη μεταφορά ηλεκτρονίων, αν και μπορεί να δημιουργηθεί πόλωση της προσροφούμενης ουσίας	μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δημιουργία δεσμού ανάμεσα σε προσροφούμενη ουσία και επιφάνεια
Αντιστρεψιμότητα	ταχεία, δεν απαιτεί ενεργοποίηση, αναστρέψιμη	απαιτεί ενεργοποίηση, μπορεί να είναι βραδεία και μη αναστρέψιμη

Γ.Ηλεκτροστατική προσρόφηση: Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονανταλλακτών όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση

Η προσρόφηση ουσιών από υδατικά διαλύματα στην επιφάνεια ενός στερεού εξαρτάται από ορισμένους παράγοντες που έχουν σχέση με τα χαρακτηριστικά του προσροφητικού μέσου και της προσροφημένης ουσίας, καθώς επίσης και από τις ιδιότητες του διαλύματος (pH, θερμοκρασία, παρουσία άλλων ουσιών). Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τόσο την έκταση όσο και την ταχύτητα προσρόφησης της ουσίας στη στερεή επιφάνεια.

Αναλυτικά για το προσροφητικό μέσο, τα χαρακτηριστικά του που επιδρούν στην προσρόφηση είναι τα εξής:

Α) Φύση του Προσροφητικού Μέσου. Οι βασικοί τύποι των προσροφητικών μέσων περιλαμβάνουν τον ενεργό άνθρακα, τα συνθετικά πολυμερή και τα

προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο. Συνήθως, τα συνθετικά πολυμερή και τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο χρησιμοποιούνται σπάνια για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, λόγω του υψηλού τους κόστους. Μεγάλο ενδιαφέρον συγκεντρώνεται σε προσροφητικά μέσα που παρουσιάζουν πορώδη δομή, λόγω της μεγάλης εσωτερικής τους επιφάνειας, όπως ο ενεργός άνθρακας.

i) **Η ειδική επιφάνεια.** Ορίζεται ως η επιφάνεια του στερεού προσροφητικού μέσου ανά μονάδα μάζας του. Εφόσον η προσρόφηση είναι επιφανειακό φαινόμενο, η έκτασή της είναι ανάλογη της ειδικής επιφάνειας και αυξάνεται με αύξηση της ειδικής επιφάνειας.

Η ολική επιφάνεια (S_t) δίνεται από τον τύπο: $S_t = N_A V_m A_{cs} / M_v$, όπου

N_A = αριθμός Avogadro (6.023×10^{23})

V_m = όγκος μονομοριακού στρώματος της προσροφούμενης ουσίας (cm^3/g)

A_{cs} = Επιφάνεια ενός προσροφούμενου μορίου (16.2 \AA^2 για N_2)

M_v = κανονικός γραμμομοριακός όγκος (22400 cm^3)

ii) **Μέγεθος κόκκων προσροφητικού.** Μικρότερα μεγέθη σωματιδίων μειώνουν την εσωτερική διάχυση και μεταφορά μάζας (πετυχαίνεται έτσι πιο εύκολα η ισορροπία και αξιοποιείται όλη η προσροφητική ικανότητα)

iii) **Χρόνος επαφής.** Όσο αυξάνει ο χρόνος επαφής προσροφητικού-προσροφητή, τόσο πιο πλήρης είναι η προσρόφηση.

iv) **Πορώδες.** Πορώδες (ϵ) ονομάζεται το πηλίκο του όγκου των διακένων που υπάρχουν σε ένα υλικό που δεν καταλαμβάνεται (νεκρός όγκος) δια του συνολικού όγκου του υλικού. Δίνεται από τον τύπο: $\epsilon = V_o / V_t$

ϵ = πορώδες

V_o = νεκρός όγκος

V_t = συνολικός όγκος

B) Φύση της προσροφούμενης ουσίας: Για την προσροφούμενη ουσία τα χαρακτηριστικά που παίζουν ρόλο είναι τα ακόλουθα:

i) **Διαλυτότητα της ουσίας.** Ουσίες με χαμηλή διαλυτότητα στο νερό προτιμώνται έναντι εκείνων με υψηλή διαλυτότητα.

ii) **Συγγένεια της ένωσης με το προσροφητικό.** Η επιφάνεια του άνθρακα είναι μόνο ελαφρώς πολική. Έτσι, οι μη πολικές ενώσεις θα προσροφηθούν πιο εύκολα έναντι των πολικών.

- iii) **Αριθμός των ατόμων άνθρακα.** Για την ίδια ομόλογη σειρά ενώσεων όσο αυξάνει ο αριθμός των ατόμων άνθρακα αυξάνει η πιθανότητα προσρόφησής των. □
- iv) **Μέγεθος της ένωσης.** Μεγάλες ενώσεις μπορεί να μην εισέλθουν στους πόρους,
- vi) **Βαθμός ιονισμού ένωσης.** Οι υψηλά ιοντιζόμενες ενώσεις προσροφώνται λιγότερο σε σχέση με τις ουδέτερες ενώσεις.
- v) **pH.** Ο βαθμός ιονισμού εξαρτάται από το pH (π.χ., ένα ασθενές οξύ ή μία ασθενής βάση)

3.3 Προσροφητικά υλικά

Τα πιο γνωστά προσροφητικά μέσα είναι τα εξής:

- A) Ο ενεργός άνθρακας, προέρχεται από οποιοδήποτε υλικό που περιέχει άνθρακα. Έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται από 500 έως 1500 m²/g.
- B) Η γέλη πυριτίας, σκληρό υλικό, σφαιρικό, με πόρους, που παρασκευάζεται από την αντίδραση πυριτικού νατρίου με οξέα. Το μίγμα παίρνει τη μορφή γέλης κατά την διάρκεια της πήξης.
- Γ) Η ενεργός αλούμινα, που είναι οξείδιο του αργιλίου που έχει ενεργοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες και χρησιμοποιείται εκτενώς για απομάκρυνση της υγρασίας.
- Δ) Ζεόλιθοι (αργιλοπυριτικά άλατα). Εμφανίζουν κρυσταλλική δομή και συγκεκριμένα στο κέντρο του τετραέδρου βρίσκεται ένα άτομο πυριτίου ή αργιλίου που περιβάλλεται από άτομα οξυγόνου. Υπάρχουν φυσικοί και συνθετικοί ζεόλιθοι. Έχουν μικρότερη ειδική επιφάνεια από τον ενεργό άνθρακα που κυμαίνεται από 200-500 m²/g.

3.4 Στάδια της προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης, λαμβάνει χώρα σε τέσσερα περίπου διακριτά στάδια:

(1) μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού. Η μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού αφορά τη μετακίνηση του οργανικού υλικού που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού, στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας, που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή, και διασπορά μέσα στις μονάδες επαφής ενεργού άνθρακα.

(2) διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας, Η διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας αφορά τη μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού, διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ από τον κύριο όγκο του υγρού, στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου.

(3) μεταφορά μέσα στους πόρους. Η μεταφορά μέσα στους πόρους αφορά τη μετακίνηση του υλικού που θα προσροφηθεί διαμέσου των πόρων, με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσα στο υγρό των πόρων, και/ή με διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου.

(4) προσρόφιση (ή ρόφιση). Η προσρόφιση αφορά την προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφισης. Η προσρόφιση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους, αλλά η ειδική επιφάνεια των μακρο- και μεσοπόρων είναι μικρή, συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων, και το ποσοστό του υλικού που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους συνήθως θεωρείται αμελητέο.

Οι δυνάμεις της προσρόφισης περιλαμβάνουν:

- Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων coulomb
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και δίπολου
- Αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου
- Δυνάμεις London ή van der Waals
- Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου

3.5 Ισόθερμες προσρόφισης

Ισόθερμη προσρόφισης ονομάζεται η σχέση μεταξύ της ποσότητας της ουσίας που προσροφάται (q_e) και της ποσότητας της ουσίας που παραμένει στο διάλυμα (C_e) σε συνθήκες ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία. Οι ισόθερμες προσρόφισης αναπτύσσονται με δύο διαφορετικούς τρόπους:

A) Προσθέτοντας τις ίδιες ποσότητες προσροφητικού σε διαλύματα με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις,

B) Προσθέτοντας στην ίδια αρχική συγκέντρωση ροφήματος (C_0 =σταθερό) διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητικού.

Και οι δύο μέθοδοι έχουν ως αποτέλεσμα την ίδια ισόθερμη.

Τυπικά χρειάζονται αρκετές μετρήσεις και ο ελάχιστος χρόνος που απαιτείται μπορεί να είναι κάποιες φορές μέχρι και 7 ημέρες ώστε τα δείγματα να φθάσουν σε ισορροπία ιδίως στην περίπτωση του κονιοποιημένου ενεργού άνθρακα, ο οποίος χρησιμοποιείται συνήθως για την ελαχιστοποίηση του χρόνου προσρόφησης. Στο τέλος της περιόδου δοκιμής προσδιορίζεται η προσροφούμενη ουσία που παρέμεινε στο υδατικό διάλυμα με την παρακάτω εξίσωση.

$$C_s = (C_0 - C_e) V/m$$

όπου,

C_s : η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στον προσροφητή μετά από την ισορροπία (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητή),

C_0 : η αρχική συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα (mg/L),

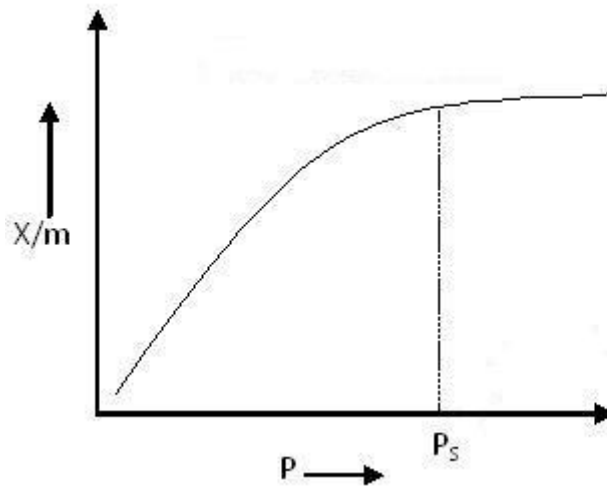
C_e : η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας (mg/L),

V : ο όγκος του διαλύματος (L),

m : η μάζα του προσροφητή (g).

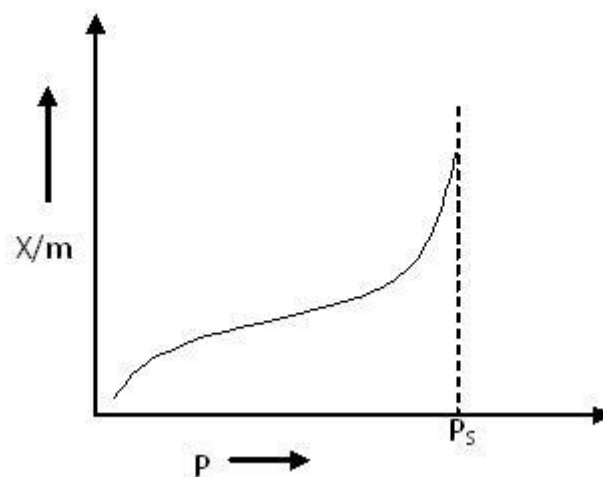
Οι ισόθερμες της προσρόφησης γενικά κατατάχθηκαν με βάση το πλήθος των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων σε διάφορες κατηγορίες. Η προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί με 5 γενικούς τύπους ισόθερμων (I, II, III, IV και V) όπως φαίνεται και στα παρακάτω σχήματα. Γενικά, το σχήμα των ισόθερμων είναι η πρώτη παρατήρηση για τον τύπο της προσρόφησης που λαβαίνει χώρα σε μία διαδικασία.

Τύπου I ισόθερμη:



Οι τύπος αυτός ισχύει για την προσρόφηση σε μικροπορώδεις επιφάνειες. Είναι τύπου Langmuir και χρησιμοποιείται για να περιγράψει το σχηματισμό μονοστρώματος.

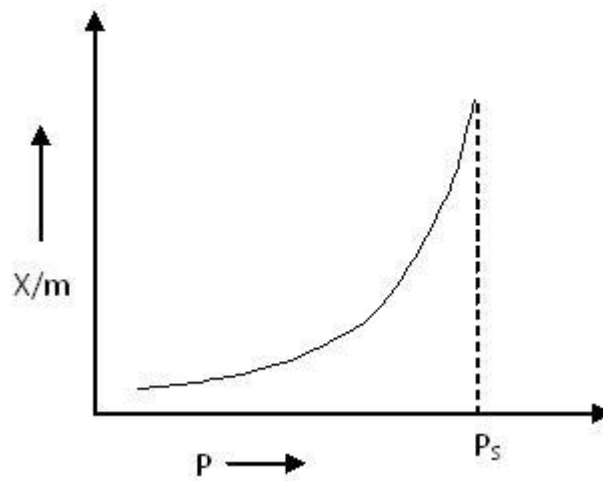
Τύπου II ισόθερμη:



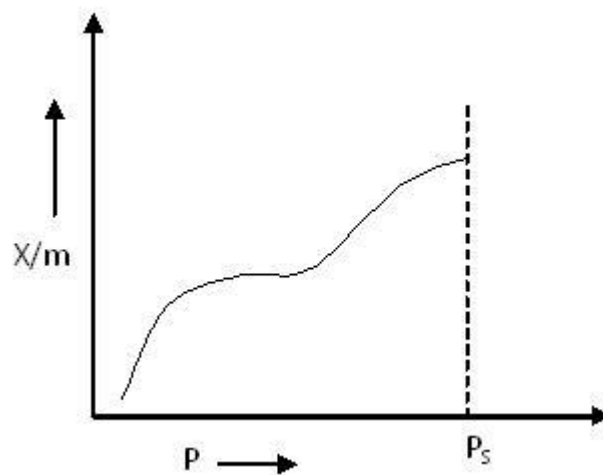
Παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση από το μοντέλο Langmuir της προσρόφησης. Περιγράφει το σχηματισμό πολυστρωμάτων μέσω φυσικής προσρόφησης σε μακροπορώδεις επιφάνειες. Ονομάζεται επίσης και σιγμοειδής ισόθερμη. Στερεά που έχουν ανάμικτο μικρο- και μεσο-πορώδες παρουσιάζουν την ισόθερμη αυτή.

Η ενδιάμεση επίπεδη περιοχή στην ισόθερμη αντιστοιχεί στο σχηματισμό μονοστιβάδας.

Τύπου III ισόθερμη:

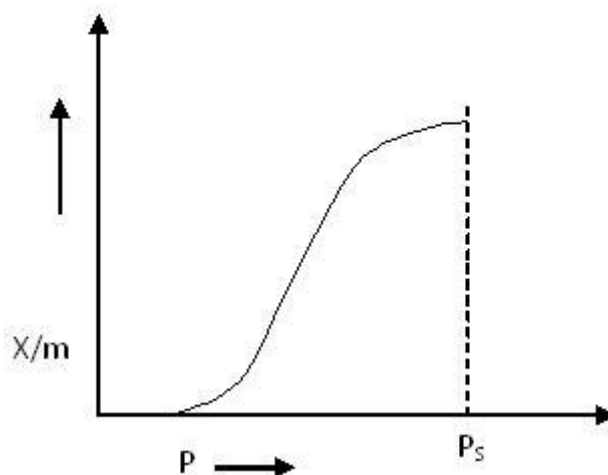


Τύπου IV ισόθερμη:



Οι τύποι III και IV συναντώνται σε μικρο- και μεσοπορώδη υλικά και είναι σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση. Αυτό οφείλεται σε ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφητή-προσροφήματος και υψηλές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του προσροφήματος που καταλήγουν στο σχηματισμό πολυστρωμάτων.

Τύπου V ισόθερμη:



Παρουσιάζονται κυρίως σε μεσοπορώδη υλικά. Μετά το σχηματισμό του μονοστρώματος, αρχίζει η κάλυψη πολυστρωματικά. Ο ολικός όγκος των πόρων συγκεντρώνει το ανώτατο όριο της προσρόφησης.

3.5 Εξισώσεις προσρόφησης

Για την περιγραφή των διάφορων τύπων ισόθερμων έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα (εξισώσεις). Οι πιο γνωστές και ευρύτατα χρησιμοποιούμενες εξισώσεις προσρόφησης είναι η Langmuir, η Freundlich και η Brunauer, Emmet and Teller (ισόθερμη BET).

Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά οι δύο πρώτες.

A) Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη αυτή αναπτύχθηκε με τις εξής παραδοχές:

- α) η επιφάνεια του μέσου έχει έναν σταθερό αριθμό θέσεων με την ίδια ενέργεια,
- β) η ένωση δεν προσροφάται μόνιμα
- γ) υπάρχει σχηματισμός μονοστρώματος
- δ) δεν έχουμε αλληλεπίδραση μεταξύ μορίων της ένωσης

Η ισόθερμη αυτή περιγράφει τα μικροπορώδη υλικά όπου η επιφάνεια αφού γεμίσει δεν απομένει παρά ελάχιστη επιφάνεια για περαιτέρω προσρόφηση.

Είναι της ακόλουθης μορφής:

$$C_s = \frac{K_L \cdot S_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Όπου,

C_s : η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg/g ή mol/g),

C_e : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mg/L ή mol/L),

K_L : η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης (L/mg) και

S_m : η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση C . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας (mg/g ή mmol/g).

Η παραπάνω εξίσωση (1) συνήθως χρησιμοποιείται τροποποιημένη υπό τη γραμμική:

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{K_L \cdot S_m} + \left(\frac{1}{S_m} \right) \cdot C_e$$

B) Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη αυτή αναπτύχθηκε εμπειρικά με την παραδοχή ότι σχηματίζεται μία σειρά μονομοριακών στιβάδων προσροφημένων σε μία επιφάνεια που αποτελείται από ετερογενείς θέσεις. Είναι της ακόλουθης μορφής:

$$C_s = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Όπου,

C_s : το ποσό της ουσίας που προσροφάται σε (mg/g ή mol/g).

K_F : η σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού σε $(m^3/kg)^{1/n}$ ή $(mole)^{1-1/n} kg^{-1} (m^3)^{1/n}$ (L/mg)^{1/n}

C_e : η συγκέντρωση της προσροφηθείσας ουσίας σε κατάσταση ισορροπίας σε (mg/L ή mol/L)

n_F : η σταθερά προσρόφησης

Χρησιμοποιείται πιο συχνά για να περιγράψει τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία νερού και υγρών

αποβλήτων. Χρησιμοποιείται κυρίως στην γραμμική της μορφή που είναι η παρακάτω:

$$\log C_s = n \cdot \log C_e + \log K_f$$

Με βάση την τιμή του n διακρίνονται οι παρακάτω περιπτώσεις:

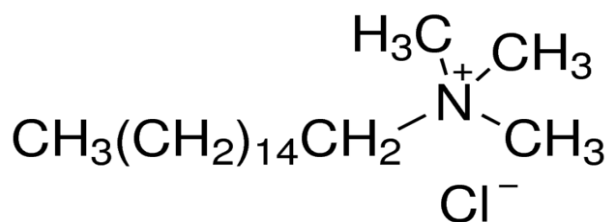
1. Εάν $n = 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.
2. Εάν $n = 1$, η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος A είναι ίση με τη σταθερά K του νόμου του Henry.
3. Εάν $n < 1$, η ισόθερμος είναι ευνοϊκή
4. Εάν $n > 1$, η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Αντιδραστήρια

Η κατιοντική τασιενεργή ένωση που αγοράστηκε από την εταιρία Fluka και είναι τεχνικής καθαρότητας είναι το εξαδεκυλοτριμεθυλαμμωνιούχο χλωρίδιο (hexadecyltrimethylammonium chloride ή **Cetyltrimethylammonium chloride** (**CTMA**) με $MB = 320,00$. Παρακάτω δίνεται ο χημικός του τύπος:



Φυσικοχημικές ιδιότητες του CTMA

1) Διαλυτότητα στο νερό : 440 mg/l στους 30°C (Boethling RS, 1994)

2) $\log K_{ow} = 3.23$ (Hansch et al., 1995)

Το προσροφητικό υλικό ατταπουλγίτης αγοράστηκε από την εταιρία ΓΕΩΑΝΘΟΣ. Η εξόρυξή του γίνεται από την εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ η οποία ελέγχει μια έκταση περίπου 3200 km² στην περιοχή Βέντζια Γρεβενών. Δεν έχει γίνει κάποια ανάλυση για το συγκεκριμένο υλικό. Χρησιμοποιήθηκε απευθείας χωρίς προηγούμενη επεξεργασία.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό CTMA ήταν όλα αναλυτικής καθαρότητας και αγορασμένα από την Fluka.

2.2 Συσκευές

Ζυγός εταιρίας KERN

Μαγνητικός αναδευτήρας εταιρίας Heidolph MR Hei-Standard

Ανακινητήρας εταιρίας

Φασματοφωτόμετρο εταιρίας Hitachi U-2001

2.3 Παρασκευή διαλυμάτων

Παρασκευή διαλύματος αποθήκευσης. Ζυγίζονται 0,320 g της ένωσης CTMA και διαλύονται σε 1 L νερού. Προκύπτει έτσι διάλυμα αποθήκευσης (stock) αρχικής συγκέντρωσης 10⁻³ M ως προς το CTMA.

Παρασκευή διαλύματος εργασίας. Στη συνέχεια λαμβάνεται 1 mL από το διάλυμα αποθήκευσης και αραιώνεται στα 100 mL με απιονισμένο νερό. Προκύπτει έτσι διάλυμα εργασίας συγκέντρωσης 10⁻⁵ M ως προς το CTMA.

Παρασκευή 10% Na₂CO₃: Ζυγίζονται 10 g Na₂CO₃ και αραιώνονται σε 100 mL απιονισμένου νερού.

Παρασκευή NaOH 0,001 N: Παρασκευάζεται με αραιώση διαλύματος NaOH 0,1 N. Λαμβάνονται 10 mL και αραιώνονται στα 1000 mL με απιονισμένο νερό.

2.4 Μέθοδος προσδιορισμού CTMA

Πειραματική διαδικασία

Λαμβάνεται ένας όγκος του πυκνού διαλύματος και αραιώνεται στα 25 mL. Στη συνέχεια προστίθενται 2,5 mL του 10% Na_2CO_3 , 0,5 mL μπλε της βρωμοφαινόλης (παρασκευάζεται καθημερινά με διάλυση 0,04 g της χρωστικής σε 100 mL διαλύματος NaOH 0,001 N) και 5 mL 1,2-διχλωροαιθάνιο.

Το μίγμα ανακινείται για 5 λεπτά σε κλειστή διαχωριστική χοάνη και αφού καθιζάνει, η οργανική φάση μεταφέρεται σε κλειστό σωλήνα φυγοκέντρου και φυγοκεντρείται για 5 λεπτά.

Η απορρόφηση μετράται στα 600 nm με τυφλό τον διαλύτη εκχύλισης.

2.5 Πείραμα προσρόφησης

Κινητική της προσρόφησης

Για την κινητική λαμβάνονται σε μία κωνική φιάλη 25 mL διαλύματος CTMA συγκέντρωσης $1 \times 10^{-3}\text{M}$ προστίθενται 2 g του προσροφητικού υλικού. Το μίγμα αναδεύεται για 1, 2, 3, 4, 5, 24 ώρες στις 150 rpm. Στη συνέχεια φυγοκεντρούνται για 15 λεπτά στις 4000 rpm και λαμβάνεται κατάλληλη ποσότητα από το υπερκείμενο για τον προσδιορισμό του CTMA του διαλύματος.

Προσρόφηση σε batch κλίμακα

Σε κωνικές φιάλες λαμβάνονται 25 mL διαλύματος CTMA συγκεντρώσεων $100 (\times 10^{-5})$ M. Στη συνέχεια, προστίθενται 0,01, 0,02, 0,05 και 0,20 g του προσροφητικού υλικού και αφήνονται προς ανάδευση στις 150 rpm για 1 ώρα. Στη συνέχεια φυγοκεντρούνται για 15 λεπτά στις 4000 rpm και λαμβάνεται κατάλληλη ποσότητα από το υπερκείμενο για τον προσδιορισμό του CTMA του διαλύματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

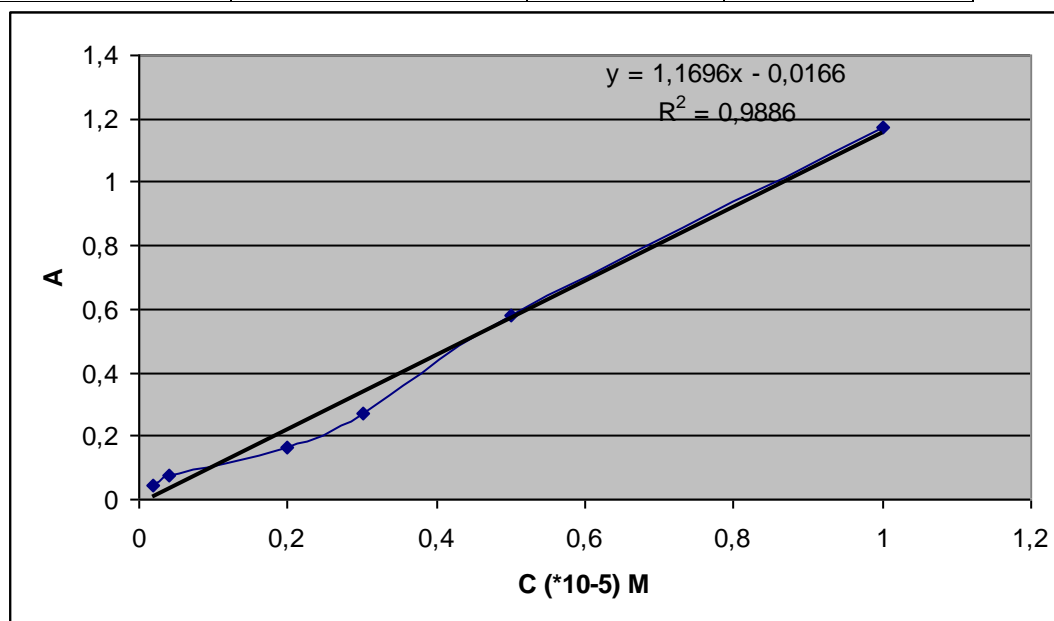
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Μέτρηση της συγκέντρωσης

Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης ισορροπίας των διαλυμάτων, χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα της τασιενεργούς ενώσεως CTMA καθορισμένων συγκεντρώσεων. Στη συνέχεια καταγράφονταν οι τιμές της απορρόφησης A στα 600 nm. Από το διάγραμμα $A = f(C)$ υπολογίστηκαν με την εξίσωση των ελαχίστων τετραγώνων η κλίση και η τεταγμένη επί την αρχή (πίνακας 1). Οι τελικές συγκεντρώσεις βρίσκονταν από την εξίσωση αυτή. Η εξίσωση των ελαχίστων τετραγώνων δίνεται στο ακόλουθο σχήμα 1.

Πίνακας 1: Εξίσωση ελαχίστων τετραγώνων για την ένωση CTMA

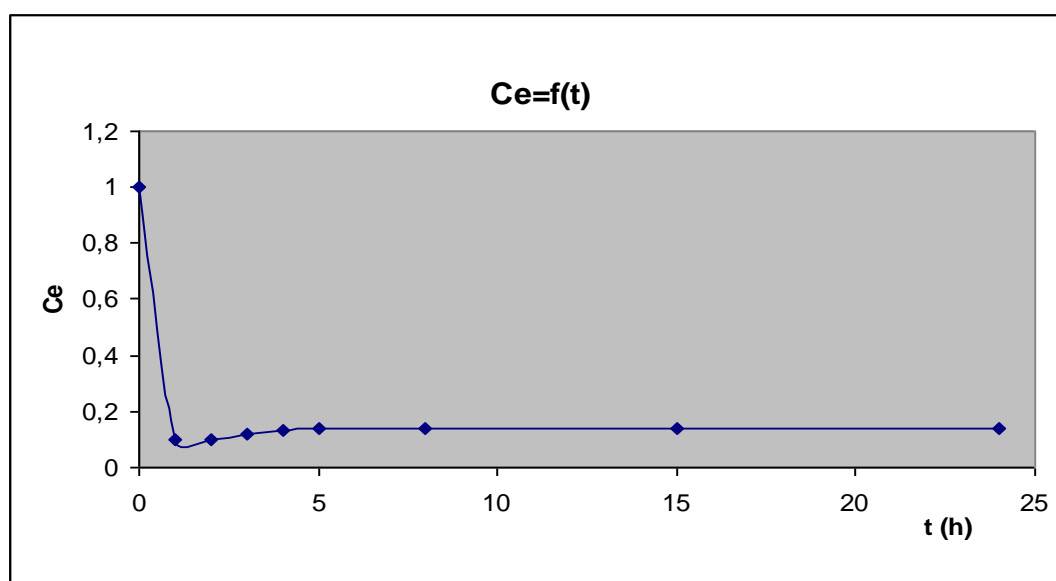
Ένωση	Εξίσωση	R ²	Εύρος τιμών (M)
CTMA	$y = 1,1696x - 0,0166$	0,9886	$0,02 \cdot 10^{-5}$ - $1,0 \cdot 10^{-5}$



Σχήμα 1: Διάγραμμα απορρόφησης (A) σε σχέση με την συγκέντρωση (C)

3.2 Κινητική

Για τη μελέτη της κινητικής χρησιμοποιήθηκε διάλυμα της τασιενεργούς ενώσεως αρχικής συγκέντρωσης $1 \times 10^{-3} \text{M}$. Στο σχήμα 2 δίνεται το διάγραμμα της συγκέντρωσης της τασιενεργούς ένωσης με την πάροδο του χρόνου. Από το σχήμα είναι φανερό ότι η κατάσταση ισορροπίας επιτυγχάνεται σε χρόνο λιγότερο από 2 ώρες. Έτσι, ο χρόνος που επιλέχθηκε ήταν 1 ώρα για το CTMA.



Σχήμα 2: Κινητική της προσρόφησης

3.4 Ισόθερμες προσρόφησης στον ατταπουλγίτη

Τα αποτελέσματα των ισοθέρμων φαίνονται στα σχήματα 3 και 4. Συγκρίνοντας τα δύο σχεδιαγράμματα φαίνεται, λόγω του μεγαλύτερου συντελεστή συσχέτισης, ότι τα δεδομένα της προσρόφησης περιγράφονται πολύ καλύτερα από την ισόθερμη Langmuir. Η προσροφητική ικανότητα (S_m), όπως προκύπτει από την εξίσωση (2) είναι ίση με 240 mmol/kg , τιμή που είναι παρόμοια με την κατιονανταλλακτική ικανότητα του ατταπουλγίτη (CEC) που είναι 264 meq/kg , όπως υπολογίστηκε από τους [8].

Γενικά, οι μηχανισμοί για τη φυσική προσρόφηση των ενώσεων σε στερεά υλικά είναι: οι van der Waals δυνάμεις, η υδροφοβικότητα, οι δεσμοί υδρογόνου, η

πολικότητα και στερική αλληλεπίδραση, η αλληλεπίδραση διπόλου διπόλου, η αλληλεπίδραση π-π. Οι μηχανισμοί για την προσρόφηση των κατιοντικών επιφανειοδραστικών ουσιών σε διαφορετικά ορυκτά της αργίλου και σε ζεόλιθους περιλαμβάνουν κυρίως την ανταλλαγή ιόντων και τις αλληλεπιδράσεις λόγω υδροφοβικότητας.

Υπάρχουν πολλές μελέτες στην βιβλιογραφία σχετικές με την προσρόφηση του άλατος βρωμίου του εξαδεκυλοτριμεθυλαμμωνίου, αλλά όχι του άλατος χλωρίου σε ορυκτά της αργίλου και σε ζεόλιθους.

Από τα ορυκτά της αργίλου, ο μοντμοριλλονίτης αναφέρεται ως επί το πλείστον να έχει την μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης. Οι μηχανισμοί για την προσρόφηση του εξαδεκυλοτριμεθυλαμμωνιούχου βρωμίδιου στο μοντμοριλλονίτη διαπιστώθηκε από τους Navratilova et al (2007) ότι ήταν η ανταλλαγή ιόντων και η αλληλεπίδραση π-π.

Ο καολινίτης είναι ένα άλλο ορυκτό που έχει επίσης μελετηθεί. Οι Harendra και Virulanandan (2013) έχουν μελετήσει την προσρόφηση του εξαδεκυλοτριμεθυλαμμωνιούχου βρωμίδιου σε καολινίτη και άμμο και διαπίστωσαν ότι ο καολινίτης είχε την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης εκ των δύο. Συγκεκριμένα, βρήκαν ότι ο καολινίτης είχε CEC 15-20 meq/kg και ικανότητα προσρόφησης 10 mmol/kg.

Οι Li και Gallus (2005) επίσης έχουν μελετήσει την προσρόφηση του εξαδεκυλοτριμεθυλαμμωνιούχου βρωμίδιου σε καλά κρυσταλλοποιημένο καολινίτη και σε λιγότερο καλά κρυσταλλοποιημένο καολινίτη και διαπίστωσαν ότι η αλληλεπίδραση υδροφοβικότητας ήταν ο ως επί το πλείστον υπεύθυνος μηχανισμός για την προσρόφηση σε σύγκριση με την ανταλλαγή ιόντων. Ο καολινίτης είχε CEC της 30-37 mEq/kg και μια σχεδόν διπλάσια ικανότητα προσρόφησης των 58 mmol/kg.

Από τους ζεόλιθους ο κλινοπτιλολίτης θεωρείται ότι είναι ένα από τα πιο συνηθισμένα και άφθονα σε ποσότητα ορυκτά.

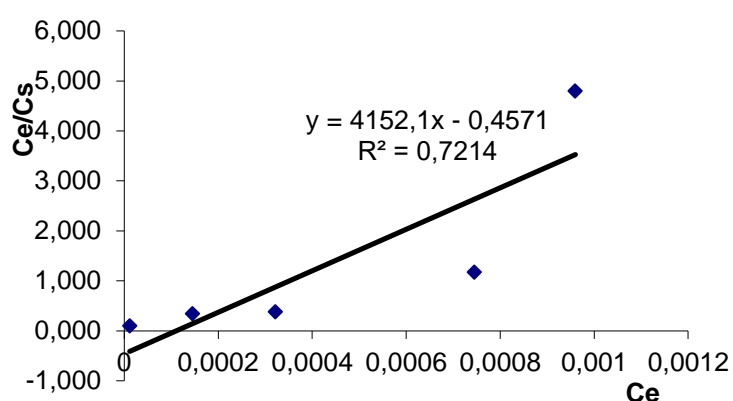
Οι Li (2007) μελέτησε την προσρόφηση του εξαδεκυλοτριμεθυλαμμωνιούχου βρωμίδιου στον κλινοπτιλολίτη και διαπίστωσε ικανότητα προσρόφησης 200 mmol/kg, τιμή μικρότερη από την ικανότητα προσρόφησης που διαπιστώθηκε στην παρούσα εργασία. Ο κλινοπτιλολίτης είχε CEC 90-110 mmol/kg.

Μια άλλη έρευνα (Haruyunyan and Pirumyan, 2007) που χρησιμοποίησε τον κλινοπτιλολίτη ως προσροφητικό μέσο, με μια πολύ υψηλή συγκέντρωση CEC 1360

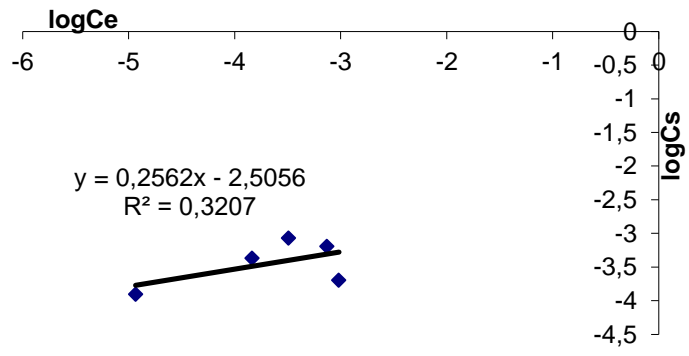
mEq/kg και το εξαδεκυλοτριμεθυλαμμωνιούχο βρωμίδιο ως προσρόφημα, βρήκε ότι ο κλινοπιλολίτης είχε ικανότητα προσρόφησης 284 και ότι ο μηχανισμός προσρόφησης ήταν η ανταλλαγή ιόντων.

Για τον ατταπουλγίτη έχει βρεθεί από την μελέτη των Nel et al (2014) ότι η ικανότητα προσρόφησης του για την αφαίρεση των ιόντων Ca, Mg, K και Na από το θαλασσινό νερό οφείλεται στην ικανότητα ανταλλαγής ιόντων. Στην μελέτη αυτή τα δεδομένα ισορροπίας έδειξαν να περιγράφονται καλύτερα με την ισόθερμη εξίσωση Langmuir. Ο ατταπουλγίτης έδειξε μια ικανότητα προσρόφησης των 248 mmol/kg Na, ελαφρώς υψηλότερη από τα άλλα ιόντα. Αυτό το αποτέλεσμα είναι παρόμοιο με το αποτέλεσμα της παρούσας μελέτης για την κατιοντική τασιενεργή ένωση.

Ο ατταπουλγίτης έχει ερευνηθεί για την ικανότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων και για την ικανότητα απομάκρυνσης των κατιοντικών βαφών [Wang et al. 2012; Al-Futaisi et al. 2007; Chang et al. 2009; Wang et al 2012]. Από την πλειοψηφία αυτών των εργασιών διαπιστώθηκε ότι τα δεδομένα προσρόφησης περιγράφονται καλύτερα με την ισόθερμη εξίσωση Langmuir.



Σχήμα 3: Η ισόθερμη προσρόφησης Langmuir της ένωσης CTMA στον ατταπουλγίτη



Σχήμα 4: Η ισόθερμη προσρόφησης Freundlich της ένωσης CTMA στον ατταπουλγίτη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο ατταπουλγίτης είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο τα τελευταία χρόνια. Η χρήση του αφορά κυρίως την γεωργία και την βιομηχανία.

Η ικανότητα προσρόφησης του ατταπουλγίτη έχει λίγο μελετηθεί.

Με την εργασία αυτή φαίνεται καθαρά ότι είναι πολύ αποτελεσματικό προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση της ένωσης (εξαδεκυλοτριμεθυλαμμωνιούχο χλωρίδιο) από το νερό. Η ένωση αυτή είναι μία κατιοντική τασιενεργή ένωση.

Σαν κατιοντική τασιενεργή ένωση που είναι, χρησιμοποιείται ως απορρυπαντικό, και η συγκέντρωσή του στο νερό δεν πρέπει να είναι υψηλή μολονότι δεν υπάρχει συγκεκριμένο όριο από την Νομοθεσία.

Η προσρόφησης της στον ατταπουλγίτη συμβαίνει κυρίως λόγω της ανταλλαγής ιόντων και λιγότερο λόγω άλλων αλληλεπιδράσεων. Η ικανότητα προσρόφησης του ατταπουλγίτη βρέθηκε να έχει παρόμοια τιμή με την ικανότητα ανταλλαγής του, την CEC.

Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι ταιριάζουν πολύ καλά με την εξίσωση ισόθερμης Langmuir.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση

Al-Futaisi, A., Jamrah, R., Al-Hanai, R. (2007) Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite, *Desalination*, **214**, 327-342.

An Introduction to Environmental Chemistry SECOND EDITION

J.E. Andrews, P. Brimblecombe, T.D. Jickells, P.S. Liss and B. Reid, Blackwell Publishing, 2004, UK.

Awadh, S.M. and Towfik, S.M. (2013) Sorption Mechanism and Capacity Evaluation of Palygorskite from Iraq to Remove Pb from Aqueous Solution. *J. Geol. Geosci.* **2**, 126-129 doi:10.4172/2329-6755.1000126.

Boethling RS; (1994) pp. 95-135 in Cationic Surfactants: Analytical and Biological Evaluation. Cross J, Singer EJ, eds., NY, NY: Marcel Dekker Inc

Chang, P.-H., Li, Z., Yu, T.-L., Munkhbayer, S., Kuo, T.-H., Hung, Y.-C., Jean, J.-S. (2009) sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite, *J. Hazard. Mater.*, **165**, 148-155.

Chemeda, Y.C., Christidis, G.A., Tauhid Khan, N.M., Koutsopoulou, E., Hatzistamou, V., Kelessidis, V.C. (2014) Rheological properties of palygorskite–bentonite and sepiolite–bentonite mixed clay suspensions, *Appl. Clay Sci.*

Cserhati, T., Forgacs, E., Oros, G. (2002) Biological Activity and Environmental Impact of Anionic Surfactants. *Environment International*, **28**, 337–348.

El-mofty, S. E., El-Shall, H. (2008) Adsorption mechanism of toxic metal ions by clay (attapulgit) Twelfth International Water Technology Conference, IWTC12, Alexandria, Egypt, 403-413.

Few, A. V. and Ottewill, R.H. (1956) A spectrophotometric method for the determination of cationic detergents, *Journal of Colloid Science*, **11**, 34-38. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(56\)90016-2](https://doi.org/10.1016/0095-8522(56)90016-2)

Frost R.L., Ding Z. (2003), Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites, *Thermochimica Acta*, 397, 119–128.

Galan, E. (1996) Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, **31**, 443-453.

Haddabi, M.A., Vuthaluru, H., Znad, H., ahned, M. (2015) Attapulgit as Potential

Adsorbent for Dissolved Organic Carbon from Oily water, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, doi: 10.1002/clen.201500073

Handbook of detergents, Part A: Properties (1999) ed. by Guy Broze, Marcel Dekker Inc., NY.

Harendra, S. and Vipulanandan, C. (2013) Sorption and transport studies of cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) and Triton X-100 in clayey soil. *Journal of Environ. Sci.* **25(3)**, 576-584. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60070-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60070-9)

Haruyunyan, L.R. and Pirumyan, G.P. (2015) Purification of waters from anionic and cationic surfactants by natural zeolites, Proceedings of the Yerevan State University, *Chemistry and Biology*, **1**, 21-28.

Hansch, C., Leo, A., D. Hoekman, (1995) Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. Washington, DC: American Chemical Society, p. 165

Kastritis I.D., Kacandes G.H. and Mposkos E. (2003) The palygorskite and Mg-Fe-smectite clay deposits of the Ventzia basin, western Macedonia, Greece, Mineral Exploration and Sustainable Development, Eliopoulos et al. (eds), Millpress, Rotterdam.

Kotti, M., Papafilippaki, A., Prassa, P., Xirouhaki, A. (2018) Removal of Cationic Surfactants from Water by Adsorption on Attapulgite, *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering*, 7 (3), 111-118. doi: [10.4236/cweee.2018.73007](https://doi.org/10.4236/cweee.2018.73007)

Lee, G. F. and Jones, R. A. (1986) Detergent phosphate bans and eutrophication. *Environ. Sci. Technol.* **20 (4)**, 330-331. <https://doi.org/10.1021/es00146a003>

Li, Z. and Gallus, L. (2005) Surface configuration of sorbed hexadecyltrimethylammonium on kaolinite as indicated by surfarcant and counterion sorption, cation desorption and FTIR, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **264**, 61-67.

Li, Z. (2007) Removal of cationic surfactants from water using clinoptilolite zeolite, From Zeolites to Porous MOF materials-the 40th Anniversary of International Zeolite Conference, 2098-2103.

Li, Z. and R.S. Bowman (1997) *Environ. Sci. Technol.*, 31, p.2407.

Melnyk, L., Bessarab, O., Matko, S., Malyovanyy, M. (2015) Adsorption of heavy metals ions from liquid media by palygorskite, *Chemistry & Chemical Technology*, **9**

(4), 467-470.

Navratilova, Z., Wojtowicz, P., Vaculikova, L. and Sugarkova, V. (2007) Sorption of alkylammonium cations on montmorillonite. *Acta Geodyn. Geomater.* vol.4, 3 (147), 59-65.

Nel, M., Waanders, F.B., Fosso-Kankeu, E. (2014) Adsorption Potential of Bentonite and Attapulgite Clays Applied for the Desalination of Sea Water, Int'l Conf. on Green Technology, Renewable Energy & Environmental Eng. (ICGTREE'2014), Nov. 27-28, Cape Town (SA).

Scott, M.J and Jones, M.N. (2000) The Biodegradation of Surfactants in the Environment. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)–Biomembranes*, **1508**, 235–251.

The Complete Technology Book on Detergents (2nd revised ed.) (2013) NIIR Board of Consultants Engineers, NIIR Project Consultancy Services, India.

Van Stevenick, J. and Maas, M.M. (1965) A colorimetric method for microquantities of quaternary ammonium detergents. *Recueil*, **84(9)**, 1166-1168.
<https://doi.org/10.1002/recl.19650840908>

Wang, J., Han, X., Ma, H., Ji, Y. Bi, L. (2011) Adsorptive removal of humic acid from aqueous solution on polyaniline/attapulgite composite, *Chem. Eng. J.*, **173**, 171-177.

Wang, M., Liao, L., Zhang, X., Li, Z. (2012) Adsorption of low concentration humic acid from water by palygorskite, *Appl. Clay Sci.*, **67**, 164-168.

Xu, S. and Boyd, S.A. (1995) Cationic Surfactant Adsorption by Swelling and Nonswelling Layer Silicates. *Langmuir*, **11**, 2508-2514.
<https://doi.org/10.1021/la00007a033>

www.orykta.gr

<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.013>

Ελληνική

Εκ Γης –εδαφοβελτιωτικά και βιοαποικοδομητές».

<http://www.ekgis.gr/attapoulgitis.html> (πρόσβαση 20/3/2015)

Θεοφίλου Ν. (2014), «ορυκτός ατταπουλγίτης-πλεονεκτήματα έναντι του ζεόλιθου»

Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Δρακούλης Α. και Τσιραμπίδης Α. (2005), «Μελέτη δεσμευτικής ικανότητας του μπεντονίτη της Μήλου και του ατταπουλγίτη των Γρεβενών», 2ο Συνέδριο της επιτροπής οικονομικής γεωλογίας, ορυκτολογίας και γεωχημείας, Θεσσαλονίκη, σ.σ. 105-112.

Μαλτέζος, Γ. (2015), διπλωματική εργασία, «Ατταπουλγίτης Βεντζίων Γρεβενών, ορυκτολογία – ιδιότητες – χρήσεις», ΕΜΠ, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.