



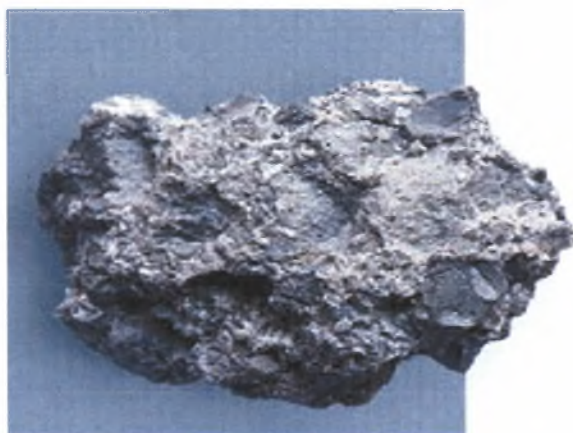
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
& ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Αριθμ. Πρωτοκ. 426
Ημερομηνία 28-6-2013

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση
των φωσφορικών ιόντων από εδαφικά συστατικά



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΘΑΝΑΣΗΣ ΜΠΟΥΝΙΤΣΗΣ

Επιβλέπων: Δημήτρου Ανθούλα

Βόλος, 2013

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.: 11938/1

Ημερ. Εισ.: 22/08/2013

Δωρεά: Συγγραφέα

Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ-ΦΠΑΠ

2013

ΜΠΟ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ: ΘΑΝΑΣΗΣ ΜΠΟΥΝΙΤΣΗΣ

**Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση
των φωσφορικών ιόντων από εδαφικά συστατικά**

Η Τριμελής επιτροπή αποτελείται από:

Την κ. Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια.

Τον κ. Βασίλειο Αντωνιάδη, Λέκτορα Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος.

Την κ. Μαρία Σακελαρίου-Μακραντωνάκη, Καθηγήτρια και Κοσμήτορα της Σχολής των Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και διευθύντρια του Εργαστηρίου Γεωργικής Υδραυλικής.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω θερμά:

- Την επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου κ. Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας για την πολύτιμη βοήθεια και αμέριστη συμπαράσταση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Η συμβολή της υπήρξε καθοριστική στη συγγραφή και επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας προπτυχιακής διατριβής.
- Τον κ. Βασίλειο Αντωνιάδη, Λέκτορα Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή και την βοήθεια που μου παρείχε κατά την διάρκεια εκτέλεσης του πειραματικού μέρους της διατριβής.
- Την κ. Μαρία Σακελαρίου-Μακραντωνάκη, Καθηγήτρια και Κοσμήτορα της Σχολής των Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και διευθύντρια του Εργαστηρίου Γεωργικής Υδραυλικής.
- για την συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή και την βοήθεια που μου παρείχε κατά την διάρκεια των σπουδών μου.
- Την Αικατερίνη Μόλλα, Υποψήφια Διδάκτορα του τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, για τη βοήθεια και τη συμπαράστασή της κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της διατριβής.
- Τους συμφοιτητές μου Μιχάλη Μπαλτά και Στάθη Γάτσο για την πολύτιμη βοήθεια και συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια εκτέλεσης του πειραματικού μέρους της διατριβής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	8
1.1 Φωσφορος – Γενικά.....	8
1.1.1 Προέλευση.....	9
1.1.2 Παρασκευή.....	9
1.1.3 Είδη φωσφόρου και οι ιδιότητές τους.....	10
1.2 ΖΕΟΛΙΘΟΣ.....	13
1.2.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	15
1.2.3 Χημισμός.....	16
1.2.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο	17
1.2.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα.....	18
1.2.6 Χρήσεις ζεόλιθων.....	20
1.3 ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ.....	25
1.3.1 Χρήσεις.....	29
1.4 ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ.....	32
1.5 Ισόθερμες και Μοντέλα Προσρόφησης.....	35
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	42
2.1 Υλικά Προσρόφησης.....	42
2.1.1 Ζεόλιθος.....	42
2.1.2 Μπετονίτης.....	42
2.1.3 Γκαιτίτης	42
2.1.4 Σύστημα Z-GY.....	43

2.1.5 Σύστημα Z-GR.....	43
2.2 Πειράματα Εργαστηρίου.....	44
2.2.1 Πειράματα προσρόφησης φωσφορικών ιόντων από εδαφοβελτιωτικά.....	44
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	47
3.1 Αποτελέσματα προσρόφησης φωσφορικών ιόντων.....	47
3.2 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης φωσφορικών στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.....	55
3.2.1 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης φωσφορικών από τον ζεόλιθο στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.....	56
3.2.2 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης φωσφορικών από τον μπετονίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.....	62
3.2.3 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης φωσφορικών από τον γκαιτίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.....	65
3.2.4 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης φωσφορικών από το σύστημα Z-GY στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.....	68
3.2.5 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης φωσφορικών από το σύστημα Z-GR στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.....	71
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ.....	75
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	77

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη της προσρόφησης των φωσφορικών από τον ζεόλιθο, τον μπετονίτη, τον γκαιτίτη και τα συστήματα Z-GY και Z-GR από υδατικά δείγματα επιβαρυμένα με υψηλές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (25 °C, 40 °C και 60°C).

Από την μελέτη αυτή προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα. Ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης, ο γκαιτίτης και τα συστήματα Z-GY και Z-GR, παρουσιάζουν την καλύτερη προσρόφηση των φωσφορικών (σε mg/kg) στην θερμοκρασία των 40 °C και την μικρότερη στους 60 °C.

Η προσρόφηση των φωσφορικών από τα υλικά που μελετήθηκαν αυξάνει καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα ως εξής

1. Η προσρόφηση των φωσφορικών από τον ζεόλιθο (mg/kg) αυξάνει ως δύναμη στις θερμοκρασίες 25⁰C και 60⁰C και γραμμικά στους 40⁰C , ενώ από τον μπετονίτη αυξάνει ως δύναμη στους 40⁰C και ως πολυώνυμο στους 60⁰C

2. Η προσρόφηση των φωσφορικών από τον γκαιτίτη αυξάνει γραμμικά και ως δύναμη στους 25⁰C και 40⁰C αντίστοιχα και ως δύναμη στους 60⁰C , ενώ από τον Ζεόλιθο-Γκαιτίτη Κόκκινο αυξάνει γραμμικά στους 25⁰C και 60⁰C και ως δύναμη στους 40⁰C , τέλος από τον Ζεόλιθο-Γκαιτίτη Κίτρινο αυξάνει λογαριθμικά στους 25⁰C και ως πολυώνυμο στις

Η προσρόφηση των φωσφορικών από τα υλικά που μελετήθηκαν αυξάνει καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισορροπία ως εξής

Η προσρόφηση των φωσφορικών από τον γκαιτίτη και τα συστήματα Ζεόλιθος-Γκαιτίτης κίτρινος και κόκκινος αυξάνει γραμμικά στους 25⁰C ενώ από τον ζεόλιθο ως δύναμη, στους 40⁰C η προσρόφηση των φωσφορικών από τον ζεόλιθο, γκαιτίτη και το σύστημα ζεόλιθος-γκαιτίτης κίτρινος αυξάνει γραμμικά, ενώ από τον μπετονίτη και το σύστημα ζεόλιθος –γκαιτίτης κόκκινος αυξάνει ως δύναμη , στους 60⁰C από τον ζεόλιθο, γκαιτίτη και

το σύστημα ζεόλιθος-γκαιίτης κόκκινος αυξάνει ως δύναμη ενώ από τον μπετονίτη και το σύστημα Ζεόλιθος-Γκαιίτης κίτρινος ως πολυώνυμο .

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης των φωσφορικών από τα υλικά που μελετήθηκαν είχαν πολύ καλή προσαρμογή στην ισόθερμο Freundlich και καλή προσαρμογή στην Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες.

Προσδιορίστηκαν οι σταθερές a και b των ισόθερμων Freundlich και Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι προσδιορίζοντας την συγκέντρωση των φωσφορικών σε ύδατα ποταμών ,λιμνών κ.α επιβαρυμένων με υψηλές συγκεντρώσεις φωσφορικών μπορεί να υπολογισθεί η ποσότητα (κάθε υλικού που μελετήθηκε) που πρέπει να προστεθεί για να επιτευχθεί η συγκέντρωση των φωσφορικών που επιθυμείται .

1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1 ΦΩΣΦΟΡΟΣ – ΓΕΝΙΚΑ

Ο **Φώσφορος** (Phosphorus) είναι το αμέταλλο χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο **P**, ατομικό αριθμό 15 και ατομικό βάρος 30,97376. Πρόκειται για ένα χημικό στοιχείο της ομάδας του αζώτου (V_A ή 15) με τέσσερις (4) πιο γνωστές στερεές αλλοτροπικές μορφές. Οι δυο κυριότερες από αυτές είναι ο λευκός και ο ερυθρός φώσφορος. Η χαρακτηριστική ιδιότητα του φωσφορισμού σχετίζεται μόνο με το λευκό φώσφορο.

Πρόκειται για εξαιρετικά δραστικό στοιχείο και γι' αυτό ποτέ δεν βρέθηκε σε στοιχειακή κατάσταση στη φύση της Γης. Συνήθως βρίσκεται σε φωσφορούχα πετρώματα, αλλά αποτελεί σημαντικό συστατικό και σημαντικών βιοχημικά (και όχι μόνο) οργανοφωσφορικών ενώσεων, όπως (μεταξύ άλλων) το DNA, το RNA, η ATP και η ADP. Είναι απαραίτητο στοιχείο για κάθε ζωντανό κύτταρο.

Ανακαλύφθηκε το 1669 από τον αλχημιστή Μπραντ που αναζητώντας την φιλοσοφική λίθο έλαβε δια ξηράς απόσταξης από υπολείμματα ούρων, μια ουσία η οποία παρουσίαζε την περίεργη ιδιότητα να εκπέμπει φως στο σκοτάδι. Εξ αυτής ακριβώς της ιδιότητας την ονόμασε (φως + φέρον) φώσφορο. Αυτόν τον πρωτογενή τρόπο παρασκευής προσπάθησε να κρατήσει επτασφράγιστο μυστικό μέχρι που δεν άντεξε και ο ίδιος ο Μπραντ το εκμυστηρεύθηκε στον Κραφτ όπου και εκείνος με την σειρά του τελικά επέδειξε το "περίεργο" αυτό στοιχείο στην Αυλή του Βασιλέως της Αγγλίας Καρόλου τον Β' το 1677.

Παράλληλα όμως και ο Κούνκελ εργαζόμενος ανεξάρτητα παρήγαγε ίδια ουσία το 1676, ενώ ο μέγας Άγγλος φυσικός και χημικός Μπούλ μελέτησε τη νέα αυτή φωτοβόλο ουσία την οποία και ονόμασε *poctiluca*. Έτσι το σύννηθες πλέον όνομα που καθιερώθηκε τότε για το στοιχείο αυτό ήταν ο αγγλικός φώσφορος ή φώσφορος του Μπούλ σε διάκριση από τον φώσφορο της Μπολόνιας ή Βολωνίας που ήταν θειούχο βάριο με κάποιες άλλες προσμίξεις που εξέπεμπε όμως φως μόνο μετά από έκθεση στον Ήλιο.

Ένα αιώνα αργότερα το 1770 ο Γκαν ανακάλυψε ότι το κυριότερο στοιχείο των οστών είναι το φωσφορικό ασβέστιο και ο Σέελε εξ αυτού καταφέρνει το 1777 να κατασκευάσει φώσφορο από την τέφρα οστών. Το ίδιο δε έτος ο Λαβουαζιέ διαπίστωσε και

την πραγματική φύση του φωσφόρου ως χημικό στοιχείο όπου και μελέτησε τις ιδιότητές του.

1.1.1 Προέλευση

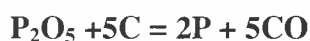
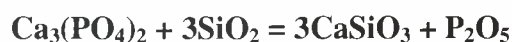
Ο φώσφορος δεν απαντάται ελεύθερος στη φύση αλλά μόνο ενωμένος με άλλα στοιχεία. Το κυριότερο ορυκτό του είναι ο απατίτης που αποτελείται από φωσφορικό ασβέστιο συγκρυσταλλωμένο με φθοριούχο ή χλωριούχο ασβέστιο επονομαζόμενος χλωραπατίτης. Ο λεγόμενος φωσφορίτης είναι στην πραγματικότητα προϊόν αποσάθρωσης του απατίτη (φωσφορικό ασβέστιο). Άλλα ορυκτά του φωσφόρου είναι: ο μοναζίτης (πρόκειται για φωσφορικό άλας μετάλλων σπανίων γαιών), ο βιβιανίτης (φωσφορικός δισθενής σίδηρος) κ.ά. Ειδικότερα όμως ο φώσφορος αποτελεί βασικό συστατικό των φυτικών και ζωικών κυττάρων. Απαντάται ιδίως στα οστά, τα ούρα, τα νεύρα, στους μύες, στον εγκέφαλο, στο νωτιαίο μυελό, στα αυγά, στους σπόρους κ.λπ. Η συνήθης μορφή με την οποία βρίσκεται στον οργανισμό είναι η λεκιθίνη (ένας μικτός οργανικός εστέρας γλυκερίνης με φωσφορικό οξύ). Κατά τη πορεία του μεταβολισμού οι λεκιθίνες διασπώνται και το φωσφορικό οξύ αποβάλλεται δια των νεφρών μαζί με τα ούρα. Επειδή δε το στοιχείο αυτό θεωρείται απαραίτητο στην ανάπτυξη του οργανισμού θα πρέπει οι απώλειές του να αναπληρώνονται με λήψη φωσφορούχων τροφών. Τα φυτά λαμβάνουν το στοιχείο αυτό από το έδαφος (φωσφορικό ασβέστιο) που είναι διαλυτό στο νερό περιέχοντας ανθρακικό οξύ. Στα οστά ο φώσφορος βρίσκεται σε αναλογία 12% ως φωσφορικό ασβέστιο και γι' αυτό αποτέλεσε παλαιότερα την μοναδική πηγή παρασκευής του.

1.1.2 Παρασκευή

Πρώτη παρασκευή φωσφόρου ήταν η αποτέφρωση οστών. Ο λαμβανόμενος οστεάνθρακας χρησιμοποιείτο ως αποχρωστικό μέσο στη βιομηχανία σακχάρως. Η τέφρα αυτή των οστών που περιείχε 80% φωσφορικό ασβέστιο και μικρότερα ποσά ανθρακικού και φθοριούχου ασβεστίου, προσβαλλόταν από πυκνό και θερμό θειικό οξύ και το ελευθερούμενο φωσφορικό οξύ θερμαινόταν σε κλειστά αποστακτικά κεράτια σε ανάμιξη με κωκ οπότε και σχηματιζόταν φώσφορος ο οποίος και απέσταζε.

Σήμερα όμως ο φώσφορος παρασκευάζεται κατά τη μέθοδο που ανακαλύφθηκε το 1829 από τον Βαίλερ με άμεση αναγωγή του φωσφορικού ασβεστίου από άνθρακα με την

παρουσία διοξειδίου του πυριτίου με την επίδραση του οποίου ελευθερώνεται πεντοξείδιο του φωσφόρου το οποίο στη συνέχεια ανάγεται από άνθρακα σε φώσφορο.



Η μέθοδος αυτή απαιτεί υψηλή θερμοκρασία γι' αυτό και κατέσται δυνατή η εφαρμογή της μετά την εμφάνιση των ηλεκτρικών καμίνων που σήμερα λειτουργούν με βολταϊκό τόξο κονιοποιουμένου μίγματος φωσφορικού ασβεστίου (φωσφορίτη ή απατίτη) μαζί με κωκ σε θερμοκρασία περίπου 1500 βαθμούς Κελσίου. Το σχηματιζόμενο έτσι πυριτικό ασβέστιο σχηματίζει σε τέτοια θερμοκρασία τήγμα που απομακρύνεται από υφιστάμενη έξοδο στη βάση της καμίνου. Η δε κατανάλωση ρεύματος φθάνει τις 5Wh ανά kg παραγόμενου φωσφόρου. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται μέθοδος Βαίλερ.

1.1.3 Είδη φωσφόρου και οι ιδιότητές τους

Ο φώσφορος εμφανίζεται με πολλές αλλοτροπικές μορφές των οποίων βασικότερες είναι ο λευκός φώσφορος, ο ερυθρός φώσφορος, ο πορφυρούς φώσφορος και ο μεταλλικός φώσφορος. Οι τέσσερις αυτές μορφές παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές τόσο στις φυσικές όσο και στις χημικές ιδιότητες. Όλες δε οι άλλες μορφές του, αποτελούν (θεωρούνται) παραλλαγές των τεσσάρων βασικών μορφών.

- Πολλοί θεωρούν τον πορφυρούν παραλλαγή του ερυθρού θεωρώντας έτσι τρεις βασικές μορφές.

1.1.3α Λευκός φώσφορος

Ο λευκός φώσφορος είναι σώμα λευκό που μοιάζει με το κερί. Εκτιθέμενος στον Ήλιο καθίσταται κίτρινος. Λαμβάνεται κατά τη συνήθη παρασκευή του φωσφόρου. Διακρίνεται σε δύο τύπους: **α** και **β**.

1. Λευκός φώσφορος **α**: Ειδικό βάρος: 1,83. Σημείο τήξης: 44,1. Σημείο ζέσεως: 287° C περίπου (σε απουσία αέρος ή οξυγόνου). Είναι σώμα μαλακό που μπορεί εύκολα να κοπεί με μαχαίρι. Σε θερμοκρασίες κατώτερες των 5° C γίνεται σπιλνός και κρυσταλλικός. Διαλύεται ελάχιστα στο νερό (ένα προς 300.000 μέρη νερού), πολύ όμως εύκολα σε

οργανικούς διαλύτες και ιδίως σε διθειάνθρακα σε αναλογία 9:1, μέχρι ακόμη και σε ελαιόλαδο. Από την εξάτμιση των διθειανθρακικών διαλυμάτων του "φωσφόρου α" λαμβάνεται αυτός σε κρυσταλλική μορφή (ρομβικά δεκάεδρα).

2. Λευκός φώσφορος β: Ο τύπου β λαμβάνεται δια ψύξεως του α τύπου στους -77°C ή με άσκηση επ' αυτού πίεσης 12.000 atm όπου και κρυσταλλούται στο εξαγωγικό σύστημα.

1.1.3β Ερυθρός φώσφορος

Ο ερυθρός φώσφορος είναι ένα ερυθροϊώδες μικροκρυσταλλικό στερεό με Ειδικό βάρος: 2,1. Σημείο τήξεως: $500-600^{\circ}\text{C}$. Λαμβάνεται με πύρωση του λευκού για λίγες ώρες στους 240°C σε αδρανή ατμόσφαιρα (αζώτου). Το σημείο μετατροπής του είναι μεταξύ $230-250^{\circ}\text{C}$ ενώ σε μεγαλύτερη θερμοκρασία το φαινόμενο αυτό γίνεται αντιστρεπτό. Ατμοί ερυθρού φωσφόρου αν ψυχθούν αποθέτουν λευκό φώσφορο. Η αντίδραση μετατροπής του λευκού σε ερυθρό είναι εξώθερμη παρουσιάζοντας έκλυση 3,7 χιλιοθερμίδες ανά γραμμομόριο.

1.1.3γ Πορφυρός φώσφορος

Ο πορφυρός φώσφορος λαμβάνεται υπό μορφή άμορφης πορφυράς σκόνης με Ειδικό βάρος: 1,87, δια βρασμού διαλύματος 10% λευκού φωσφόρου σε τριβρωμίδιο του φωσφόρου επί 10 ώρες περίπου, ή δια θερμάνσεως του τριβρωμιδίου με υδράργυρο στους 240°C . Είναι περισσότερο δραστικός από τον ερυθρό, διαφέρει δε από το λευκό στο ότι οξειδώνεται βραδύτερα στον αέρα και δεν παρουσιάζει τοξικές ιδιότητες. Διαλύεται στα αλκάλια με έκλυση φωσφίνης. Στο μόριο του πορφυρού φωσφόρου αποδίδεται ο τύπος P_2 .

1.1.3δ Μεταλλικός φώσφορος

Ο Μεταλλικός φώσφορος ή μέλας φώσφορος είναι η τέταρτη αλλοτροπική μορφή του φωσφόρου που όπως ο λευκός έτσι και ο μεταλλικός εμφανίζεται υπό δύο μορφές α και β μεταλλικός φώσφορος.

1. Μεταλλικός φώσφορος α: Ο τύπου α μεταλλικός λαμβάνεται με θέρμανση του ερυθρού στους 530°C ή με διάλυση λευκού φωσφόρου σε μόλυβδο στους 400°C μέσα σε κλειστό σωλήνα και μετά την κρυστάλλωση του μίγματος διάλυσης του μολύβδου σε αραιό

νιτρικό οξύ. Είναι σώμα κρυσταλλικό σε μονοκλινικούς ή ρομβοεδρικούς κρυστάλλους με Ειδικό βάρος: 2,32. Κατά την εξάχνωσή του δεν οξειδώνεται. Είναι ηλεκτρομονωτικό.

2. Μεταλλικός φώσφορος β : Ο τύπου β μεταλλικός λαμβάνεται από τον λευκό φώσφορο με θέρμανση στους 200°C και υπό πίεση 12.000 atm. Είναι σώμα κρυσταλλικό με Ειδικό βάρος: 2,7 και Σημείο τήξεως: $587,5^{\circ}\text{C}$. Παρουσιάζει λίαν σταθερή μορφή και δεν αναφλέγεται στον αέρα ακόμη και αν θερμανθεί στους 400°C . Είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού.

1.2 ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Οι ζεόλιθοι (εικόνα 1.2) είναι αργιλλοπυριτικά ορυκτά μιας ευρείας ομάδας ένυδρων αργιλλοπυριτικών ορυκτών με στενές ομοιότητες στη χημική σύνθεση και τη βασική κρυσταλλική δομή. Χαρακτηρίζονται από ένα τρισδιάστατο αργιλλοπυριτικό πλέγμα, όπου υπάρχουν κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών κυρίως Na^+ και Ca^{2+} καθώς και μεγάλες ποσότητες H_2O που εισέρχονται στα κενά του πλέγματος. Πολλοί ζεόλιθοι τήκονται με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου τους. Η ιδιότητα αυτή έγινε γνωστή από τον Σουηδό ορυκτολόγο Barol Axel Fredrick Cronstedt, ο οποίος ανακάλυψε το 1756 καλά σχηματισμένους κρυστάλλους και τους ονόμασε ζεόλιθους από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος», δηλαδή αναβράσουσες πέτρες. Κι αυτό γιατί όταν θερμαίνεται χάνει άμεσα όλο το νερό του υπό μορφή φουσαλίδων, δίνοντας έτσι την εντύπωση ότι βράζει.



Εικόνα 1.2 Το ορυκτό ζεόλιθος (υπό μορφή πούδρας)

1.2.1 Δομή

Το κύριο δομικό στοιχείο των ζεόλιθων είναι ένα τετράεδρο από τέσσερα οξυγόνα που περιστοιχίζουν ένα μικρό άτομο πυριτίου ή αργιλίου. Το δομικό πλέγμα των ζεόλιθων συνίσταται από τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 έτσι ώστε κάθε οξυγόνο να βρίσκεται μεταξύ δύο τετραέδρων.

Η ατομική αναλογία του οξυγόνου προς τα άτομα του αργιλίου και του πυριτίου είναι ίση με δύο. Επειδή το αργίλιο έχει ένα λιγότερο αρνητικό φορτίο απ' ό τι το πυρίτιο το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθένος το οποίο εξισορροπείται από την ιονική ανταλλαγή. Κάθε ιόν K^+ και Na^+ μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν Ca^{2+} με δύο θετικά σθένη μπορεί να εξισορροπήσει δύο Al. Άστριοι και αστριοειδή έχουν παρόμοια δομικά πλέγματα αλλά η δομή τους είναι πιο συμπαγής από αυτή των ζεόλιθων (Gottardi G., 1985).

Οι δομές των ζεόλιθων ομαδοποιούνται ανάλογα με το είδος των συνδέσεων μεταξύ των τετραέδρων σε:

- Συνδέσεις που είναι σχεδόν συγκεντρωμένες σε μια κρυσταλλογραφική διεύθυνση.
- Συνδέσεις συγκεντρωμένες σε ένα επίπεδο.
- Συνδέσεις ομοιόμορφα κατανεμημένες προς τις τρεις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ο νατρόλιθος, ο mesolite, ο σολεσίτης και ο τομσονίτης.

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι ευλανδίτης, ο σωλβίτης και ο brewsterite.

Πρέπει επίσης, να αναφερθεί ότι στο πλέγμα των ζεόλιθων υπάρχουν κενοί χώροι, «κανάλια», μέσα στα οποία εισέρχονται τα μόρια νερού και τα κατιόντα που συγκρατούνται ασθενώς στο πλέγμα με αποτέλεσμα να μπορούν να αποσπασθούν και να αντικατασταθούν από άλλα ιόντα, χωρίς διάρρηξη των δεσμών του πλέγματος (Gottardi G., 1985).

1.2.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι όταν είναι καθαροί είναι άχρωμοι ή λευκοί. Συχνά όμως λόγω της παρουσίας σε λεπτομερή διασπορά οξειδίων του σιδήρου και άλλων προσμίξεων παρουσιάζονται έγχρωμοι. Η πυκνότητά τους ποικίλει από 2 έως 2,3 gr cm^{-3} εκτός των πλουσίων σε Ba ζεόλιθων στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 2,8 gr cm^{-3} . Ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1,47 και 1,52.

Ο ζεόλιθος είναι ένα πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοανταλλακτική ικανότητα και λόγω αυτής, μπορεί να φιλτράρει το νερό δεσμεύοντας μέταλλα και οργανικές ενώσεις.

Μεγάλο ενδιαφέρον προκάλεσε η παρουσία μεγάλων κενών χώρων και καναλιών στο πλέγμα των ζεόλιθων. Όταν το νερό αποβληθεί, οι χώροι αυτοί είναι δυνατόν να πληρωθούν με διάφορες αερίωδεις ουσίες, όπως αμμωνία, ατμούς ιωδίου ή ακόμα και ατμούς υδραργύρου, π.χ. ο τοσμονίτης απορροφά την αιθυλική αλκοόλη και την ισοπροπυλική αλκοόλη. Η διεργασία αυτή εξαρτάται από το εκάστοτε είδος ζεόλιθου. Ειδικότερα μόρια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των καναλιών δε μπορούν να μπουν στα κοιλώματα της δομής των ζεόλιθων και έτσι είναι αδύνατον να προσροφηθούν. Σε αυτή την απλή αρχή βασίζεται η γνωστή εφαρμογή πολλών ζεόλιθων ως «μοριακά κόσκινα» που χρησιμοποιούνται κυρίως για το διαχωρισμό αέριων μειγμάτων (Gottardi G., 1985).

Το εύρος των καναλιών όμως δεν είναι η μόνη προϋπόθεση για τη διαπερατότητα αφού η παρουσία πολλών κατιόντων μπορεί να φράξει τα κανάλια ενώ η μοριακή και η ιοντική διάχυση επηρεάζονται από το προσροφημένο νερό. Γενικά η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ελαττώνεται με την απώλεια νερού.

Με εξαίρεση τον ανάλκιμο και τον νατρόλιθο στους περισσότερους πυριτικούς ζεόλιθους το K^+ και Na^+ τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από το Ca^{2+} αφού είναι μονοσθενή και έτσι συγκρατούνται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο.

Στους περισσότερους ζεόλιθους σε κάθε μόριο νερού αντιστοιχεί ένας αριθμός από πιθανές θέσεις στο εσωτερικό του πλέγματος και αυτό μπορεί να μετακινείται από τη μία

στην άλλη. Γενικά, οι ασβεστούχοι ζεόλιθοι απορροφούν περισσότερο νερό. Στον χαβαζίτη, τον ευλανδίτη και τον σιλβίτη το νερό συγκρατείται ευκολότερα όταν αυτοί έχουν στο πλέγμα τους Ca^{2+} και όχι K^+ (Gottardi G., 1985).

1.2.3 Χημισμός

Οι περισσότεροι ζεόλιθοι δείχνουν μια θεωρητική διαφοροποίηση στη χημική σύνθεση συμπεριλαμβανομένης και της διαφοροποίησης στην περιεκτικότητα σε νερό, την περιεκτικότητα των κατιόντων και το λόγο Si/Al. Τα περισσότερα συνηθισμένα κατιόντα στους φυσικούς ζεόλιθους είναι το K^+ , το Na^+ και το Ca^{2+} . Το βάριο, το στρόντιο και το μαγνήσιο βρίσκονται εντούτοις σε μερικούς ζεόλιθους. Το βάριο είναι υψηλής ενέργειας κατιόν στο Harmotone των ζεόλιθων (Kuzvart M., 1984).

Αν και το κάλιο περιέχεται σε πολλούς ζεόλιθους γενικά δεν είναι υψηλής ενέργειας κατιόν ίσως λόγω του μεγάλου σχετικά μεγέθους του.

Ο κανονικός αριθμός των K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ατόμων στο σχηματισμό των ζεόλιθων πρέπει να σχετίζεται με το λόγο Si/Al και προκύπτει από τη σχέση: $\text{K} + \text{Na} + \text{Ca} = \text{Al}$.

Οι αντικαταστάτες των Al^{3+} από Si^{4+} στο πλέγμα του ζεόλιθου απαιτούν την παρουσία ενός κατιόντος το οποίο θα διατηρήσει την ισορροπία. Η μεγαλύτερη αντικατάσταση Al για Si γίνεται όταν ο λόγος Si/Al τείνει στο ένα. Ο tomsονίτης, ο giomondine και ο Gonnadite είναι οι μόνοι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν Si/Al που τείνει στη μονάδα. Ένας εμπορικής σημασίας ζεόλιθος που ονομάζεται Type A έχει συντεθεί με λόγο Si/Al = 1 (Kuzvart M., 1984).

Η μικρότερη αντικατάσταση Al^{3+} από Si^{4+} είναι στον mordenite ο οποίος έχει λόγο Si/Al περίπου 5. Όπως και οι άστριοι έτσι και οι ζεόλιθοι δίνουν αντικατάσταση του Ca^{2+} και Al^{3+} από K^+ , Na^+ και Si. Γίνεται αντικατάσταση, επίσης, Ca^{2+} από Na^+ και K^+ χωρίς να αλλάζει η δομή του πλέγματος. Αυτή η τελευταία αντικατάσταση μπορεί να υπάρξει στους ζεόλιθους κάθε στιγμή μετά την κρυστάλλωσή τους.

Ο λόγος Si/Al ενός ζεόλιθου είναι σχεδόν καθορισμένος από τη στιγμή της κρυστάλλωσης και δεν διαμορφώνεται περιστασιακά ανάλογα με τη δυσκολία της κίνησης του Si και Al στο πλέγμα.

Μερικοί ερευνητές έχουν βρει μια σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε νερό των ζεόλιθων και το είδος του εναλλασσόμενου κατιόντος στη δομή. Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι η περιεκτικότητα σε νερό των ζεόλιθων μεγαλώνει καθώς μειώνεται η ακτίνα του κατιόντος (Kuzvart M., 1984).

Η περιεκτικότητα σε νερό είναι επίσης μεγαλύτερη για ένα δισθενές κατιόν από ότι για ένα μονοσθενές κατιόν με την ίδια ακτίνα.

Όσον αφορά, τα περιβάλλοντα πετρώματα πιστεύεται ότι οι ζεόλιθοι, είναι μεταξύ των πλέον πυριτικών ορυκτών που απαντούν στα ιζηματογενή κοιτάσματα του τύπου αυτού και είναι τα μεγαλύτερα και τα πλέον ενδιαφέροντα από οικονομικής άποψης. Σχηματίζονται σε διάφορα από άποψη ηλικίας, λιθολογίας και αποθέσεως περιβάλλοντα κατά τη διεργασία της διαγενετικής εξαλλοιώσεως των ιζηματογενών πετρωμάτων.

1.2.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο

Ιαπωνία: για πρώτη φορά το 1949 ανακαλύφθηκε κοιτάσμα ζεόλιθων με μεγάλη περιεκτικότητα σε κλινοπτινόλιθο μέσα σε συμπαγείς πράσινους τόφφους καθώς και κοιτάσματα μορντενίτη μέσα σε μειοκενικούς μπεντονίτες. Τώρα, στην Ιαπωνία υπάρχουν 14 εταιρείες που εκμεταλλεύονται τα κοιτάσματα ζεόλιθων. Δύο από αυτές παράγουν ποσότητες μεγαλύτερες από 10.000 τόνους το χρόνο. Μαζί με τους ζεόλιθους εξορύσσεται και μοντμοριλονίτης (Kuzvart M., 1984).

Η.Π.Α.: η παραγωγή ζεόλιθων είναι πολύ μικρή παρότι έγιναν σημαντικές επενδύσεις σε αυτόν τον τομέα. Υπάρχουν τρία κοιτάσματα στην Αριζόνα, στην Καλιφόρνια και στη Νεβάδα. Το μετάλλευμα αποτελείται από χαβαζίτη, κλινοπτινόλιθο, εριονίτη. Τελευταία, έχει ξεκινήσει η χρήση των ζεόλιθων σε εμπορικές εφαρμογές (Kuzvart M., 1984).

Κούβα: έχουν βρεθεί μεγάλα αποθέματα ζεόλιθων. Το μετάλλευμα αποτελείται από κλινοπτινόλιθο, ευλανδίτη, μορντενίτη, ανάκλιμο. Τα στρώματα μεταλλεύματος έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Ca και χαμηλή περιεκτικότητα σε Na. Στην Κούβα οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται στη γεωργία και στην κτηνοτροφία (Kuzvart M., 1984).

Στον υπόλοιπο κόσμο αποθέματα ζεόλιθων πλούσια σε κλινοπτινόλιθο, εργονίτη, μορντενίτη έχουν βρεθεί στην Α. Ευρώπη, στη Γερμανία, στην Τουρκία και στην Ιταλία. Στην Τουρκία και στην Ελλάδα δεν έχει αναπτυχθεί η εκμετάλλευση των ζεόλιθων, αφού χρησιμοποιούνται κυρίως σαν συστατικό στα τσιμέντα.

1.2.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα η συστηματική κοιτασματολογική έρευνα για ανεύρεση ζεόλιθων άρχισε να εκτελείται από το ΙΓΜΕ περίπου πριν μια δεκαετία. Η έρευνα αυτή είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι οι ζεόλιθοι βρίσκουν εφαρμογές σε πολυάριθμους τομείς που καθημερινά αυξάνουν και έχουν καταστεί από τα πολυτιμότερα μη μεταλλικά ορυκτά (Κοσιάρης Γ., 1991).

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο υποδιαιρούνται:

- Με βάση τα πετρώματα που συναντώνται.
- Με βάση τον τρόπο γέννησής τους.

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο διακρίνονται:

1. **Ζεόλιθοι μέσα σε βαλσατικά πετρώματα.** Μέσα σε αμυγδαλοειδή και διάκενα βαλσατικών και ανδεσιτικών λαβών αναπτύσσονται καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι φυσικών ζεόλιθων. Οι γνωστότερες περιοχές εύρεσης ζεόλιθων σε ανδεσιτικές λαβές είναι:

- Το όρος Όρθρυς, όπου απαντώνται τα ορυκτά λομοντίνης, στυλβίτης και νατρόλιθος.
- Η Δυτική Θράκη (Βυρίνη), όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι στυλβίτη και λαβμονίτη.
- Η Λήμνος, όπου απαντώνται κρύσταλλοι νατρόλιθου και δομσονίτη.
- Η Μυτιλήνη και
- Η Σάμος, όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι νατρόλιθου και αναλκίμου.

2. **Ζεόλιθοι σε τοφφικά υλικά.** Μόλις στα μέσα της δεκαετίας του 1970 άρχισαν να μελετώνται οι ζεόλιθοι των τοφφών με βάση διαφορετικά μοντέλα σχηματισμού. Για την Ελλάδα ισχύουν τέσσερα μοντέλα δημιουργίας:

- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας (ανοιχτού υδρολογικού συστήματος). Σε αυτό το μοντέλο ανήκουν οι περιοχές: Δυτική Θράκη, Μεταξάδες, Πεντάλοφος, Λευκίμη, Κίρκη και Φερρές όπου τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο κλινοπτινόλιθος και ο μορδενίτης. Αυτά τα ορυκτά περιέχουν σε μικρές ποσότητες καλιούχους αστρίους, χαλαζίες, βιοτίτες και σε ασήμαντη αναλογία αργιλικά ορυκτά (χλωρίτες, ιλλίτες, βερμικουλίτη).

- Ζεόλιθοι ανοιχτού υδρολογικού συστήματος. Απαντώνται στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη, Πολύαιγος. Σε αυτές τις περιοχές έχουμε όξινης σύστασης τοφφίτες πράσινου χρώματος. Τα τοφφικά υλικά εμφανίζονται πάρα πολύ λεπτομερή με αποτέλεσμα η μικροκρυσταλλική τους μάζα μερικές φορές στο μικροσκόπιο να φαίνεται άμορφη. Το μέγεθός της είναι μικρότερο από 0,02 mm. Τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο μορντενίτης και ο κλινοπτινόλιθος που συνοδεύεται από σμεκτίτη.

- Αποθέσεις αλκαλικών αλμυρών λιμνών. Το μοντέλο αυτό συναντάται στη δυτική λεκάνη της Σάμου, στο Καρλόβασι, όπου έχουμε τραχειτικής σύστασης πετρώματα με χρώματα γκρι, καφέ, πράσινα πολύ λεπτομερή, τα οποία κατατάσσονται στην ηφαιστειακή στάχτη. Τα πετρώματα αυτά έχει βρεθεί ότι περιέχουν κλινοπτινόλιθο, ανάλκιμο καθώς και σε μικρότερες ποσότητες μορντενίτη, οπάλιο C, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και μεγάλες ποσότητες αυθιγενούς K – άστριου και σμεκτίτη.

- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε υδροθερμική εξαλλοίωση. Τέτοιο μοντέλο συναντάμε στα ερείπια της Βυρίνης και στα «άσπρα χώματα» Φερρών. Τα ζεολιθικά ορυκτά που συναντάμε είναι μορδενίτης, στιλβίτης και κλινοπτινόλιθος, τα οποία περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες χαλαζία, άστριους και θραύσματα ασβεστίτη. Η υδροθερμική ζεολιθίωση στις περιοχές αυτές είναι νεότερη του Πριαμπονίου γιατί τα φλεβίδια του στιλβίτη διαπερνούν τους ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμούς Πριαμπονίου.

- Ζεόλιθοι σε ιζηματογενή πετρώματα. Μοντέλο σχηματισμού είναι σε λιμναίο ή θαλάσσιο περιβάλλον χωρίς απευθείας μαρτύριο για ύπαρξη αρχικού ηφαιστειακού υλικού. Οι περιοχές που ισχύει αυτό το μοντέλο είναι: η Λευκάδα, η Ζάκυνθος και η Κεφαλονιά. Το μοναδικό ζεολιθικό ορυκτό, το οποίο προσδιορίζεται μετά την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών των δειγμάτων είναι ο κλινοπτινόλιθος. Τα πετρώματα στα οποία φιλοξενείται είναι μάργες πορσελανίτες (πλούσια σε χαλκηδόνιο και οπάλιο CT). Ο κλινοπτινόλιθος προκύπτει από την υδρόλυση του βιογενούς πυριτίου. Με τον όρο βιογενές πυρίτιο εννοούμε το πυρίτιο που προέκυψε στη φύση από την αποσύνθεση των ζωντανών οργανισμών όπως είναι τα ακτινόζωα, τα διάτομα, οι βελόνες και οι σπόγγοι.

Από άποψη αποθεμάτων η περίπτωση αυτή είναι μη επιθυμητή γιατί ο ζεόλιθος αποτελεί μικρό ποσοστό του πετρώματος.

Συμπερασματικά, οι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζονται μέσα σε ηφαιστειακούς τοφφούς στο προσκίνηιο σαν ένα δυναμικό κομμάτι του ορυκτού πλούτου της χώρας μας. Γι' αυτό χρειάζεται η δημιουργία όλων των προϋποθέσεων για την ολοκληρωμένη έρευνά τους.

Οι σχηματισμοί που φιλοξενούνται είναι ηφαιστειακοί τοφφοί. Η εξόρυξη και η κατεργασία τους είναι απλή και δεν απαιτεί μεγάλες δαπάνες ενώ από την άλλη πλευρά οι τομείς εφαρμογών έχουν ευρύ φάσμα με μεγάλες δυνατότητες αξιοποίησής τους προς όφελος της βιομηχανικής και οικονομικής ανάπτυξης της χώρας.

1.2.6 Χρήσεις ζεόλιθων

Σκοπός κάθε επιστημονικής έρευνας είναι η άντληση χρήσιμων για τον άνθρωπο πληροφοριών. Χρήσιμο λοιπόν είναι να αναφερθούμε λεπτομερώς στη χρήση των ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τον Dyer A. (1984),:

- **Ως προσθετικά χορτομάζας.** Οι ζεόλιθοι χρησιμεύουν σαν προσθετικά μάζας στην Ιαπωνία γιατί δεν υπάρχουν στη χώρα άλλα πληρωτικά όπως π.χ. ο καολίνης. Στην αγορά της Ιαπωνίας χρησιμοποιείται η μεγαλύτερη ποσότητα φυσικών ζεόλιθων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται περίπου 44.000 τόνοι το χρόνο. Η ποιότητα που χρησιμοποιείται είναι τοφφοί με κλινοπτινόλιθο. Αυτό το υλικό επεξεργασμένο αυξάνει και το πάχος του χαρτιού.

- **Ως εδαφοβελτιωτικό.** Περίπου 5.000 – 6.000 τόνοι ζεόλιθων χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά εδαφών στην Ιαπωνία. Η χρήση αυτών των ζεόλιθων και κυρίως του κλινοπτινόλιθου είναι πολλαπλή. Συγκεκριμένα, οι ζεόλιθοι με σωστό μέγεθος δεν χρησιμοποιούνται μόνο για τον αερισμό των εδαφών και για την εξουδετέρωση των όξινων εδαφών αλλά ελέγχουν αποτελεσματικά την ελευθέρωση του αμμωνίου, του αζώτου και του καλίου από τα λιπάσματα. Έτσι, η λίπανση που συνήθως ξεπλένεται από τα επιφανειακά νερά ή από τον ήλιο παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στο έδαφος. Ο ζεόλιθος βρίσκεται στα λιπάσματα είτε ακατέργαστος είτε εμπλουτισμένος από ιόντα αμμωνίου και καλίου. Επίσης, είναι δυνατόν με τη βοήθεια του ζεόλιθου να

απομακρυνθούν και κάποια άλλα στοιχεία – βαρέα μέταλλα από το έδαφος όπως π.χ. το κάδμιο, ο χαλκός, το μαγγάνιο και ο ψευδάργυρος. Η χρήση του ακατέργαστου ζεόλιθου προτιμάται λόγω χαμηλότερου κόστους.

- **Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά.** Η χρήση του ζεόλιθου στον τομέα των απορρυπαντικών έχει συζητηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια όχι μόνο ως αποσκληρυντικό του νερού αλλά και ως απορροφητικό των βαφών των χρωστικών ουσιών. Επίσης, ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται και ως υπόστρωμα για την απόθεση των ελάχιστα διαλυτών αλάτων. Η κύρια τάση σε αυτή την εφαρμογή αφορά την αντικατάσταση του νατριούχου τριφωσφορικού άλατος το οποίο χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό του νερού. Οι υπερβολικές ποσότητες όμως του φωσφορικού άλατος προκαλούν σημαντική ρύπανση με αποτέλεσμα την ανάγκη αντικατάστασής του από άλλο συστατικό. Ο ζεόλιθος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν προσδίδει λευκό χρώμα στα απορρυπαντικά όπως το φωσφορικό άλας. Αν όμως μελλοντικά υπάρξει κάποια νομοθετική ρύθμιση τότε οι ζεόλιθοι θα είναι αυτοί που θα αντικαταστήσουν το φωσφορικό άλας. Βέβαια πρέπει να γίνει μελέτη για το μέγεθος και το μοριακό σχήμα που θα πρέπει να έχουν οι ζεόλιθοι ώστε να μην δημιουργούν πρόβλημα στην πλύση των ρούχων. Έτσι, οι ζεόλιθοι μπορούν να αποτελέσουν μια πολύ επικερδή αγορά.

- Με την προσθήκη του ζεόλιθου στο πλύσιμο - σε κατάλληλη μορφή - μπορεί να μειώσει την ποσότητα του απορρυπαντικού έως και 70 % και να εξαλείψει την ανάγκη μαλακτικού (Herries et al., 1992).

- **Ο ζεόλιθος αυξάνει τη διάρκεια ζωής των υφασμάτων και μειώνει τις πιθανές αλλεργίες που προκαλούν οι χημικές ουσίες των απορρυπαντικών.**

- **Στην κτηνοτροφία.** Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) ως προσθετικό στην τροφή για τις κότες, τα χοιρινά και τα βοοειδή. Με τη χρήση του ζεόλιθου ως προσθετικό στην τροφή παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων των πεπτικών οργάνων ελαττώθηκαν ενώ η ίδια η ζωοτροφή προστατεύεται από το μούχλιασμα. Σε γενικές γραμμές, ο ζεόλιθος, εμφανίζεται να λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα στο στομάχι των μηρυκαστικών, όπου εξαιτίας της εκλεκτικότητας στο ιόν του αμμωνίου, το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων Na^+ και K^+ που προέρχονται από το σάλιο που εισέρχεται στο στομάχι. Έτσι, το όφελος είναι μεγαλύτερο λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του ζώου. Πρέπει βέβαια να

μελετηθεί η αναλογία των ζεόλιθων στις ζωοτροφές για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα. Τέλος, στις κτηνοτροφικές μονάδες εφαρμόζοντας το ζεόλιθο στο δάπεδο σε ποσότητες 2 - 3 κιλά ανά τ.μ., αφενός απορροφά την αμμωνία μειώνοντας και τις επιβλαβείς αναθυμιάσεις και αφετέρου μετά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα (Willis M., 2002).

- **Στις ιχθυοκαλλιέργειες.** Κυρίως ο κλινοπτινόλιθος και λιγότερο ο μοντερνίτης χρησιμοποιούνται στον χώρο της ιχθυοκαλλιέργειας. Στα ιχθυοτροφεία, όπου ο χώρος είναι κλειστός και δεν υπάρχει παρατεταμένη ανανέωση των υδάτων η αποβολή αμμωνίας από το ίδιο το ψάρι μπορεί να φτάσει σε τοξικά επίπεδα. Η παρουσία του ζεόλιθου στο νερό μειώνει την περιεκτικότητα της αμμωνίας και έτσι μειώνεται η θνησιμότητα των ιχθύων. Η εφαρμογή αυτή παρουσιάζει ένα αδύνατο σημείο γιατί ο ζεόλιθος στο θαλάσσιο νερό έχει την προτίμηση να συγκρατεί τα ιόντα Na^+ αντί του αμμωνίου. Αυτή η δυσκολία μπορεί να ξεπεραστεί με τη χρήση μεμβράνης «φίλτρου» που θα επιτρέπει στα ιόντα του αμμωνίου να διαπερνούν μέσα από αυτή, σε καθαρό νερό χαμηλότερου pH, αφήνοντας πίσω τα ιόντα του Na^+ . Επίσης, ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα σημαντικό στοιχείο διατροφής που θα βοηθήσει την ανάπτυξη των φυτών.

- **Στον έλεγχο της ρύπανσης.** Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν τη ρύπανση. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεόλιθων να ανταλλάσουν εκλεκτικά κατιόντα σε ένυδρα διαλύματα. Σημαντικά πεδία εφαρμογών αποτελούν τα ραδιενεργά κατάλοιπα, οι ακαθαρσίες των υπονόμων, τα απόβλητα από τις γεωργικές εργασίες, η απομάκρυνση του SO_2 από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού και διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των ραδιενεργών καισίου και στροντίου από τα χαμηλού βαθμού απόβλητα των πυρηνικών εγκαταστάσεων. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Πολλοί προβλέπουν ότι οι ζεόλιθοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρυτίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα. Επίσης, η απομάκρυνση του SO_2 και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεόλιθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό μερικοί μοντερνίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν περισσότερα από 200 mg SO_2 /gr ζεόλιθου διευκολύνοντας έτσι την απομάκρυνση του SO_2 . Η χρήση των ζεόλιθων σε αυτή την εφαρμογή είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει σε γαιάνθρακες με υψηλό περιεχόμενο σε S να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Τέλος, στη βιομηχανία ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται στα φίλτρα

για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων βλαβερών ενώσεων. Ακόμα, ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται στο φιλτράρισμα των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων δεσμεύοντας διάφορα τοξικά και ραδιενεργά ιόντα και στην ανακύκλωση των νερών που προέρχονται από την βιομηχανική δραστηριότητα.

- **Για τον καθαρισμό των υγρών.** Οι φυσικοί ζεόλιθοι και κυρίως ο κλινοπτινόλιθος χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό και την επεξεργασία των λυμάτων από τις βιομηχανίες και τα ξενοδοχεία στην Ιαπωνία και τις Η.Π.Α. με εντυπωσιακά αποτελέσματα.

- **Στα οικοδομικά υλικά.** Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως συστατικό στο τσιμέντο και ως συστατικό χαμηλής αντοχής στα μονωτικά υλικά. Επίσης, οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος διοξειδίου του άνθρακα από ορισμένα φυσικά αέρια για την παραγωγή μεγαλύτερης θερμότητας κατά τη καύση τους. Ακόμα, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του αζώτου και του οξυγόνου στον αέρα. Ο αέρας μετά από το διαχωρισμό αυτό περιέχει 95 % οξυγόνο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα νοσοκομεία, στην επεξεργασία του νερού που θα χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό των μετάλλων και στον αποχρωματισμό του χαρτοπολτού.

- **Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να δεσμεύουν με ιονταλλαγή τα ιόντα των βαρέων μετάλλων** όπως π.χ. του μόλυβδου, του χρωμίου, του χαλκού, του καδμίου, του μαγγάνιου και να απομακρύνουν τους ρυπαντές αυτούς από βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα. Μπορούν, επίσης, να δεσμεύουν πολύτιμα και ημιπολύτιμα μέταλλα όπως ο χρυσός και ο άργυρος.

- **Βοηθάει στη συγκράτηση της υγρασίας ιδιαίτερα στα αμμώδη εδάφη.** Ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται σε ποσότητες από 500 έως 1.000 κιλά το στρέμμα στις υπαίθριες καλλιέργειες και σε ποσοστό 5 % έως 10% στα μείγματα της ανθοκομίας.

- **Ως συνεργηστικό υλικό των χημικών λιπασμάτων** για την βραδεία αποδέσμευσή τους.

- Αναμεμιγμένος με άμμο στα δοχεία των μικρών κατοικίδιων ο ζεόλιθος **απορροφά τις οσμές.**

- Η προσθήκη ζεόλιθου σε λίμνες αλλά και σε άλλους υδάτινους όγκους μπορεί να εμπλουτίσει το νερό σε οξυγόνο και **μειώνει το φαινόμενο του ευτροφισμού.**

- **Ως βελτιωτικό της διαύγειας του νερού.**

- **Στην ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό πολλών υδρόβιων οργανισμών**

(Εφημερίδα Καθημερινή, 08/04/06).

Να σημειωθεί ότι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από τον καθηγητή Γεωλογίας του Α.Π.Θ. Ανέστη Φιλιππίδη έδειξαν ότι η εφαρμογή του ορυκτού ζεόλιθου στον αγροτικό κάμπο της Θεσσαλονίκης είχε ευεργετικές ιδιότητες. Και αυτό γιατί τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την προσθήκη του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ) στα γεωργικά εδάφη βελτιώνεται το ριζικό σύστημα των φυτών και αυξάνεται η παραγωγή κατά 29 έως 57 % στο σιτάρι, κατά 34 % στο ρύζι, κατά 50 % στο καλαμπόκι και κατά 52 % στην ντομάτα. Μάλιστα, στην ντομάτα βελτιώθηκαν και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της κατά 4 % στα διαλυτά στερεά, κατά 26 % στη βιταμίνη C και κατά 46 % στη συνεκτικότητα.

Ακόμη, με τη χρήση του ζεόλιθου παρατηρήθηκε ότι μειώθηκε η χρήση λιπασμάτων κατά 56 έως 100 % και η χρήση ύδατος άρδευσης κατά 33 έως 67%. Επίσης, αποτράπηκε η έκπλυση επιβλαβών ουσιών από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, μειώθηκε ο ευτροφισμός των υδάτων και προστατεύτηκε η ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Στην Ελλάδα, σε αντίθεση με άλλες χώρες όπως ΗΠΑ, Καναδάς, Ρουμανία, υπολογίζεται ότι χρησιμοποιούνται μόνο περί 20.000 τόνους ζεόλιθου το χρόνο ως εδαφοβελτιωτικό για γεωργική χρήση. Ο ζεόλιθος, σύμφωνα με τους επιστήμονες, είναι ένα πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοανταλλακτική ικανότητα. Εξαιτίας της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας έχει τη δυνατότητα να φιλτράρει το νερό «κρατώντας» μέταλλα και οργανικές ενώσεις γι' αυτό και τοποθετείται ευρέως σε φίλτρα καθαρισμού νερού.

Να σημειωθεί ότι αν ο ζεόλιθος βρεθεί σε υδάτινο περιβάλλον, μπορεί μέσα σε λίγο χρονικό διάστημα να μετατρέψει το pH σε ουδέτερο. Σε πειράματα που έγιναν στο παρελθόν διαπιστώθηκε ότι εάν ο ζεόλιθος είχε χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση της Κορώνειας τότε η λίμνη θα σωζόταν. Μεταξύ άλλων η έρευνα κατέληξε ότι με τη χρήση του ζεόλιθου θα δεσμεύονταν οι επιβλαβείς ουσίες, οι αέριες φάσεις και τα βακτηρίδια. Επιπλέον θα βελτιωνόταν η διαύγεια του νερού, θα ρυθμιζόταν η τιμή του pH του νερού σε ουδέτερο, θα εμπλουτιζόταν σε οξυγόνο το νερό και θα βελτιωνόταν κατά συνέπεια η διαβίωση των οργανισμών στο υδάτινο οικοσύστημα. Ο ζεόλιθος θα μπορούσε να επαναφέρει στο φυσιολογικό την οξύτητα του νερού της λίμνης, η οποία είναι πλέον έντονα αλκαλική.

Σε ό,τι αφορά την παραλίμνια ζώνη επρόκειτο να επέλθει βελτίωση των συνθηκών διαβίωσης και ανάπτυξης των οργανισμών και φυτών της ενώ σε περίπτωση που γινόταν κατεργασία των αστικών λυμάτων και των υγρών αποβλήτων με ζεόλιθο τότε τα νερά θα ήταν καθαρότερα πριν εισρεύσουν στη λίμνη.

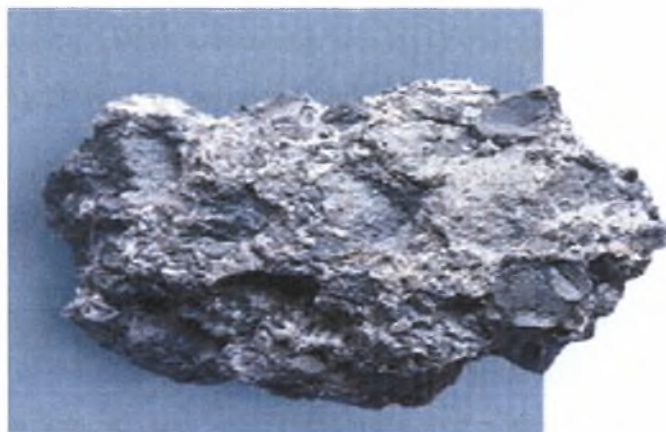
Όπως διαπιστώνει κανείς οι εφαρμογές των φυσικών ζεόλιθων είναι ενδιαφέρουσες. Συνεπώς, οι επενδύσεις είναι απαραίτητες και η ευκαιρία εδραίωσης των ζεόλιθων στο εμπόριο δεν πρέπει να χαθεί.

1.3 ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ

Ο μπεντονίτης (εικόνα 5.1) είναι πλαστική άργιλος που προέρχεται από την *in situ* μετατροπή ηφαιστειακής τέφρας.

Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα με κύριο συστατικό το ορυκτό μοντμοριλλονίτη ($\text{AlO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80 %.

Όταν η περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη είναι μικρότερη (60–80 %), το υλικό χαρακτηρίζεται ως μπεντονιτική άργιλος. Ο μπεντονίτης πήρε το όνομά του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Yoming των Η.Π.Α., όπου πρωτοανακαλύφθηκε και άρχισε να εξορύσσεται.



Εικόνα 5.1. Το ορυκτό μπεντονίτης

Η ευρεία χρήση του ακατέργαστου ή κατεργασμένου μπεντονίτη οφείλεται στις παρακάτω χαρακτηριστικές του ιδιότητες:

- μεγάλη προσροφητική ικανότητα,
- υψηλή πλαστικότητα,
- δυνατότητα ιοντοανταλλαγής,
- θιξοτροπία σε ιξώδη αιωρήματα,
- δυνατότητα να δρα σαν συνδετικό υλικό, κ.λ.π.

Τις ιδιότητες του αυτές τις οφείλει κύρια στο βασικό ορυκτολογικό του συστατικό τον μοντμοριλλονίτη όπως και στα άλλα συνυπάρχοντα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών μπαϊντελλίτη (beidellite), νοντρονίτη (nontronite), εκτορίτη (Li-hectorite) και σαπονίτη (saponite).

Ο μοντμοριλλονίτης και τα ορυκτά της ομάδας του χαρακτηρίζονται ως ορυκτά δομής 2:1. Αποτελούνται δηλαδή από δύο φύλλα τετραέδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$ τα οποία εμπεριέχουν μια στρώση κατιόντων Al^{3+} , Mg^{2+} ή Fe^{2+} σε οκταεδρική διάταξη.

Όταν το Si^{4+} του κέντρου των τετραέδρων υποκατασταθεί από ιόντα μικρότερου σθένους π.χ. από Al^{3+} ή όταν το Al^{3+} των οκταέδρων υποκατασταθεί από δισθενή κατιόντα π.χ. Mg^{2+} , Fe^{2+} , τότε δημιουργείται περίσσεια αρνητικών φορτίων τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση άλλων κατιόντων υπό ανταλλάξιμη μορφή προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία (California Earth Minerals Corp., 2003).

Έτσι, ο μοντμοριλλονίτης αποκτά την τάση να προσροφά και να συγκρατεί κατιόντα (κυρίως Na^+ , Ca^{2+}), ανάλογα με την παρουσία τους στο περιβάλλον του.

Ο μοντμοριλλονίτης προσροφά πολλά μόρια νερού τόσο στην επιφάνειά του όσο κυρίως και στο διαστρωματικό του χώρο (interlayer space) λόγω των ασθενών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυστάλλων του. Έτσι, τα μόρια του νερού τα οποία εισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων προκαλούν την απομάκρυνση των κρυστάλλων αυτών μέχρι την πλήρη διασπορά τους σε ιξώδες αιώρημα.

Πίνακας 5.1. Χημικές αναλύσεις μοντμοριλλονίτη.

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	53.98	51.14	51.52	49.90	51.90	59.75
TiO ₂	0.08	-	0.48	-	0.23	-
Al ₂ O ₃	15.97	19.76	17.15	20.23	18.61	24.41
Fe ₂ O ₃	0.95	0.83	5.65	1.23	2.81	3.73
FeO	0.19	-	0.32	0.21	0.95	-
MnO	0.06	-	-	-	0.03	-
MgO	4.47	3.22	2.80	2.20	3.29	3.10
CaO	2.30	1.62	1.72	2.41	3.52	3.36
Na ₂ O	0.13	0.11	0.15	0.25	0.64	-
K ₂ O	0.12	0.04	0.85	0.06	1.59	1.44
H ₂ O ⁺	9.12	7.99	8.55	8.84	6.05	3.93
H ₂ O ⁻	13.06	14.81	11.22	14.58	10.40	-
Total	100.43	99.52	100.41	99.91	100.02	99.82

Όπως φαίνεται από διάφορες χημικές αναλύσεις (πίνακας 5.1), ο μοντμοριλλονίτης εκτός από το Al₂O₃ και το SiO₂, περιέχει Fe₂O₃ και MgO, εξ' αιτίας των υποκαταστάσεων που συμβαίνουν στο πλέγμα του. Περιέχει επίσης και K₂O, Na₂O και CaO, δεδομένου ότι προσροφά τα αντίστοιχα κατιόντα προκειμένου να εξουδετερωθεί η περίσσεια των αρνητικών φορτίων και να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία (Mitchell and Soga, 2005).

Οι φυσικοί μπεντονίτες ανάλογα με το εάν το υπό ανταλλάξιμη μορφή επικρατούν κατιόν στο μοντμοριλλονίτη είναι το Ca²⁺ ή το Na⁺ χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- Τους νατριούχους μπεντονίτες ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες ή «Wyoming type», οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι και το 20-πλάσιο του αρχικού ξηρού όγκου τους. Σε περίσσεια H₂O οι μπεντονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα.
- Τους ασβεστούχους μπεντονίτες (εδώ ανήκουν και οι καλιούχοι μπεντονίτες) ή «μη διογκούμενους μπεντονίτες» ή «μεταμπεντονίτες», οι οποίοι προσροφούν περισσότερο νερό από άλλες αργίλους. Δε διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν γρήγορα στο H₂O.

Πίνακας 5.2. Χημικές αναλύσεις φυσικών μπεντονιτών διαφόρων προελεύσεων

Σε ξηρό δείγμα	Η.Π.Α. Wyoming	Η.Π.Α. Mississippi	Ιταλία Ponze	Γερμανία Mossburg	Μήλος (Κώμια)	Μήλος (Τρογαλάς)
SiO ₂	64.32	64.00	67.42	59.42	67.46	69.68
Al ₂ O ₃	20.74	17.10	15.83	19.08	16.10	17.09
FeO+Fe ₂ O ₃	3.49	4.70	0.88	4.64	3.60	2.16
TiO ₂	0.14	-	-	0.26	0.26	0.20
CaO	0.52	1.50	2.64	2.14	2.62	0.96
MgO	2.30	3.80	1.09	4.72	1.40	2.18
Na ₂ O	2.59	0.20	0.30	0.08	0.72	0.44
H ₂ O	0.39	0.50	0.79	0.36	0.87	0.44
P ₂ O ₄	0.01	-	-	ίχνη	ίχνη	ίχνη
SO ₃	0.35	-	0.01	ίχνη	0.32	0.87
Απώλεια Πύρωσης	5.14	8.00	10.88	9.04	6.40	5.05
Σύνολο	99.99	99.80	99.84	99.74	99.75	100.09

Στον πίνακα 5.2 δίνονται οι χημικές αναλύσεις διαφόρων τύπων μπεντονίτη. Ο πρώτος τύπος, μπεντονίτης «Wyoming» των Η.Π.Α. χαρακτηρίζεται ως νατριούχος μπεντονίτης (Na₂O=2.59 %, CaO=0.52 %) ενώ όλοι οι άλλοι είναι ασβεστούχοι μπεντονίτες (CaO: 0.96-2.64 %, Na₂O: 0.08-0.72 %).

Οι μπεντονίτες των οποίων η περιεκτικότητα σε Ca, κυρίως, αλλά και σε ανταλλάξιμο Mg, είναι υψηλή ενώ αντίθετα η περιεκτικότητά τους σε Na είναι χαμηλή χαρακτηρίζονται ως «μπεντονίτες κατώτερης ποιότητας» (low-grade bentonites).

Η ορυκτολογική σύσταση του μπεντονίτη προσδιορίζεται με πολωτικό μικροσκόπιο, με μεθόδους ακτίνων X, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, με διαφορική θερμική ανάλυση (D.T.A.), με χρωματογραφικές μεθόδους, κ.λ.π..

Ο βαθμός διόγκωσης εκτιμάται βάζοντας 2 g ξηρού και κονιοποιημένου μπεντονίτη σε 100 ml H₂O σε ένα ειδικά βαθμολογημένο σωλήνα και διαβάζοντας τον όγκο μετά τη διόγκωση.

Το χρώμα του μπεντονίτη είναι συνήθως κιτρινοπράσινο ή γκρι κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και οφείλεται στην ύπαρξη τρισθενούς σιδήρου (Fe³⁺) ενώ σε βάθος μεγαλύτερο από δέκα μέτρα το χρώμα γίνεται μπλε ή πράσινο και οφείλεται στο γεγονός ότι στα βαθύτερα στρώματα ο σίδηρος εμφανίζεται ως δισθενής (Fe²⁺). Επειδή η οξειδωση προχωρεί μέσω των ρωγμών του εδάφους είναι δυνατόν να συναντήσουμε και στα βαθύτερα στρώματα μπεντονίτη με κίτρινο ή πράσινο χρώμα.

Η αναλογία των ιοντοανταλλακτικών κατιόντων Na/Ca αυξάνεται από τον μπλε προς τον κίτρινο μπεντονίτη όπως επίσης και η ποιότητά του.

Ο μπεντονίτης συνήθως εξορύσσεται από υπαίθρια λατομεία. Αρκετές φορές εξορύσσεται και με υπόγεια έργα όπως στις Η.Π.Α, στην Αγγλία, κ.λ.π..

Στη συνέχεια, υφίσταται φρύξη στους 80 °C και κονιοποίηση. Ο κονιοποιημένος μπεντονίτης μεταφέρεται σε πλαστικούς σάκους για να αποφευχθεί η απορρόφηση υγρασίας.

Η μεταφορά δια θαλάσσης του ελληνικού μπεντονίτη στον ανατολικό Καναδά, όπου χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του σιδηρομεταλλεύματος σε «pellets» είναι οικονομικά περισσότερο συμφέρουσα από τη μεταφορά του σιδηροδρομικά από το πολύ πιο κοντινό Wyoming των Η.Π.Α.. Γι' αυτό σήμερα οι έρευνες για μπεντονίτη γίνονται κοντά σε λιμάνια σε όλες τις ηπείρους.

1.3.1 Χρήσεις

Ο μπεντονίτης είναι γνωστός από τις αρχές του αιώνα μας. Από το 1930 χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη διύλιση, στη διήθηση, στον καθαρισμό και στον αποχρωματισμό του πετρελαίου.

Κύρια εφαρμογή βρίσκει στις γεωτρήσεις πετρελαίου, ειδικά ο νατριούχος μπεντονίτης, ο οποίος αποτελείται κατά 70-90 % από υλικό με διάμετρο κόκκων μικρότερο των 0.0005 mm (0.5 μm). Αυτό το υλικό δημιουργεί με το νερό σταθερό αιώρημα με υψηλό ιξώδες και μεγάλη θιξοτροπία, εξ αιτίας του ότι σπάνε οι ασθενείς ηλεκτρικοί δεσμοί και δημιουργείται διασπορά. Το αιώρημα αυτό δρα σαν λειαντικό στα γεωτρύπανα και στεγανοποιεί τα τοιχώματα της γεώτρησης.

Στις Η.Π.Α. το 1/3 της κατανάλωσης του νατριούχου μπεντονίτη και το 10% του ασβεστούχου μπεντονίτη χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό. Το είδος του υλικού που χρησιμοποιείται για τον πολφό της γεώτρησης (drilling mud) εξαρτάται από το βάθος, τη γεωγραφική θέση όπως και το είδος του πετρώματος που συναντά η γεώτρηση. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιείται και βαρύτης προκειμένου να

αυξηθεί το ειδικό βάρος του πολφού ενώ σε πολύ βαθιές γεωτρήσεις ή σε γεωτρήσεις γεωθερμίας χρησιμοποιείται ο σηπιόλιθος ($2\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2$) επειδή το ορυκτό αυτό είναι σταθερό σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Επίσης, το ορυκτό μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως και στη γεωργία για την αποκατάσταση των επιβαρυσμένων εδαφών με βαρέα μέταλλα (Cu, Zn, Cr, Cd, Mn, κ.α.). Ο μπεντονίτης παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων λόγω της ιδιότητάς του να παρουσιάζει ενεργή επιφάνεια και πορώδες στο οποίο μπορούν να προσροφηθούν κατιόντα και ανιόντα. Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του μπεντονίτη είναι τα εναλλάξιμα κατιόντα τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα όπως βαρέα μέταλλα με ιοντοεναλλαγή.

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται και σε υδρογεωτρήσεις όπου εκτός από τη στεγανοποίηση συντελεί και στον καθαρισμό των τοιχωμάτων της γεώτρησης λόγω της θιξοτροπίας του.

Ακόμα, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως ως συνδετικό υλικό στη σφαιροποίηση κονιοποιημένου σιδηρομεταλλεύματος (τακονιτικού σιδηρομεταλλεύματος).

Επίσης, στη βιομηχανία χυτηρίων ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σαν συνδετική ύλη για να προσδίδει πλαστικότητα σε άμμους χυτηρίων. Σ' αυτές τις περιπτώσεις πρέπει να πληρεί ορισμένες προδιαγραφές όσον αφορά την αντοχή στη συμπίεση καθώς και τη ρευστότητα και τη διαπερατότητα

(<http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση του μπεντονίτη στην απομάκρυνση των ραδιενεργών αποβλήτων (removal of radioactive waste). Λόγω της πυροσυσσωμάτωσης (sintering) που παρουσιάζει ο μοντμοριλλονίτης κατά την πύρωση στους $900\text{ }^\circ\text{C} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ χάνει την ιοντοανταλλακτική του ικανότητα και έτσι συγκρατεί σταθερά τα ραδιενεργά κατιόντα, τα οποία έχει προσλάβει λόγω ιοντοανταλλαγής σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Επιπλέον, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων. Αυτή η χρήση του μπεντονίτη οφείλεται κυρίως:

1. Στην πλαστική παραμόρφωση την οποία παρουσιάζει με την οποία εμποδίζεται η μετάδοση υπερβολικών πιέσεων στα δοχεία με τα ραδιενεργά απόβλητα.
2. Στην υδατοστεγανότητά του. Η υδατοστεγανότητα του μπεντονίτη περιορίζει την προσβολή των δοχείων που περιέχουν τα ραδιενεργά απόβλητα από το νερό για πάνω από 1000 χρόνια (η τοξικότητα των αποβλήτων ελαττώνεται στο 1 % της αρχικής τους τιμής).
3. Στην ιοντοανταλλακτική του ικανότητα. Λόγω της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας αυξάνεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε οι ραδιενεργές ουσίες να διασχίσουν το στρώμα του μπεντονίτη (από 104 χρόνια σε 106 χρόνια). Έτσι, η τοξικότητα των περιεχομένων αποβλήτων μετά παρέλευση χρονικού διαστήματος 10000 ετών αντιστοιχεί σ' αυτή των φυσικών κοιτασμάτων.

Ο μπεντονίτης επίσης χρησιμοποιείται:

- Στη στεγανοποίηση φραγμάτων με στεγανοποιητικές τσιμεντενέσεις.
- Στην παρασκευή διαυγαστικών και αποχρωστικών γαιών προκειμένου να προσροφά λίπη, έλαια και χρωστικές ουσίες με βάση την ικανότητα του μοντοριλλονίτη να προσροφά οργανικά μόρια μεταξύ των στρωμάτων του.
- Στη χαρτοποιία.
- Στη σταθεροποίηση γαλακτωμάτων στα καλλυντικά και σε προϊόντα οικιακής χρήσης, σε ηλεκτρικά κεραμικά.
- Ως μαλακτικό σε απολυμαντικά.
- Στην κεραμική δε μπορούν να κατασκευαστούν προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε μπεντονίτη λόγω της μεγάλης του πλαστικότητας. Σε ορισμένα ειδικά κεραμικά είναι δυνατόν η περιεκτικότητα σε μπεντονίτη να φτάσει το 5 % προκειμένου να βελτιστοποιηθούν ορισμένες ιδιότητές τους. Ένα ποσοστό μπεντονίτη περίπου 0,5% προστιθέμενος σε βιοκεραμικά βελτιστοποιεί σημαντικά την πλαστικότητά και την αντοχή αυτών. Ακόμα, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα του κεραμικού σε μπεντονίτη αλλοιώνει το χρώμα του δεδομένου ότι ο μπεντονίτης περιέχει σίδηρο, ο οποίος σε υψηλή θερμοκρασία σχηματίζει σκούρα καφέ υαλώματα.
- Ως προσροφητικό για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες και για την προσρόφηση των προσθέτων στα προϊόντα.
- Ως καταλύτης σε χημικές αντιδράσεις.
 - Ως σταθεροποιητικό του αναμορφωμένου εδάφους και ως πηγή αποθήκευσης των θρεπτικών συστατικών και της υγρασίας

Η παγκόσμια παραγωγή του μπεντονίτη το 2003 ήταν 12.000.000 τόνοι. Η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή μπεντονίτη είναι οι Η.Π.Α. με την Ελλάδα να ακολουθεί. Η Ευρώπη έχει το 30,7 % της παγκόσμιας παραγωγής μπεντονίτη με την Ελλάδα να παράγει το 32,5 % της συνολικής παραγωγής στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

1.4 ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ

Ο γκαιτίτης (εικόνα 3.1, 3.2) είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο $\alpha\text{-FeOOH}$ ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Πήρε το όνομα του προς τιμήν του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλόσοφο Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832). Το ορυκτό ανακαλύφθηκε το 1806 σε περιοχές της Γερμανίας (<http://www.mindat.org>).



Εικόνες 3.1, 3.2: Ορυκτό του γκαιτίτη

Έχει λάμψη αδαμαντώδη, μεταλλική, ημιμεταλλική, μεταξώδη ή θαμπή. Το χρώμα του διαφέρει και μπορεί να πάρει πολλές αποχρώσεις του καστανού μέχρι του μαύρου, του ωχροκίτρινου ή του καστανοκίτρινου. Η σκληρότητά του κυμαίνεται από 5 – 5,5 Mohs ενώ

το ειδικό του βάρος από 3,3 - 4,3 g/cm³. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής. Οι κρύσταλλοί του είναι σπάνιοι, πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις. Είναι προϊόν αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών ενώ αποτελεί μέταλλευμα σιδήρου. Συναφή ορυκτά με τον γκαϊτίτη βάση της κατάταξης του Strunz (<http://www.mindat.org>) είναι τα παρακάτω:

4/F.06-10	Diaspore	AlO (OH)
4/F.06-20	Böhmite	AlO (OH)
4/F.06-25	Tsumgallite	GaO (OH)
4/F.06-40	Lepidocrocite	Fe ^{γ-3+} O(OH)
4/F.06-50	Akaganéite	Fe ^{β-3+} O(OH, Cl)
4/F.06-60	Feroxyhyte	Fe ³⁺ O(OH)
4/F.06-70	Manganite	Mn ³⁺ O(OH)
4/F.06-80	Groutite	Mn ³⁺ O(OH)
4/F.06-90	Feitknechtite	Mn ³⁺ O(OH)

Η ύπαρξη γκαϊτίτη στο περιβάλλον είναι περιορισμένη όχι όμως στα εδάφη, όπου το ορυκτό αυτό είναι το πιο κοινό οξείδιο του σιδήρου, αλλά επίσης απαντάται σε αποθέσεις μεταλλευμάτων, σε θαλάσσια ιζήματα και σε βιολογικούς ιστούς. Από τα τέσσερα οξειδία του σιδήρου, ο αιματίτης και κυρίως ο λειμωνίτης βρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από τον γκαϊτίτη και τον μαγνητίτη. Τα ορυκτά αυτά απελευθερώνουν σίδηρο και προσδίδουν στο έδαφος χαρακτηριστικές κοκκινοκίτρινες αποχρώσεις (κοκκινόχωμα).

Ο φυσικός γκαιτίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή ($\alpha\text{-FeOOH}$) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το H_2O . Για τις περισσότερες προσμίξεις δεν έχει γίνει συστηματική έρευνα και δεν είναι γνωστό για τα περισσότερα στοιχεία με ποιο ακριβώς τρόπο συγκρατούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του γκαιτίτη. Το αργίλιο μπορεί να προσροφηθεί σε αρκετά μεγάλο ποσοστό (περισσότερο από 33%) με ισόμορφη αντικατάσταση του καλίου.

Δεν υπάρχουν συγκεκριμένα δεδομένα σε σχέση με την επικινδυνότητα για την υγεία ή πιθανή τοξικότητά του, παρόλα αυτά δείγματα του ορυκτού θα πρέπει πάντα να μεταχειρίζονται ως πιθανώς τοξικά ή επικίνδυνα και να παίρνονται τα κατάλληλα μέτρα.

Μετά από έρευνες έχει βρεθεί ότι στα εδάφη το πλήρως οξειδωμένο σελήνιο αντιδρά κατά προτίμηση με τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου άρα και τον γκαιτίτη. Η προσρόφηση του σεληνίου από τον γκαιτίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς, όταν τα επίπεδα του σεληνίου στο έδαφος είναι υψηλά, συχνά συσσωρεύεται στα φυτά με αποτέλεσμα να δρα τοξικά στα ζώα που θα τα καταναλώσουν.

Στον ελλαδικό χώρο γκαιτίτης έχει βρεθεί σε ασβεστόλιθους στην Κρήτη. Τα πετρώματα της περιοχής αυτής περιέχουν ασβεστίτη σε ποσοστό που κυμαίνεται από 80% έως 84% ενώ σε μικρότερες αναλογίες περιέχονται ιλλίτης, χαλαζίας, αλβίτης και γκαιτίτης.

Ο γκαιτίτης αποτελεί ένα παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την παρασκευή μεταλλικού ψευδαργύρου. Εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων (Zn, Pb, Ni, Cd, Cu, κ.λ.π.) και της μεγάλης ποσότητας που παράγεται ετησίως, η διάθεση του γκαιτίτη αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που ανεγείρει κοινωνικές και οικονομικές δυσκολίες για τις βιομηχανίες παρασκευής ψευδαργύρου. Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την ανακύκλωση του γκαιτίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά κατάλοιπα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας.

1.5 Ισόθερμες και Μοντέλα Προσρόφησης

Η προσρόφηση ιόντων σε ανόργανα κolloειδή (φυσικά ή όχι) επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Πιο σημαντικοί θεωρούνται η συγκέντρωση του προσροφημένου ιόντος, το pH

του διαλύματος, η ιοντική ισχύς του διαλύματος, η θερμοκρασία, η φύση του προσροφημένου ιόντος και του ηλεκτρολύτη.

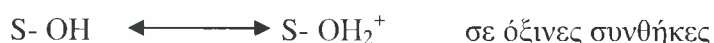
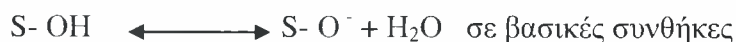
A. Συγκέντρωση προσροφημένου ιόντος

Γενικά αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος, την προσρόφηση του οποίου μελετάμε, στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης του. Η αύξηση όμως αυτή, δεν ακολουθεί τον ίδιο ρυθμό σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιούνται.

B. pH του διαλύματος

Το pH του διαλύματος είναι ένας από τους πλέον σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν και ρυθμίζουν την προσρόφηση. Τα στερεά που χρησιμοποιούνται στις μελέτες προσρόφησης φέρουν στις επιφάνειες τους εκτός από το μόνιμο αρνητικό φορτίο λόγω δομής, και φορτία το είδος των οποίων εξαρτάται από το pH του διαλύματος.

Έτσι αν μια επιφάνεια μπορούσε να παρασταθεί ως S- OH τότε αυτή θα έφερε φορτίο ανάλογα με το pH (pH- depended charge).



Με βάση λοιπόν τις δύο παραπάνω αντιδράσεις είναι προφανές το συμπέρασμα ότι το κατά πόσο ένα κατιόν ή ανιόν είναι δυνατόν να προσροφηθεί από μια επιφάνεια εξαρτάται και από το pH του διαλύματος. Βέβαια για τις επιφάνειες αυτές η έννοια βασικές ή όξινες συνθήκες δε σχετίζεται άμεσα με τη διάκριση $\text{pH} > 7$ ή $\text{pH} < 7$, αντίστοιχα. Η διάκριση σε αυτή την περίπτωση γίνεται με βάση το σημείο μηδενικού φορτίου, την τιμή δηλαδή του pH του διαλύματος στην οποία το συνολικό φορτίο της επιφάνειας είναι μηδενικό. Έτσι για pH μεγαλύτερο από το σημείο μηδενικού φορτίου οι συνθήκες θεωρούνται βασικές, ενώ για μικρότερο pH θεωρούνται όξινες.

Γενικά η προσρόφηση ενός κατιόντος αυξάνεται όσο αυξάνει η τιμή του pH του διαλύματος, ενώ ενός ανιόντος όσο το pH ελαττώνεται.

Γ. Ιοντική ισχύς του διαλύματος

Η συγκέντρωση και η φύση του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στη μελέτη της προσρόφησης επηρεάζουν το φαινόμενο κυρίως όσον αφορά τη συγκέντρωση του ιόντος που προσροφάται.

Ο ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται στα πειράματα προσρόφησης με σκοπό να εξασφαλισθεί ότι σε όλη τη σειρά των δειγμάτων θα έχουμε την ίδια ιοντική ισχύ. Πολλές φορές ο ηλεκτρολύτης συμμετέχει ανταγωνιστικά στη διαδικασία της προσρόφησης. Για παράδειγμα σε πειράματα προσρόφησης Cu από ζεόλιθο παρουσία KCl ως ηλεκτρολύτη, διαπιστώθηκε ότι συγχρόνως με τη δέσμευση του Cu, λαμβάνει χώρα και δέσμευση K και μάλιστα σε ποσοστό 12,4% όταν ο ηλεκτρολύτης έχει συγκέντρωση 0.1N.

Αύξηση όμως της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, στα πραγματικά συστήματα, προκαλεί ελάττωση στην προσρόφηση του ιόντος που μελετάμε. Αυτό συμβαίνει γιατί η αύξηση της ιοντικής ισχύος έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα και μάλιστα ιόντων του ηλεκτρολύτη. Στο μεγαλύτερο ποσοστό των περιπτώσεων προσρόφησης που έχουν μελετηθεί, δεν μπορούμε να αποκλείσουμε την ύπαρξη ανταγωνιστικής προσρόφησης των ιόντων του ηλεκτρολύτη πάνω στην επιφάνεια. Καθώς λοιπόν η παρουσία των ιόντων του ηλεκτρολύτη γίνεται εντονότερη (με την αύξηση της ιοντικής ισχύος) αυτά ανταγωνίζονται και επικρατούν έναντι των ιόντων που μελετάμε τα οποία συνήθως βρίσκονται σε πολύ μικρή συγκέντρωση στο διάλυμα.

Εκτός από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κατέχει και το είδος του κατιόντος ή ανιόντος που φέρει ο ηλεκτρολύτης, καθώς και η ικανότητα αυτών να προσροφώνται στην εξεταζόμενη επιφάνεια.

Δ. Φάση του προσροφημένου ιόντος

Η έκταση της δέσμευσης ενός ιόντος από μία επιφάνεια εξαρτάται από τη σταθερά σύνδεσης του ιόντος με την επιφάνεια. Όλα τα ιόντα δεν προσροφώνται και δεν συγκρατούνται από μια επιφάνεια με τον ίδιο τρόπο. Έτσι τα PO_4^{-3} προσροφώνται σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση και πιο ισχυρά από τα SO_4^{-2} αλλά και από τα αλογόνα. Από τα αλογόνα, το ιώδιο λόγω του μεγάλου μεγέθους του προσροφάται πιο δύσκολα από τα άλλα.

Για τα μέταλλα η έκταση δέσμευσης τους σε κάποιο προσροφητή εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες των μετάλλων όσο και από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του προσροφητή.

Ισόθερμες προσρόφησης

Μετά την αρχική επαφή του στερεού προσροφητικού και της προ προσρόφηση ουσίας και με την πάροδο του χρόνου επέρχεται ισορροπία μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας και της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί από το στερεό. Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται με τον όρο προσροφητική ισορροπία, όρος που δηλώνει την δυναμική ισορροπία μεταξύ προσροφημένης και μη προσροφημένης ουσίας που υφίσταται μεταξύ των δύο φάσεων.

Η ισορροπία αυτή γενικά παριστάνεται με το σχήμα:

(Προσροφημένη ουσία) K_d / K_a (Μη προσροφημένη ουσία)

όπου K_a και K_d οι σταθερές προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα.

Στη συνέχεια εξετάζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της προσρόφησης. Οι πιο γνωστές από αυτές είναι οι εξισώσεις Langmuir, Freundlich και Temkin.

Εξίσωση Langmuir

Αν ένα αέριο Α προσροφάται πάνω σε μια επιφάνεια S σύμφωνα με τη σχέση:

$$A + S \xrightleftharpoons[K_d]{K_a} A \dots S$$

τότε ισχύει $R_a = k_a P (1 - \theta)$ και $R_d = k_d \theta$

όπου P είναι η πίεση του αερίου, $1 - \theta$ το ακάλυπτο κλάσμα της επιφάνειας, θ το κλάσμα της επιφάνειας που έχει καλυφθεί με το προσροφούμενο υλικό σε μονομοριακό στρώμα, R_a η ταχύτητα προσρόφησης του υλικού Α πάνω στην επιφάνεια S και R_d η ταχύτητα εκρόφησης του:

Από την εξίσωση Arrhenius έχουμε: $k_a = A_a e^{-E_a/RT}$

$$k_d = A_d e^{-E_d/RT}$$

Στην κατάσταση ισορροπίας όπου οι ταχύτητες των δύο αντίθετων φαινομένων, της προσρόφησης και της εκρόφησης είναι ίσες ισχύει:

$$R_a = R_d \Rightarrow k_a P(1 - \theta) = k_d \theta \Rightarrow A_a e^{-E_a/RT} (1 - \theta) = A_d e^{-E_d/RT} \theta \Rightarrow$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a e^{-E_a/RT}}{A_d e^{-E_d/RT}} \Leftrightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a}{A_d} e^{(E_d - E_a)/RT} \Rightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a}{A_d} e^{-\Delta H_a/RT}$$

Όπου ΔH_a είναι η θερμότητα προσρόφησης.

Η θεωρία Langmuir στη συνέχεια κάνοντας την παραδοχή ότι $\Delta H_a =$ σταθερά καταλήγει στην σχέση μ όπου K σταθερά.

$$\text{Προκύπτει λοιπόν ότι } \frac{\theta}{1 - \theta} = KP$$

Έστω ότι V ο όγκος του αερίου που έχει προσροφηθεί σε πίεση P στην ισορροπία ανά μονάδα μάζας στερεού και V_m ο όγκος του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας στερεού στην ίδια πίεση P , ώστε να καλυφθεί πλήρως το μονομοριακό στρώμα (η μέγιστη προσρόφηση), τότε:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{V/V_m}{1 - V/V_m} = KP \Rightarrow V = \frac{V_m KP}{1 + KP} \Rightarrow \frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{KV_m}$$

Ο αριστερός όρος της παραπάνω εξίσωσης εκφράζει το ποσοστό επιφανείας που μπορεί να καλυφθεί από προσροφημένο υλικό. Η γραφική παράσταση του όρου P/V σε συνάρτηση με την P θα πρέπει να δώσει ευθεία γραμμή με κλίση $1/V_m$ και τομή με τον άξονα P/V ίση με $1/KV_m$.

Σε χαμηλές πιέσεις όπου το P τείνει στο μηδέν η Langmuir παίρνει τη μορφή $V = V_m KP$. Αυτή η εξίσωση είναι γνωστή ως ισόθερμος Henry.

Σε υψηλές πιέσεις, η επιφάνεια του στερεού τείνει να καλυφθεί πλήρως από το μονομοριακό στρώμα και τότε $V = V_m$.

Η μορφή της ισόθερμης σε ενδιάμεσες από τις οριακές τιμές πίεσης, εξαρτάται από την τιμή της σταθεράς K και συνεπώς από την θερμοκρασία. Όπως αναφέρθηκε η θεωρία Langmuir προϋποθέτει σταθερή θερμότητα προσρόφησης. Η προϋπόθεση αυτή σήμερα

θεωρείται λανθασμένη. Πάντως για αρκετά συστήματα αερίου- στερεού αλλά και υγρού- στερεού, η Langmuir δίνει πολύ καλά αποτελέσματα.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εξίσωση Langmuir (Metcalf & Eddy, 1991):

- Ισχύει με την προϋπόθεση ότι σχηματίζεται μονομοριακό στρώμα προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια.
- Ισχύει με την προϋπόθεση ότι η θερμότητα προσρόφησης ΔH_a διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου και είναι ανεξάρτητη από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από προσροφημένη ουσία.
- Δεν λαμβάνει υπόψη τυχόν μετατροπές της προσροφημένης ουσίας, συνέπεια αντιδράσεων, πάνω στην επιφάνεια.
- Η προσρόφηση περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές της επιφάνειας (εντοπισμένη προσρόφηση).

Μορφές ισόθερμης Langmuir που περιγράφει την προσρόφηση υγρού από στερεό υπόστρωμα.

Η εξίσωση Langmuir προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης υγρού από στερεό παίρνει τη μορφή:

$$\frac{x}{m} = \frac{(x/m)_{\max} KC}{1 + KC} \Leftrightarrow X = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC}$$

όπου x/m η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας στερεού δείγματος η οποία στη συνέχεια παριστάνεται ως X , C η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας (Sawyer, McCarty & Parkin, 1994). Η εξίσωση Langmuir με αυτή την μορφή έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης. Έχει επίσης γίνει αντικείμενο κριτικής για την ορθότητα χρησιμοποίησή της στα συστήματα υγρού- στερεού όσον αφορά τουλάχιστον την περίπτωση που το στερεό είναι εδαφικό δείγμα ή ένα ορυκτό.

Κάνοντας μετατροπές στην παραπάνω εξίσωση, προκύπτει:

$$X = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC} \Leftrightarrow X + XKC = X_{\max} KC \Leftrightarrow \frac{C}{X} = \frac{1 + KC}{X_{\max} K} \Leftrightarrow \frac{C}{X} = \frac{1}{X_{\max} K} + \frac{C}{X_{\max}}$$

Η παραπάνω εξίσωση στις περισσότερες περιπτώσεις δεν δίνει ευθεία όπως αναμένεται και αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι η θεωρία αναπτύχθηκε για να περιγράψει την προσρόφηση αερίων από στερεά. Στην προσρόφηση αερίου από στερεό, τα μόρια του αερίου προσροφούνται σε ενεργές θέσεις του στερεού(πόρους). Αντίθετα στην προσρόφηση υγρού από στερεό, η προσρόφηση σωματιδίων(μορίων ή ατόμων) συνεπάγεται την αντικατάσταση ενός άλλου σωματιδίου που βρίσκεται στην επιφάνεια του στερεού και το οποίο περνά στο διάλυμα. Πρόβλημα στην χρησιμοποίηση της Langmuir παρατηρείται στον υπολογισμό της μέγιστης ποσότητας που μπορεί να προσροφηθεί από το υπόστρωμα. Η μέγιστη αυτή ποσότητα που υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης C/X σε συνάρτηση με το C , δεν συμπίπτει (σε πολλές περιπτώσεις) με την πειραματικά προσδιοριζόμενη. Για το λόγο αυτό η X_{\max} υπολογίζεται συνήθως από την γραφική παράσταση $X = f(C)$ –ισόθερμη συστήματος (Metcalf & Eddy, 1991).

Εξίσωση Freundlich

Η εξίσωση Freundlich ορίστηκε αρχικά ως εμπειρική σχέση, κατόπιν όμως ερμηνεύτηκε θεωρητικά, με τη χρήση ενός μοντέλου προσρόφησης στο οποίο η θερμότητα προσρόφησης μεταβάλλεται εκθετικά με το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας- υποστρώματος. Η εξίσωση Freundlich σε αντίθεση με την Langmuir, δεν θεωρεί ύπαρξη ανώτατου ορίου προσρόφησης (X_{\max}).

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή:

$$\theta = AP^{\beta} \text{ ή } V = AP^{\beta} \quad \text{όπου } A \text{ σταθερά και το } \beta \text{ δίνεται από τη σχέση:}$$

$$\beta = \frac{RT}{\Delta H_{\alpha}^0}$$

Η εξίσωση Freundlich δέχεται ότι η ΔH_{α} μεταβάλλεται και μάλιστα ελαττώνεται με την προσρόφηση, δηλαδή με την κάλυψη της επιφάνειας λόγω προσρόφησης, άρα εξαρτάται από το θ σύμφωνα με τη σχέση : - $\Delta H_{\alpha} = \Delta H_{\alpha}^0 \ln \theta$ όπου ΔH_{α}^0 η αρχική θερμότητα προσρόφησης όταν το θ τείνει στο μηδέν.

$$\text{Έτσι: } \beta = \frac{RT}{\Delta H_a / \ln \theta} \quad \text{όπου } \ln \theta < 0, \text{ διότι } \theta < 1.$$

Η εξίσωση Freundlich προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης υγρού από στερεό υπόστρωμα τροποποιείται ως εξής:

$$\frac{x}{m} = AC^\beta \Leftrightarrow X = AC^\beta \Leftrightarrow \log X = \log A + \beta \log C \quad \text{με } 0 < \beta < 1.$$

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην λογαριθμοποιημένη μορφή της παραπάνω εξίσωση δίνει ευθείες με κλίση β και τομή με τον άξονα $\log X$ ίση με $\log A$. Η εξίσωση Freundlich έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή διαφόρων συστημάτων, με επιτυχία.

Εξίσωση Temkin

Η ισόθερμος αυτή είναι μια παραλλαγή της ισόθερμης Langmuir και δέχεται ότι $\Delta H_a = f(\theta)$, και έχει για την προσρόφηση υγρού από στερεό, τη μορφή:

$$X = a + b \ln C$$

όπου $a = RTX_{\max} \ln(A/B)$, $b = RTX_{\max} / B$, όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία, $A = e^{a/b}$ και B σταθερές. Οι σταθερές A και B ενέχουν όρους που καθορίζουν το σύστημα, δηλαδή την ΔH_a καθώς και τις σταθερές Arrhenius A_d και A_a (Ιωάννου).

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Υλικά Προσρόφησης

2.1.1 Ζεόλιθος

Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αγοράσθηκε έτοιμος από την εταιρεία Argilometalic Lot και προήλθε από το ορυκτό κλινοπτινόλιθο. Είχε χρώμα γκρί- γαλάζιο και ήταν σε μορφή πούδρας.

2.1.2 Μπετονίτης

Ο μπετονίτης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αγοράσθηκε έτοιμος από την εταιρεία Argilometalic Lot.

2.1.3 Γκαιίτης

Παρασκευή γκαιίτη από συστήματα Fe^{3+}

Για την παρασκευή του γκαιίτη χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω μέθοδος. Αρχικά παρασκευάστηκαν τα παρακάτω διαλύματα:

- A) 1M νιτρικού σιδήρου το οποίο παρασκευάζεται διαλύοντας ένυδρο νιτρικό σίδηρο σε δισαπεσταγμένο νερό.

- B) 5M ΚΟΗ

Από το διάλυμα Α λαμβάνονται 50ml και τοποθετούνται σε φιάλη από πολυαιθυλένιο χωρητικότητας ενός λίτρου και εν συνεχεία προστίθενται γρήγορα 90ml από το διάλυμα Β. Αμέσως εμφανίζεται κεραμέρυθρο ίζημα. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπασταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση του ενός λίτρου και αφήνεται στους 70°C για εξήντα ώρες. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου το καστανέρυθρο ίζημα του σιδηρο-υδρίτη μετατρέπεται σε ένα συμπαγές ωχροκίτρινο ίζημα οξειδίου του σιδήρου.

Στη συνέχεια το ίζημα αυτό διηθείται και στη συνέχεια ξεπλένεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρις ότου το νερό που διηθείται να είναι εντελώς καθαρό. Το στερεό

που προκύπτει από τη διήθηση αφήνεται να στεγνώσει και στη συνέχεια ομογενοποιείται με την χρήση γουδιού. Το τελικό προϊόν είναι ένα ωχροκίτρινο λεπτόκοκκο υλικό.

2.1.4 Σύστημα Z-GY

Για την παρασκευή του συστήματος Z-GY αρχικά προστίθεται σε φιάλη ενός λίτρου 50ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ και 90ml KOH και συμπληρώνουμε με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι συμπλήρωσης ενός λίτρου. Το μείγμα αφήνεται στους 70°C για 92 ώρες. Στη συνέχεια αφαιρούνται 100ml από την φιάλη και προστίθενται 20gr ζεόλιθου. Το μείγμα αφήνεται για άλλες 100 ώρες στην ίδια θερμοκρασία και στη συνέχεια διηθείται. Το διήθημα ξεπλένεται καλά για δύο μέρες και στη συνέχεια αφήνεται στο πυριαντήριο για άλλες δύο μέρες στους 40°C. Το διήθημα που προκύπτει είναι χρώματος κίτρινου.

2.1.5 Σύστημα Z-GR

Για την παρασκευή του συστήματος Z-GR αρχικά ζυγίστηκαν 20gr ζεόλιθου τα οποία τοποθετήθηκαν σε φιάλη 1 λίτρου μαζί με 50ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1M και 80ml KOH 5M. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση όγκου ενός λίτρου. Το σύστημα αφήνεται στους 70°C για 310 ώρες. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρονικού διαστήματος το διάλυμα διηθείται και καθαρίζεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού. Τέλος το διήθημα αφήνεται να στεγνώσει για τρεις ημέρες στους 40°C και στη συνέχεια παραλαμβάνεται το στερεό σύστημα. Το σύστημα I έχει χρώμα καστανέρυθρο

2.2 Πειράματα Εργαστηρίου

2.2.1 Πειράματα προσρόφησης φωσφορικών ιόντων από εδαφοβελτιωτικά

Αρχικά για την μελέτη της προσρόφησης φωσφορικών ιόντων από τα διάφορα βελτιωτικά παρασκευάστησαν τα κάτωθι διαλύματα

Διαλύμα **A** 1000 mg P L^{-1} : Για την παρασκευή του διαλύματος **A** μεταφέρθηκαν **4,258 g** $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου και η φιάλη συμπληρώθηκε μέχρι την χαραγή με αποσταγμένο νερό .

Διαλύμα **B** 100 mg L^{-1} : Από το διάλυμα **A** μεταφέρθηκαν **50ml** σε ογκομετρική φιάλη φιάλη των **500 ml** και η φιάλη συμπληρώθηκε μέχρι την χαραγή με αποσταγμένο νερό .

. Από το διάλυμα **B** παίρνουμε 5ml για την παρασκευή του διαλύματος **1ppm**, 25ml για την παρασκευή διαλύματος **5ppm** και 250ml για τη παρασκευή διαλύματος **50ppm** τα οποία μεταφέρονται σε φιάλη των 500ml. Για την παρασκευή των υπολοίπων διαλυμάτων συγκέντρωσης **100, 150, 200** και **300 ppm** χρησιμοποιήθηκε το αρχικό διάλυμα **A** των 1000 mg L^{-1} . Σε όλες τις ογκομετρικές φιάλες προστέθηκε νερό μέχρι την χαραγή.

Για την μελέτη της προσρόφησης των φωσφορικών από τα διάφορα βελτιωτικά χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά φιαλίδια των 100 ml σε κάθε ένα από αυτά προστέθηκαν 0,2g g κάθε βελτιωτικό (ζεόλιθου, μπετονίτη, γκαιτίτη και τα συστήματα, Z-GR και Z-GY αντίστοιχα.) Στην συνέχεια προστέθηκαν 40ml από διαλύματα συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου 1, 5, 50, 100, 150, 200 και 300 ppm .

Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε μηχανικό ηλεκτροκινητήρα για 24 ώρες και σε θερμοκρασίες 25, 40 και 60 °C ± 1 . Μετά το πέρας της ανακίνησης τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 στροφές/λεπτό για 10 λεπτά και στην συνέχεια διηθήθηκαν. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε τρεις επαναλήψεις.

Μέτρηση του διαθέσιμου φωσφόρου- Μέθοδος Olsen

Για την ανάπτυξη χρώματος

Το μολυβδαινικό-φωσφορικό σύμπλοκο δημιουργείται πάνω σε μήτρα θειικού οξέος και ανάγεται με ασκορβικό οξύ. Σε φασματοφωτόμετρο μετράται η απορρόφηση, σε μήκος κύματος 880 nm. Το χρώμα είναι σταθερό από 10 min έως 24h μετά από τη δημιουργία του.

1. 5N H₂SO₄: 141 mL π. H₂SO₄ 96% προστίθενται σε 800 mL απεσταγμένου νερού και το διάλυμα μετά από ψύξη, συμπληρώνεται μέχρις όγκου 1000 mL.
2. Αντιδραστήριο A: 12g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O διαλύονται σε 250 mL απεσταγμένο νερό (θέρμανση) και 0,2908g KSbOC₄H₄O₆ σε 100 mL απεσταγμένο νερό. Τα παραπάνω διαλύματα μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 2000 mL που περιέχει 1000 mL διαλύματος H₂SO₄ 5N, αναμιγνύονται καλά και προστίθεται νερό μέχρις όγκου 2000 mL. Το διάλυμα διατηρείται σε σκοτεινό και ψυχρό μέρος.
3. Αντιδραστήριο B: 0,528g ασκορβικό οξύ (L(+)-Ascorbic acid) διαλύονται σε 100 mL από το αντιδραστήριο A (διατηρείται μόνο 24h).
4. Δείκτης p-νιτροφαινόλη: Σε 100 mL αποσταγμένο νερό διαλύονται 0,25g p-νιτροφαινόλη.

Για την πρότυπη καμπύλη

1. Stock διάλυμα P (1 mg P/ ml): Ζυγίζονται 1,099g KH₂PO₄ (105 °C, 1h), διαλύονται σε 250 ml απεσταγμένο νερό και στη συνέχεια προστίθενται 2 ml πυκνό H₂SO₄.
2. Πρότυπο διάλυμα I (100μg P/ml): Παρασκευάζεται με αραιώση 10ml από το Stock διάλυμα (1 mg P/ ml) μέχρις όγκου 100 ml.
3. Πρότυπο διάλυμα II (1 mg P/ ml): Παρασκευάζεται με αραιώση 10 ml από το πρότυπο διάλυμα I (100μg P/ml) μέχρις όγκου 1000 ml.

Ανάπτυξη χρώματος-Πρότυπη καμπύλη

1. Λαμβάνεται δείγμα 10 mL από το τυφλό διάλυμα στο οποίο προστίθενται 5 σταγόνες από το διάλυμα 0,25% p-νιτροφαινόλη. Προσδιορίζεται το pH και στη συνέχεια ρυθμίζεται στην τιμή 5 (όπου συμβαίνει αποχρωματισμός) με την προσθήκη 5N H₂SO₄.

2. Σε 6 ογκομετρικές φιάλες των 50 mL τοποθετούνται 10 mL από το τυφλό διάλυμα και η ίδια ποσότητα 5N H₂SO₄, όπως παραπάνω. Επίσης, σε κάθε φιάλη τοποθετούνται αντίστοιχα 0, 5, 10, 15, 20 και 30 mL από το Πρότυπο διάλυμα Π (1μg/ mL). Έτσι, δημιουργήθηκαν πρότυπα διαλύματα που έχουν συγκέντρωση 0 ppm, 0,1 ppm, 0,2 ppm, 0,3 ppm, 0,4 ppm και 0,6 ppm P, αντίστοιχα.

3. Σε κάθε φιάλη προστίθενται 8 mL από το αντιδραστήριο Β και απεσταγμένο νερό μέχρι όγκου 50 mL. Το διάλυμα πωματίζεται και ανακινείται.

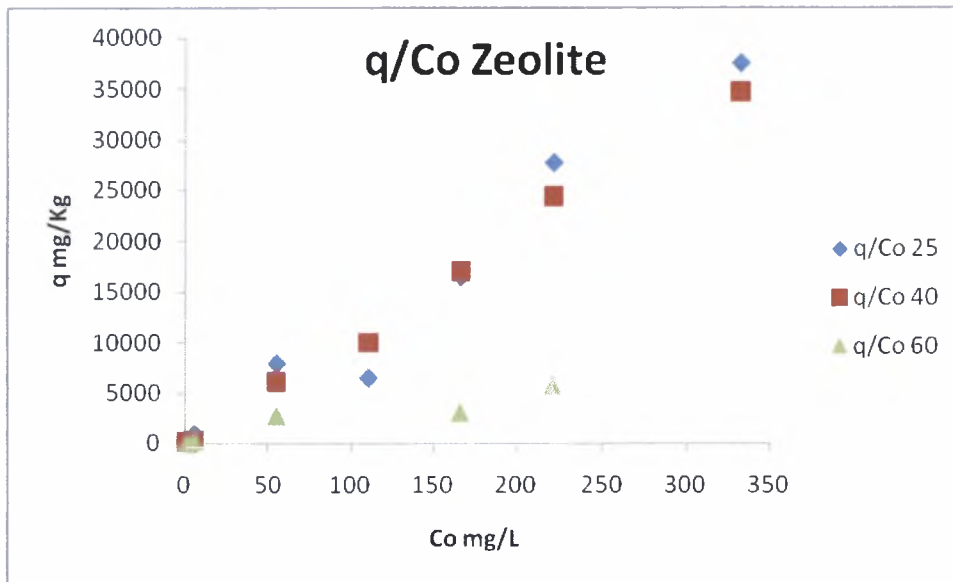
4. Μετά από 1 h μετράται η απορρόφηση στα 880nm, με κυψελίδα 1cm. Πρώτα μετράται η απορρόφηση των 6 πρότυπων διαλυμάτων για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης: το όργανο μηδενίζεται με το τυφλό πρότυπο (0 mL πρότυπου διαλύματος P) και στη συνέχεια μετρούνται τα υπόλοιπα 5 με τη σειρά περιεκτικότητας σε πρότυπο διάλυμα P. Στη συνέχεια ακολουθεί η μέτρηση της απορρόφησης των φυτικών εκχυλισμάτων.

5. Κατασκευάζεται η πρότυπη καμπύλη με την περιεκτικότητα σε P των 6 πρότυπων διαλυμάτων στον άξονα των X και την αντίστοιχη απορρόφηση στον άξονα των Ψ. Με βάση την εξίσωση που προκύπτει οι τιμές της απορρόφησης του κάθε διηθήματος μετατρέπεται στην αντίστοιχη συγκέντρωση P.

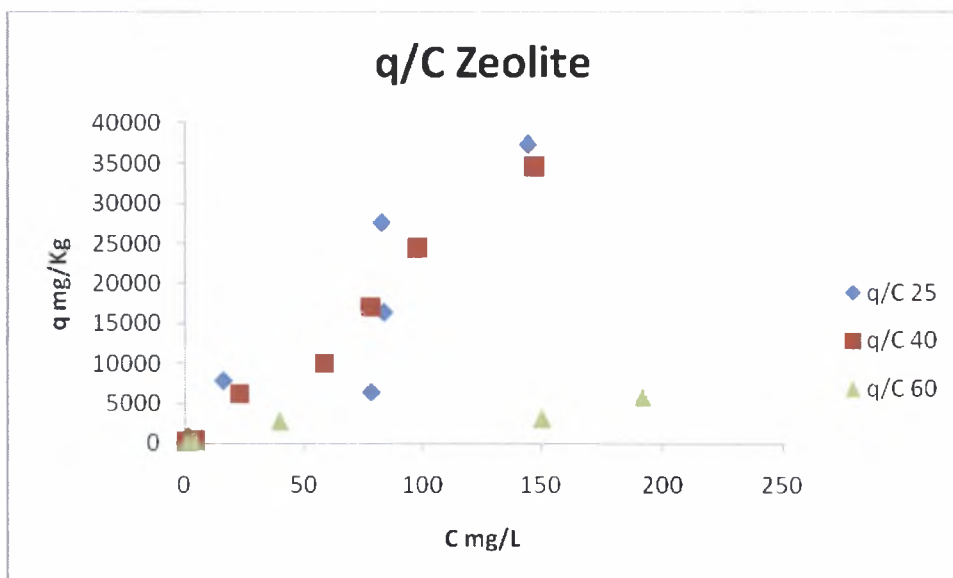
Το ποσό των φωσφορικών από κάθε υλικό υπολογίστηκε από τη διαφορά της αρχικής συγκέντρωσης των φωσφορικών στο διάλυμα και της συγκέντρωσης αυτού στην κατάσταση ισορροπίας.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

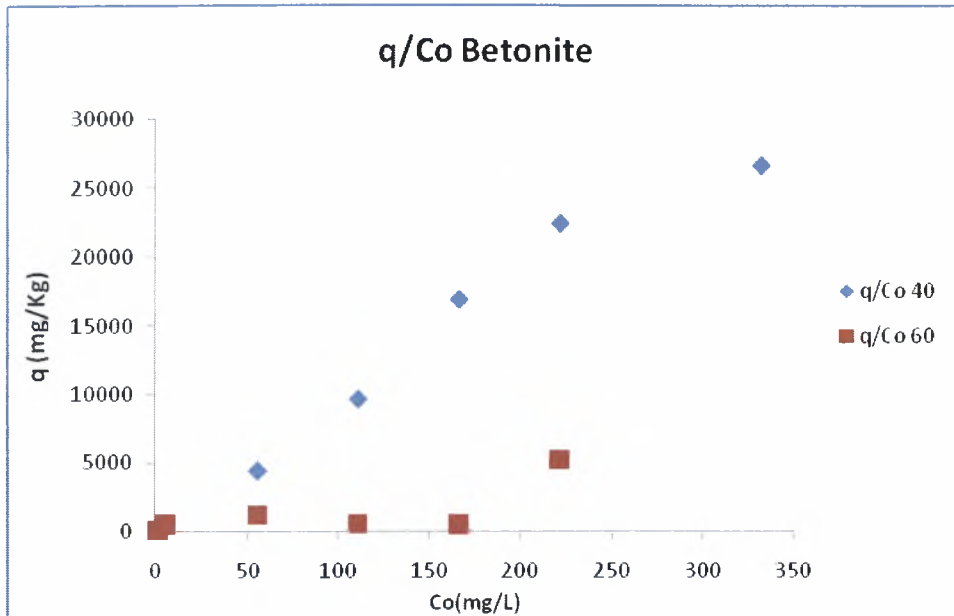
3.1 Αποτελέσματα προσρόφησης φωσφορικών ιόντων



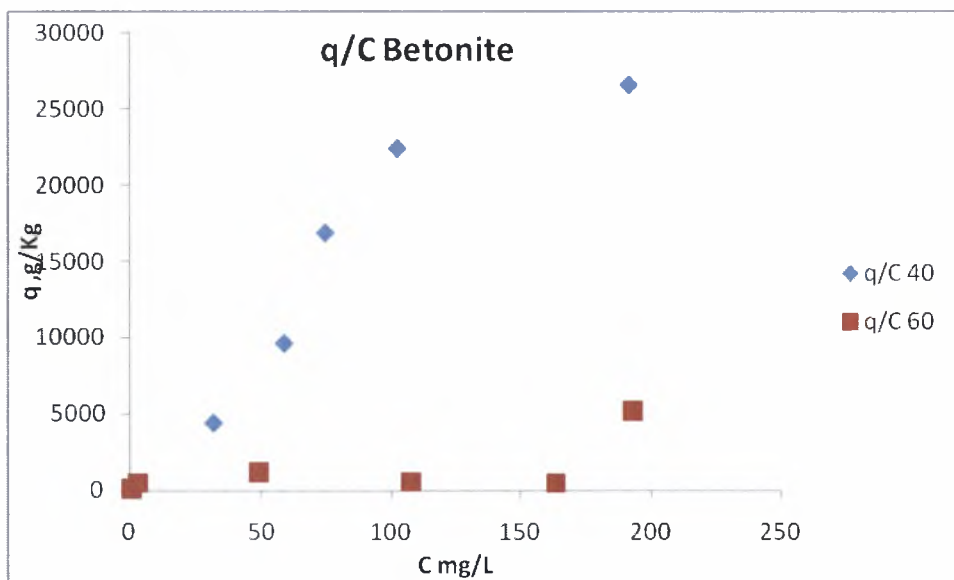
Διάγραμμα 1. Η προσρόφηση των φωσφορικών (mg/kg) από τον ζεόλιθο σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών (mg/l) στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C.



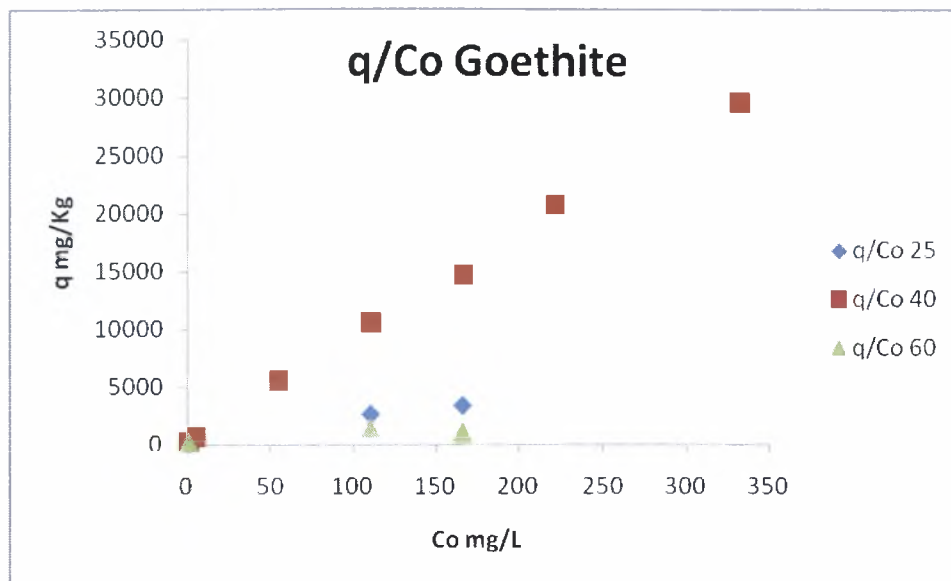
Διάγραμμα 2. Η προσρόφηση των φωσφορικών (mg/kg) από τον ζεόλιθο σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των φωσφορικών (mg/l) στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C



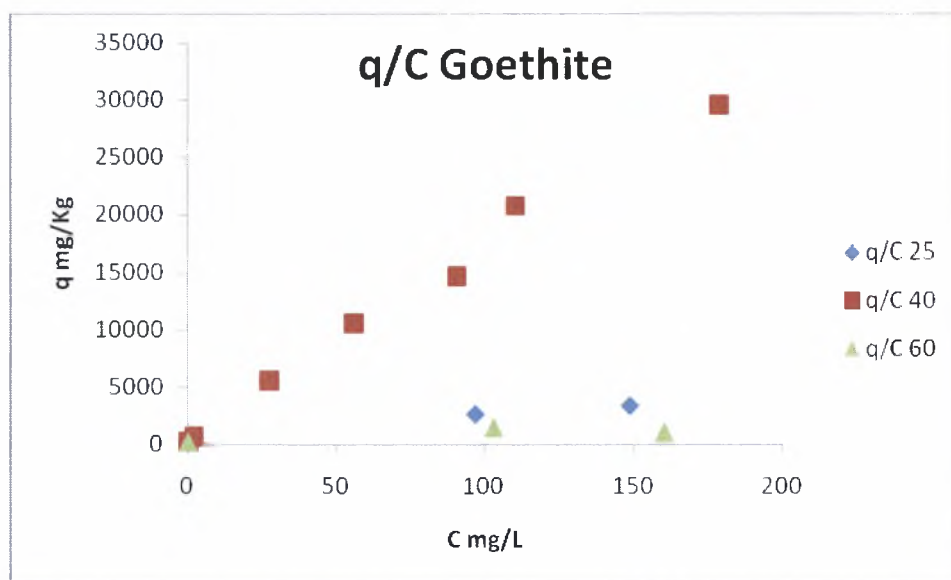
Διάγραμμα 3. Η προσρόφηση των φωσφορικών (mg/kg) από τον μπετονίτη σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών (mg/l) στις θερμοκρασίες 40 °C και 60°C.



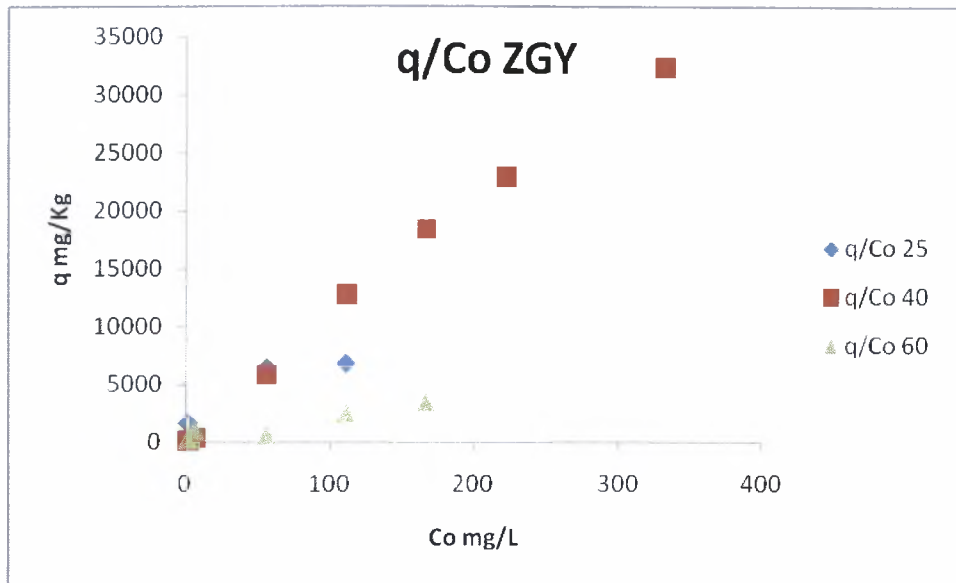
Διάγραμμα 4. Η προσρόφηση των φωσφορικών (mg/kg) από τον μπετονίτη σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των φωσφορικών (mg/l) στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 40 °C και 60°C.



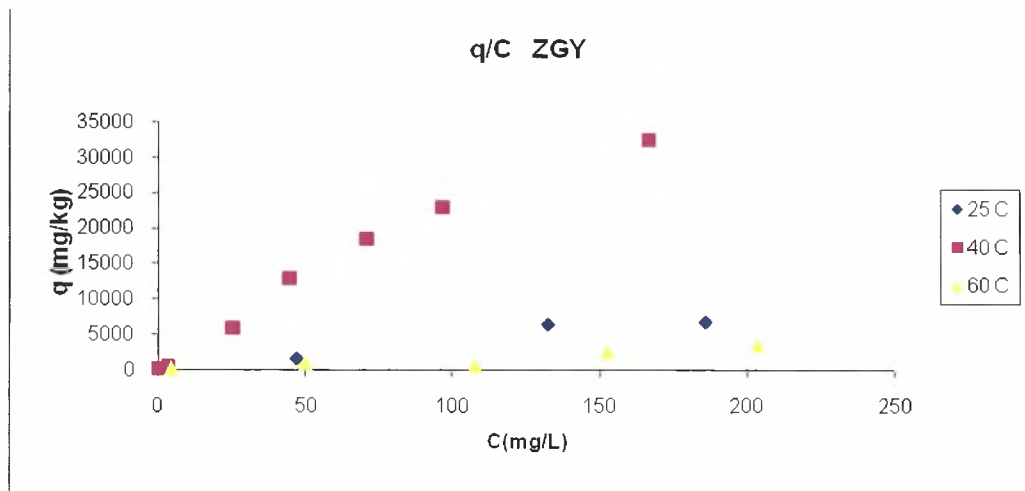
Διάγραμμα 5. Η προσρόφηση των φωσφορικών (mg/kg) από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών (mg/l) στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C.



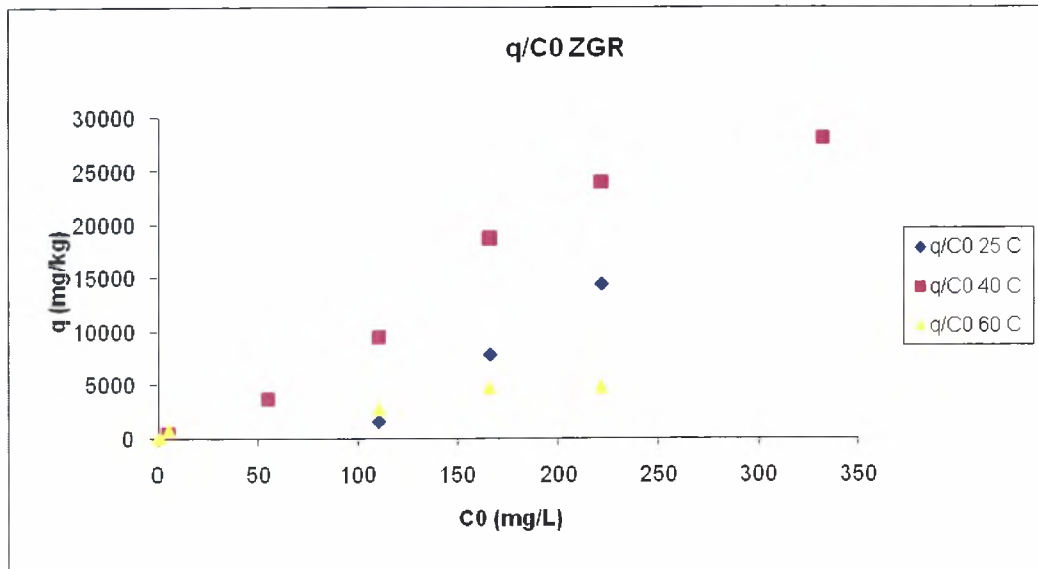
Διάγραμμα 6. Η προσρόφηση των φωσφορικών (mg/kg) από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των φωσφορικών (mg/l) στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C.



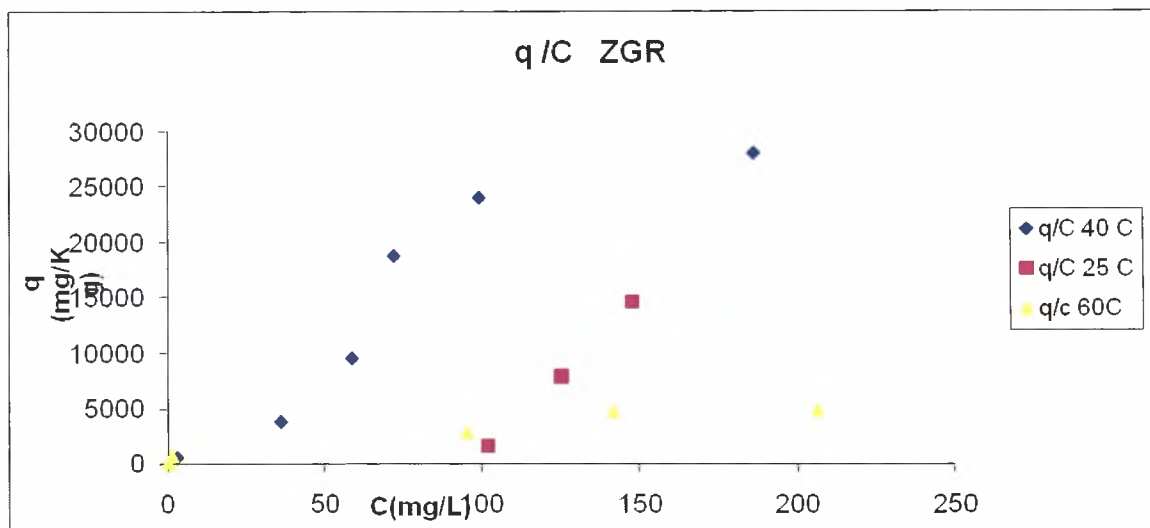
Διάγραμμα 7. Η προσρόφηση των φωσφορικών (mg/kg) από το σύστημα Z-GY σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών (mg/l) στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C.



Διάγραμμα 8. Η προσρόφηση των φωσφορικών (mg/kg) από το σύστημα Z-GY σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των φωσφορικών (mg/l) στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C.



Διάγραμμα 9. Η προσρόφηση των φωσφορικών (mg/kg) από το σύστημα Z-GR σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών (mg/l) στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60°C.



Διάγραμμα 10. Η προσρόφηση των φωσφορικών (mg/kg) από το σύστημα Z-GR σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των φωσφορικών (mg/l) στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60°C.

Από τα διαγράμματα 1,3,5,7,και 9 παρατηρούμε ότι ο ζεόλιθος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη προσρόφηση στη θερμοκρασία των 25⁰C σε αντίθεση με τα συστήματα μπετονίτης, γκαιτίτης και τα συστήματα Z-GY,Z-GR, παρουσιάζουν την καλύτερη προσρόφηση (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών (mg/l) στην θερμοκρασία των 40⁰C, στην συνέχεια ακολουθεί η θερμοκρασία των 25⁰ C ενώ η μικρότερη προσρόφηση παρατηρείται στην θερμοκρασία των 60⁰C για όλα τα συστήματα.

Από τα διαγράμματα 2,4,6,8,και 10 παρατηρούμε ότι ο ζεόλιθος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη προσρόφηση στη θερμοκρασία των 25⁰C, σε αντίθεση με τα συστήματα μπετονίτης, γκαιτίτης και τα συστήματα Z-GY,Z-GR, τα οποία παρουσιάζουν την καλύτερη προσρόφηση (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των φωσφορικών (mg/l) στην ισορροπία στην θερμοκρασία των 40⁰C, στην συνέχεια ακολουθεί η θερμοκρασία των 25⁰ C ενώ η μικρότερη προσρόφηση παρατηρείται στην θερμοκρασία των 60⁰C για όλα τα συστήματα.

Πίνακας 1. Υλικά προσρόφησης, εξίσωση προσρόφησης των φωσφορικών (qe mg/kg) από το υλικά προσρόφησης σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των αμμωνιακών (Co mg/l) στις θερμοκρασίες 25⁰C,40⁰C και 60⁰C και συντελεστής γραμμικής συσχέτισης (R²)

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 25 °C		
ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ qe=f (Co)	R ²
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$y = 175,37Co^{0,8958}$	0,9586
ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ	-	-
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$y = 19,377 Co + 333,32$	0,9832
Z-GY	$y = 1163,5\ln(Co) + 1551,4$	0,9937
Z-GR	$y = 115,75 Co - 11234$	0,9998

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 40 °C		
ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ $qe=f(Co)$	R^2
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$106,22Co - 316,62$	0,9958
ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ	$y = 59,334Co^{1,0818}$	0,9982
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$y = 89,103x + 352,76$	0,9986
Z-GY	$y = -0,0749x^2 + 122,76x - 221,85$	0,9992
Z-GR	$y = 84,091x^{1,0181}$	0,9854

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 60 °C		
ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ $qe=f(Co)$	R^2
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$y = 25,522x^{1,0323}$	0,9453
ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ	$y = 0,1817x^2 - 22,759x + 655,48$	0,7661
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$y = 199,93x^{0,375}$	0,9612
Z-GY	$y = 0,0734x^2 + 6,9498x + 465,71$	0,9046
Z-GR	$y = 21,984x + 454,98$	0,9599

Πίνακας 2. Υλικά προσρόφησης, εξίσωση προσρόφησης των αμμωνιακών (qe mg/kg) από το υλικά προσρόφησης σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισορροπία (Ce mg/l) στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C και συντελεστής γραμμικής συσχέτισης (R^2)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 25 °C		
ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ $qe=f (C_o)$	R^2
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$y = 773,73x^{0,7099}$	0,937
ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ	-	-
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$y = 21,472x + 371,67$	0,9796
Z-GY	$y = 39,112x + 204,96$	0,895
Z-GR	$y = 280,27x - 27127$	0,9993

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 40 °C		
ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ $qe=f (C_o)$	R^2
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$y = 237,82x - 706$	0,9827
ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ	$y = 89,355x^{1,1499}$	0,9922
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$y = 165,75x + 656,15$	0,9923
Z-GY	$y = 201,32x + 1518,4$	0,967
Z-GR	$y = 167x^{1,0142}$	0,9522

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 60 °C		
ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ $qe=f (C_o)$	R^2
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$y = 32,85x^{1,0151}$	0,9194
ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ	$y = 0,2177x^2 - 25,027x + 638,76$	0,6167
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$y = 300,13x^{0,2958}$	0,9653
Z-GY	$y = 0,0817x^2 - 0,7524x + 354,16$	0,8943
Z-GR	$y = 486,43x^{0,4367}$	0,9759

Από τις τιμές του R^2 του πίνακα 1 προκύπτει ότι η προσρόφηση των φωσφορικών από τον ζεόλιθο (mg/kg) αυξάνει ως δύναμη στις θερμοκρασίες 25⁰C και 60⁰C και γραμμικά στους

40⁰C , ενώ από τον μπετονίτη αυξάνει ως δύναμη στους 40⁰C και ως πολυώνυμο στους 60⁰C καθώς αυξάνει η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα.

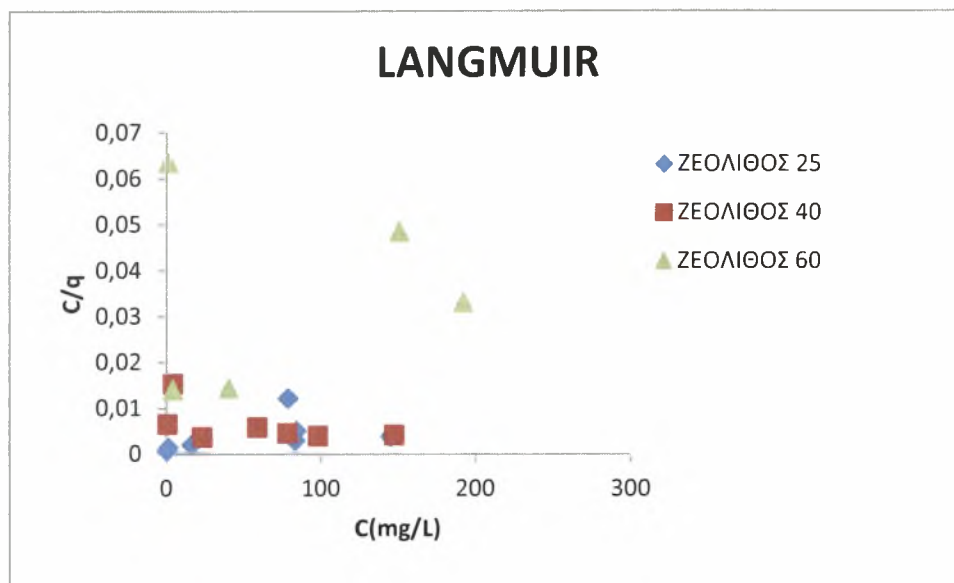
Η προσρόφηση των φωσφορικών από τον γκαιτίτη αυξάνει γραμμικά αλλά και ως δύναμη στους 25⁰C και 40⁰C αντίστοιχα και στους 60⁰C ως δύναμη ενώ από τον Ζεόλιθο-Γκαιτίτη Κόκκινο αυξάνει γραμμικά στους 25⁰C και 60⁰C ενώ στους 40⁰C ως δύναμη, αντίθετα από τον Ζεόλιθο-Γκαιτίτη Κίτρινο αυξάνει λογαριθμικά στους 25⁰C και ως πολυώνυμο στις θερμοκρασίες 40⁰C και 60⁰C καθώς αυξάνει η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα .

Οι εξισώσεις που περιγράφουν την προσρόφηση σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση δίδονται στον ίδιο πίνακα. Όπου: qe, το ποσό των αμμωνιακών που προσροφάτε σε mg/kg υλικού Co, η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα σε mg/l.

Από τις τιμές του R² του πίνακα 2 προκύπτει ότι η προσρόφηση των φωσφορικών στους 25⁰C από τον γκαιτίτη και τα συστήματα Ζεόλιθος-Γκαιτίτης κίτρινος και κόκκινο αυξάνει γραμμικά ενώ από τον ζεόλιθο ως δύναμη, στους 40⁰C η προσρόφηση των φωσφορικών από τον ζεόλιθο, γκαιτίτη και το σύστημα ζεόλιθος-γκαιίτης κίτρινος αυξάνει γραμμικά, ενώ από τον μπετονίτη και το σύστημα ζεόλιθος –γκαιίτης κόκκινος αυξάνει ως δύναμη , στους 60⁰C από τον ζεόλιθο, γκαιτίτη και το σύστημα ζεόλιθος-γκαιίτης κόκκινος αυξάνει ως δύναμη ενώ από τον μπετονίτη και το σύστημα Ζεόλιθος-Γκαιτίτης κίτρινος ως πολυώνυμο καθώς αυξάνει η συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισορροπία

Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης φωσφορικών στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.

3.2.1 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης φωσφορικών από τον ζεόλιθο στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.



Διάγραμμα 11. Η συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισοροπία C (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των φωσφορικών στην ισοροπία C (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων φωσφορικών q_e (mg/kg) από τον ζεόλιθο στις θερμοκρασίες 25°C , 40°C , και 60°C

Το διάγραμμα 11 παριστάνει την συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισοροπία C (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των φωσφορικών στην ισοροπία C (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων φωσφορικών q_e (mg/kg) από το ζεόλιθο (Z) στις θερμοκρασία των 25°C , 40°C και 60°C . Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b , ενώ η τιμή του R^2 εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Langmuir

Πίνακας 3. Οι συντελεστές γραμμικότητας της συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφησης των φωσφορικών όπως προσδιορίστηκαν με την ισόθερμη του Langmuir

για το Ζεόλιθο, Μπετονίτη, Γκαιτίτη και τα συστήματα Z-GY, Z-GR στις τρεις θερμοκρασίες.

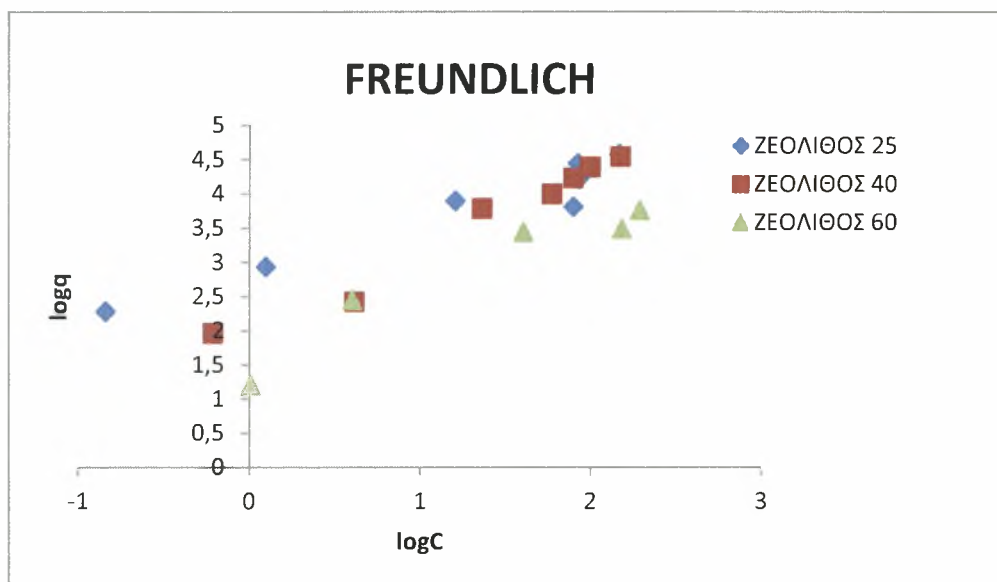
LANGMUIR									
ΣΥΣΤΗΜΑ	q_{max}			K_L			R^2_L		
	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C
<i>Zeolite</i>				0,0135	0,0045	0,000923	0,2084	0,2986	0,0139
<i>Bentonite</i>	-			-	0,00229	0,0416	-	0,264	0,3209
<i>Geothite</i>	3333,3	50000	1111,1	0,0967	0,00645	0,23	0,9767	0,5502	0,9688
<i>Z-GR</i>	833,33		5000	0,0069	0,000483	0,057	0,8395	0,0095	0,9074
<i>Z-GY</i>				0,00071	0,00132	0,00351	0,0921	0,0326	0,0496

Πίνακας 3α. Η μέγιστη προσρόφηση των φωσφορικών για Ζεόλιθο, Μπετονίτη, Γκαιτίτη και τα συστήματα Z-GY, Z-GR στις τρεις θερμοκρασίες.

ΜΕΓΙΣΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (mg/kg)					
θερμοκρασία					
C	Z	G	B	ZGR	ZGY
25	27670	3417		14447	6819
40	24409	20712	22392	23992	22873
60	5791	1113	5212	5791	3502

Από τον πίνακα 3α προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση των φωσφορικών οσον αφορά τον ζεολίθο είναι στους 25 °C και είναι 27670 mg/kg και η μικρότερη στους 60 °C και είναι 5791

mg/kg. Η τιμή της K_L μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 25°C στους 40°C και από τους 40°C στους 60°C



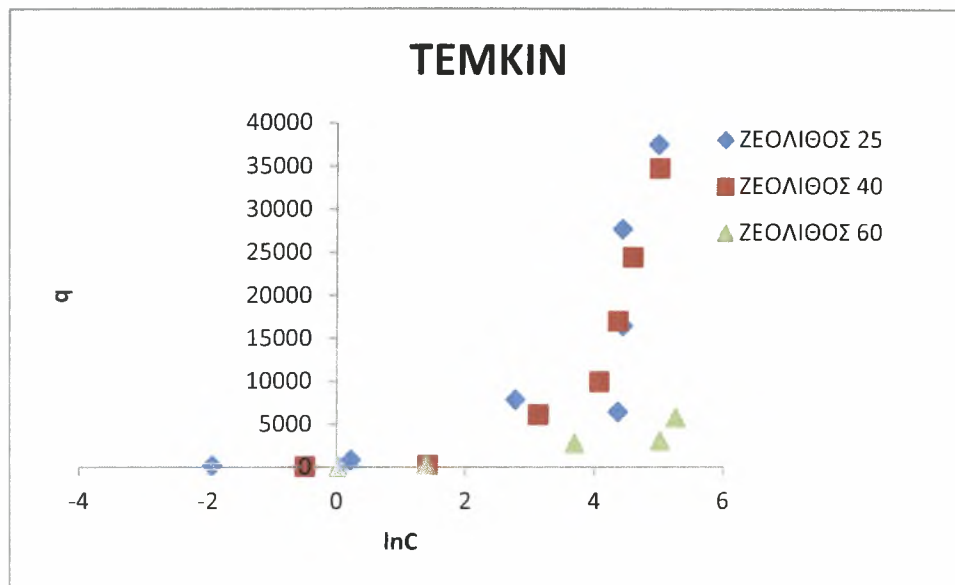
Διάγραμμα 12. Ο \log της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον \log της προσροφούμενης ποσότητας των φωσφορικών από τον ζεόλιθο .

Το διάγραμμα 12 παριστάνει τον \log της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) σε συναρτηση με τον \log της προσροφούμενης ποσότητας των φωσφορικών (q) από τον ζεόλιθο στις θερμοκρασίες των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b , ενώ η τιμή του R_f^2 εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Freundlich.

Πίνακας 4. Οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης και οι τιμές των σταθερών προσρόφησης των φωσφορικών από το Ζεόλιθο, Μπετονίτη, Γκαιτίτη και τα συστήματα Z-GY, Z-GR στις τρεις θερμοκρασίες της ισόθερμης Freundlich.

FREUNDLICH									
ΥΛΙΚΑ	a			b			R ² _F		
	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C
<i>Zeolite</i>	773,74	32,84	112,02	0,7099	1,0151	1,1469	0,937	0,9194	0,9716
<i>Bentonite</i>	-	89,35	121,95	-	1,1499	0,476	-	0,9922	0,5773
<i>Geothite</i>	273,2	585,5	300,1	0,5122	0,7236	0,2958	0,9796	0,985	0,9653
<i>Z-GR</i>	1,79E-09	166,9	486,4	5,94	1,0142	0,4367	0,9658	0,9522	0,9759
<i>Z-GY</i>	23,9	215,5	69,07	1,1078	1,0072	0,6554	0,9583	0,9701	0,7698

Οι τιμές του R² του πίνακα 4 αποδεικνύουν πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Freundlich και στις τρεις θερμοκρασίες. Αυτό αποδεικνύει ότι η θερμότητα προσρόφησης μεταβάλλεται εκθετικά με το ποσοστό κάλυψης της επιφανείας του προσροφητικού μέσου. Επίσης αποδεικνύει ότι η προσρόφηση είναι πολυστρωματική. Ο πίνακας 4. παριστάνει και τις τιμές του a και b της ισόθερμης Freundlich. Όπου a=logA, το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα του logq είναι η τιμή του logA και b η κλίση της ευθείας. Η τιμή του a μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25 στους 40 0C για τον ζεόλιθο και αυξάνεται από τους 40 στους 60 0C για τον ζεόλιθο και τον μπετονίτη. Η τιμή a αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25 έως τους 40 για τον γκαιτίτη και το σύστημα ZG-Y και μειώνεται από τους 40 έως τους 60 0C τέλος η τιμή του a για το σύστημα ZG-R αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η τιμή του b αυξάνει καθώς αυξάνει η θερμοκρασία από τους 25°C στους 60°C για τον ζεόλιθο και μειώνεται για τα συστήματα ZG- R και ZG-Y, ενώ για τον γκαιτίτη αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25 στους 40 και μειώνεται από τους 40 στον 60 °C



Διάγραμμα 13. Ο \ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των φωσφορικών από τον ζεόλιθο στους 25, 40 και 60 °C.

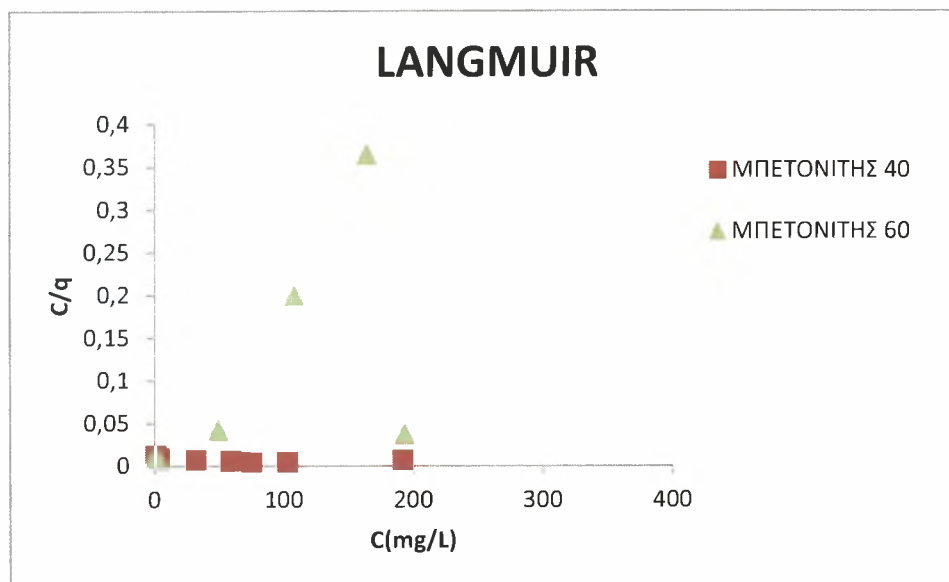
Το διάγραμμα 13 παριστάνει τον \ln της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) σε συναρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των φωσφορικών από τον ζεόλιθο στις θερμοκρασία των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b , ενώ η τιμή του R_T^2 εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Temkin.

Πίνακας 5. Οι συντελεστές γραμμικότητας της συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφησης των φωσφορικών όπως προσδιορίστηκαν με την ισόθερμη Temkin για το Ζεολίθο, Μπετονίτη, Γκαιτίτη και συστήματα τα Z-GY, Z-GR στις τρεις θερμοκρασίες.

TEMKIN									
ΥΛΙΚΑ	a			b			R ² _L		
	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C
<i>Zeolite</i>	2937,3	350,9	499,97	3967,3	5308	941,56	0,5438	0,6756	0,8381
<i>Bentonite</i>	-	3473,6	92,292	-	4597	424,99	-	0,7395	0,2527
<i>Geothite</i>	407,32	1750,8	463,03	542,14	3392,3	172,8	0,9615	0,6639	0,8962
<i>Z-GR</i>	158318	10353	1139,4	34508	6435,8	601,28	0,9937	0,7042	0,887
<i>Z-GY</i>	13568	1620,8	1177,6	3983,1	4872,1	671,32	0,9687	0,7392	0,5378

Ο πίνακας 5. παριστάνει τις τιμές του a, b, και R² της προσρόφησης q_{max} των φωσφορικών από το Ζεόλιθο στις θερμοκρασίες των 25°C, 40 °C, και 60 °C οι οποίες υπολογίστηκαν από την εξίσωση της ισόθερμης Temkin , Η τιμή του R² αποδεικνύει καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Temkin για τους 60 °C και μέτρια για τους 25 °C και 40 °C. Η τιμή του a μειώνεται από τους 25 °C στους 40 °C και από τους 40 °C στους 60 °C αυξάνεται. Η τιμή του b αυξάνεται από τους 25 °C στους 40 °C και μειώνεται από τους 40 °C στους 60 °C.

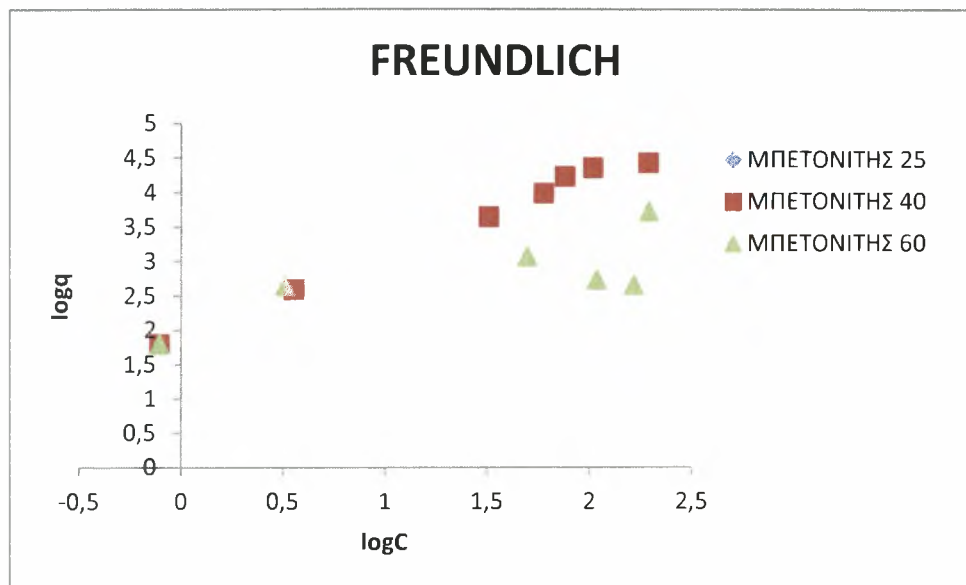
3.2.2 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης φωσφορικών από τον μπετονίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin



Διάγραμμα 14. Η συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των αμμωνιακών στην ισορροπία C (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων φωσφορικών q_e (mg/kg) από τον μπετονίτη στις θερμοκρασίες 40°C , και 60°C .

Το διάγραμμα 14 παριστάνει την συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων φωσφορικών q_e (mg/kg) από τον μπετονίτη (B) στις θερμοκρασίες των 25°C , 40°C και 60°C . Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b , ενώ η τιμή του R^2 εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Langmuir.

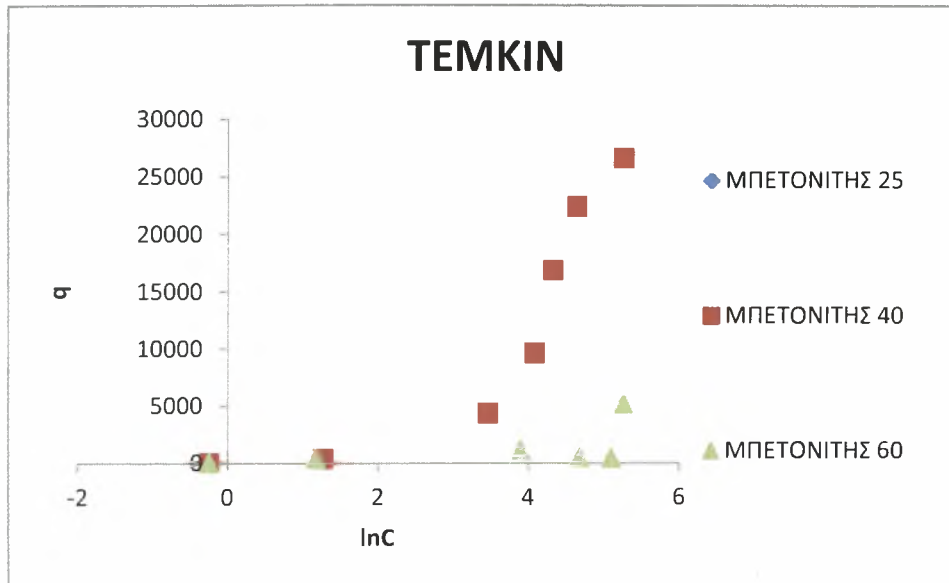
Από τον πίνακα 3 προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση των φωσφορικών από τον μπετονίτη (B) στην θερμοκρασία των 40°C και είναι 22392 mg/kg ενώ η τιμή K_L αυξάνεται από τους 40°C στους 60°C .



Διάγραμμα 15. Ο \log της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον \log της προσροφούμενης ποσότητας των φωσφορικών από τον μπετονίτη.

Το διάγραμμα 15 παριστάνει τον \log της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) σε συνάρτηση με τον \log της προσροφούμενης ποσότητας των φωσφορικών (q) από τον μπετονίτη στις θερμοκρασίες των 25°C , 40°C και 60°C . Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b , ενώ η τιμή του R_f^2 εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Freundlich.

Από τον πίνακα 4 προκύπτει ότι η τιμή του R^2 πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundlich μόνο στην θερμοκρασία των 40°C ενώ η τιμή a αυξάνεται από τους 40°C στους 60°C .

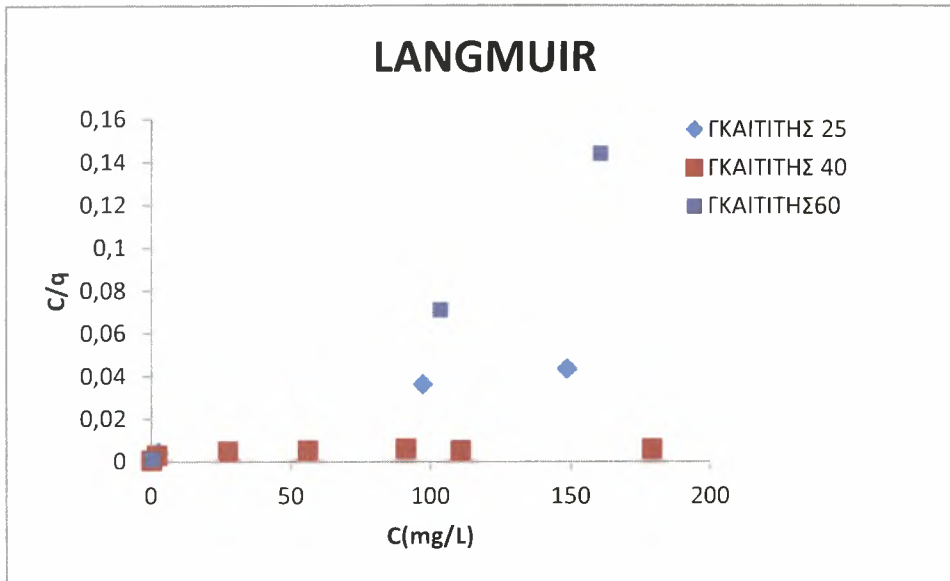


Διάγραμμα 16. Ο \ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφόμενη ποσότητα των φωσφορικών από τον μπετονίτη.

Το διάγραμμα 16 παριστάνει τον \ln της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των φωσφορικών από τον μπετονίτη στις θερμοκρασία των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b , ενώ η τιμή του R_T^2 εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Temkin.

Από τον πίνακα 5 προκύπτει ότι η τιμή του R^2 αποδεικνύει μετρια προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Temkin μόνο στους 40 °C ενώ η τιμή των a και b μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 40 °C στους 60 °C.

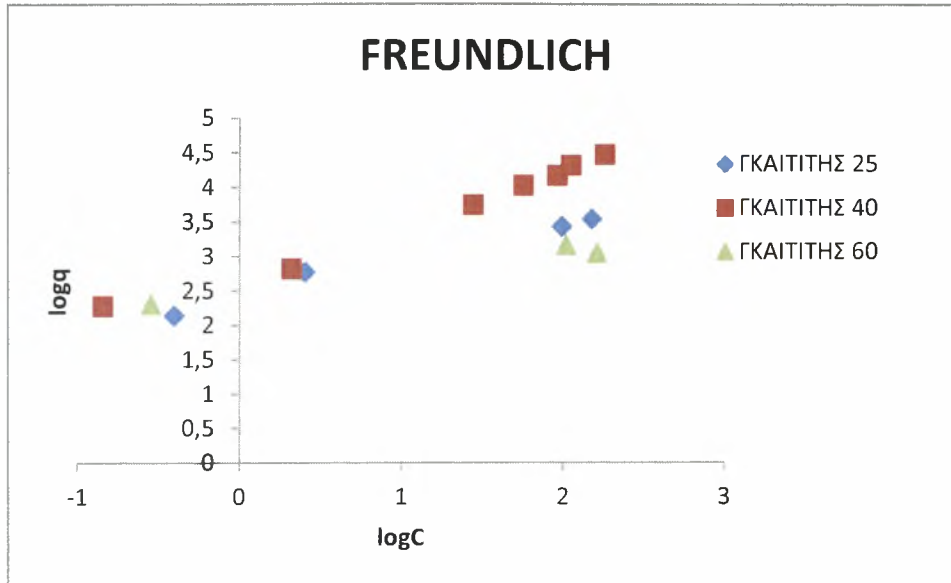
3.2.3 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης φωσφορικών από τον γκαϊτίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.



Διάγραμμα 17. Η συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων αμμωνιακών γε (mg/kg) από τον γκαϊτίτη στις θερμοκρασίες 25°C, 40°C, και 60°C.

Το διάγραμμα 17 παριστάνει την συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων φωσφορικών γε (mg/kg) από τον γκαϊτίτη (G) στις θερμοκρασία των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b , ενώ η τιμή του R^2 εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Langmuir.

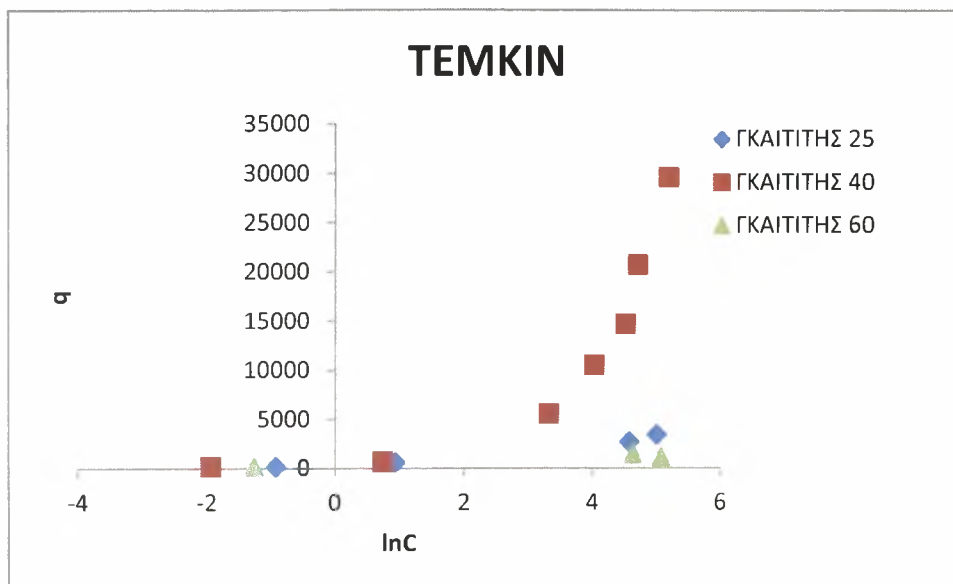
Από τους πίνακες 3 και 3α παρατηρούμε ότι η μέγιστη προσρόφηση φωσφορικών είναι στους 40 °C με 20712 (mg/kg) ενώ η χαμηλότερη στους 60 °C. Η τιμή του K_L μειώνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 25 °C στους 40 °C, ενώ αυξάνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 40 °C στους 60 °C.



Διάγραμμα 18. Ο log της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας των φωσφορικών από τον γκαιτίτη στις θερμοκρασίες 25°C, 40°C, και 60°C .

Το διάγραμμα 18 παριστάνει τον log της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας των φωσφορικών (q) από τον γκαιτίτη στις θερμοκρασία των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a, από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b ,ενώ η τιμή του R_f^2 εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Freundlich.

Από τον πίνακα 4 προκύπτει ότι η τιμή του R^2 αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Freundlich και στις τρεις θερμοκρασίες. Η τιμή του a αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 25 °C στους 40 °C και μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 40 °C στους 60 °C. Το ίδιο ισχύει και για την τιμή b.

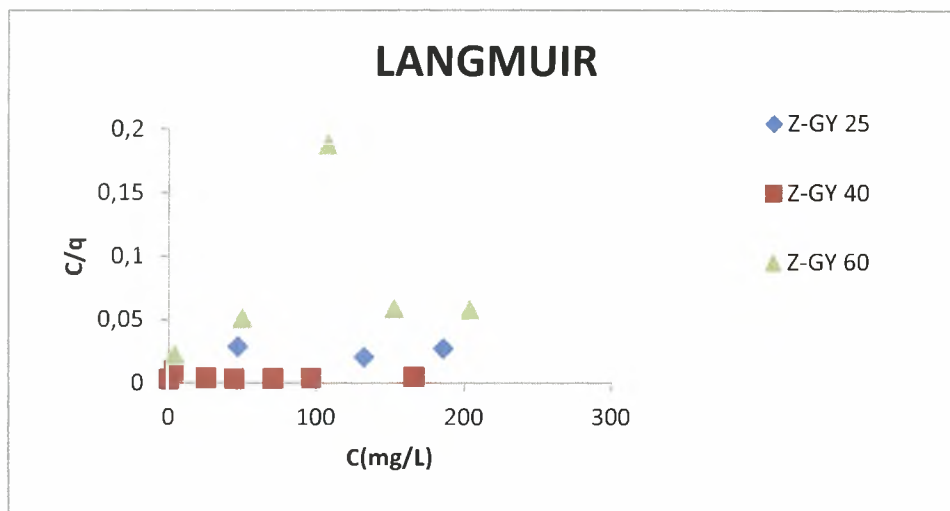


Διάγραμμα 19. Ο \ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφόμενη ποσότητα των φωσφορικών από τον γκαϊτίτη.

Το διάγραμμα 19 παριστάνει τον \ln της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των φωσφορικών από τον γκαϊτίτη στις θερμοκρασίες των 25°C , 40°C και 60°C . Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b , ενώ η τιμή του R_T^2 εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Temkin.

Από τον πίνακα 5 προκύπτει ότι η τιμή του R^2 αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Temkin στους 25°C και 60°C . Οι τιμές a και b μειώνονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 25°C στους 60°C .

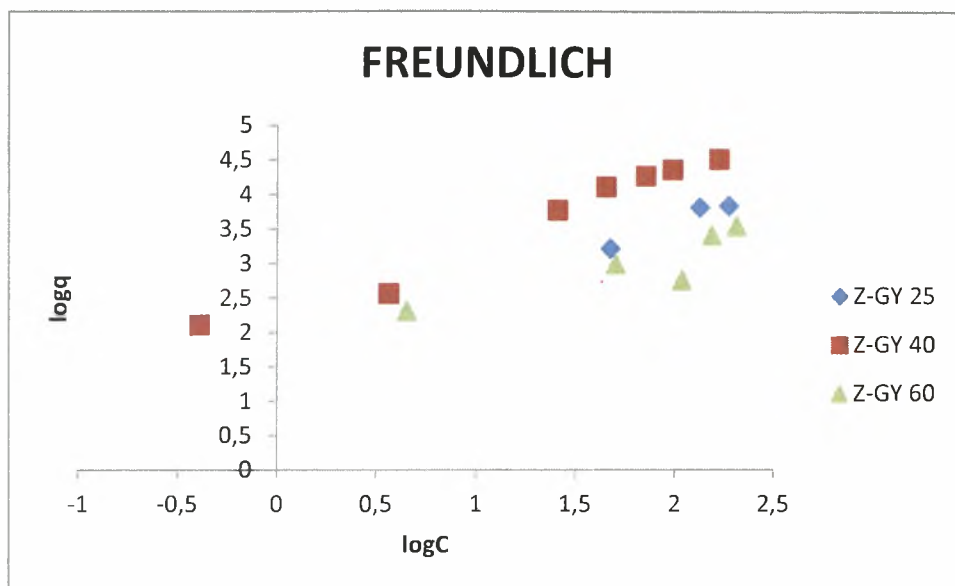
3.2.4 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης φωσφορικών από το σύστημα Z-GY στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.



Διάγραμμα 20. Η συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων φωσφορικών q_e (mg/kg) από το Σύστημα Z-GY στις θερμοκρασίες 25°C, 40°C, και 60°C.

Το διάγραμμα 20 παριστάνει την συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων φωσφορικών q_e (mg/kg) από το Σύστημα Z-GY στις θερμοκρασία των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b , ενώ η τιμή του R^2 εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Langmuir.

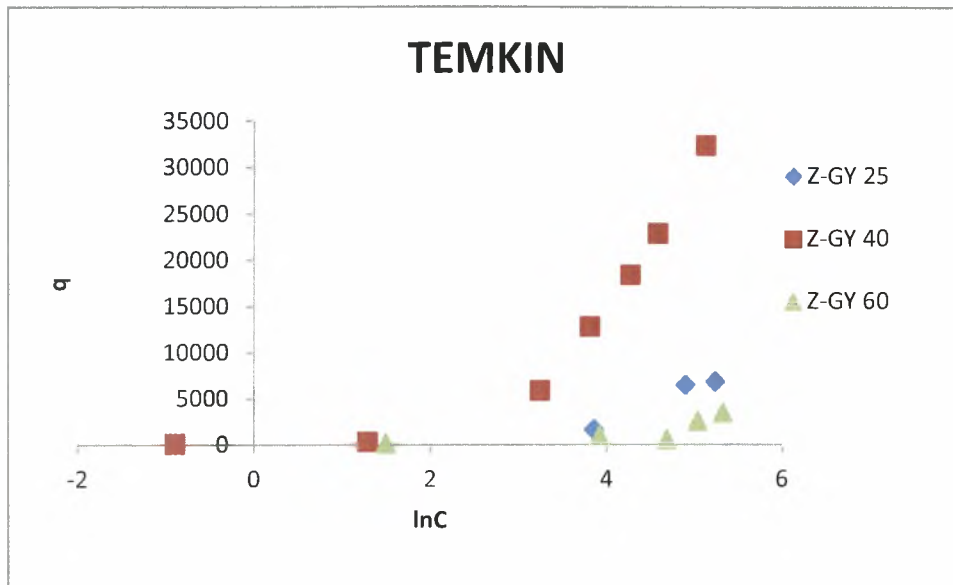
Από τους πίνακες 3 και 3α προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση φωσφορικών από το σύστημα ZGY είναι στους 40 °C με τιμή 22873 (mg/Kg). Η τιμή του R^2 για όλες τις θερμοκρασίες αποδεικνύει ότι τα πειραματικά δεδομένα δεν μπορούν να προσαρμοστούν στην ισόθερμη Langmuir επομένως τόσο η τιμή της q_{max} όσο και της K_L δεν είναι αξιόπιστες



Διάγραμμα 21. Ο log της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας των φωσφορικών από το Σύστημα Z-GY.

Το διάγραμμα 21 παριστάνει τον log της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας των φωσφορικών (q) από το Σύστημα Z-GY στις θερμοκρασία των 25⁰C, 40⁰C και 60⁰C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a, από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b, ενώ η τιμή του R_f^2 εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Freundlich.

Από τον πίνακα 4 προκύπτει ότι η τιμή του R^2 αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Freundlich και στις τρεις θερμοκρασίες. Η τιμή του a αυξάνεται από τους 25⁰C στους 60⁰C, ενώ η τιμή του b αρχικά αυξάνεται από τους 25⁰C στους 40⁰C και μετά μειώνεται από τους 40⁰C στους 60⁰C.

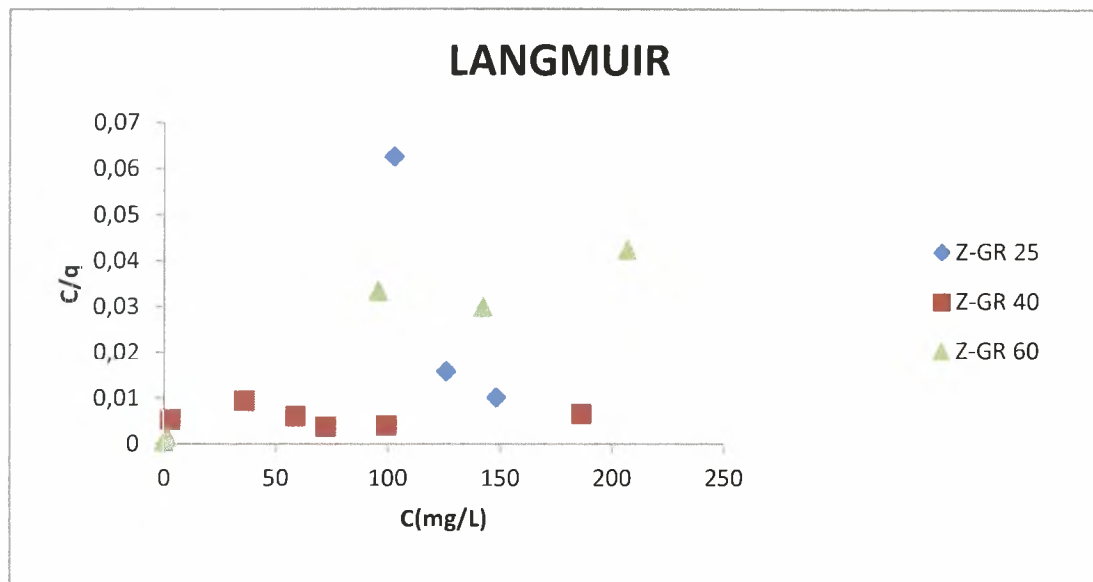


Διάγραμμα 22. Ο \ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφόμενη ποσότητα των φωσφορικών από το σύστημα Z-GY .

Το διάγραμμα 22 παριστάνει τον \ln της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των φωσφορικών από το σύστημα Z-GY στις θερμοκρασία των 25°C , 40°C και 60°C . Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b , ενώ η τιμή του R^2 εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Temkin.

Από τον πίνακα 5 προκύπτει ότι η τιμή του R^2 αποδεικνύει καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Temkin για τους 25°C μετρια για τους 40°C και κακή για τους 60°C . Η τιμή του a μειώνεται από τους 25 στους 60 ενώ η τιμή του b αυξάνεται από τους 25°C στους 40°C και μειώνεται από τους 40°C στους 60°C .

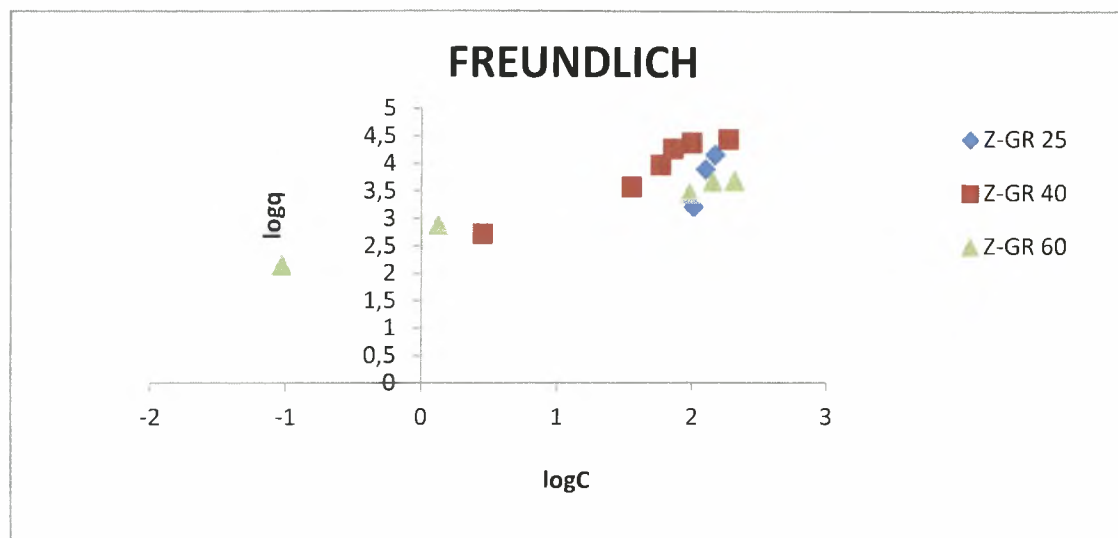
3.2.5 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης φωσφορικών από το σύστημα Z-GR στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.



Διάγραμμα 23. Η συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων φωσφορικών q_e (mg/kg) από το Σύστημα Z-GR στις θερμοκρασίες 25°C , 40°C , και 60°C .

Το διάγραμμα 23 παριστάνει την συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των φωσφορικών στην ισορροπία C (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων φωσφορικών q_e (mg/kg) από το Σύστημα Z-GR στις θερμοκρασία των 25°C , 40°C και 60°C . Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b . ενώ η τιμή του R^2 εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Langmuir.

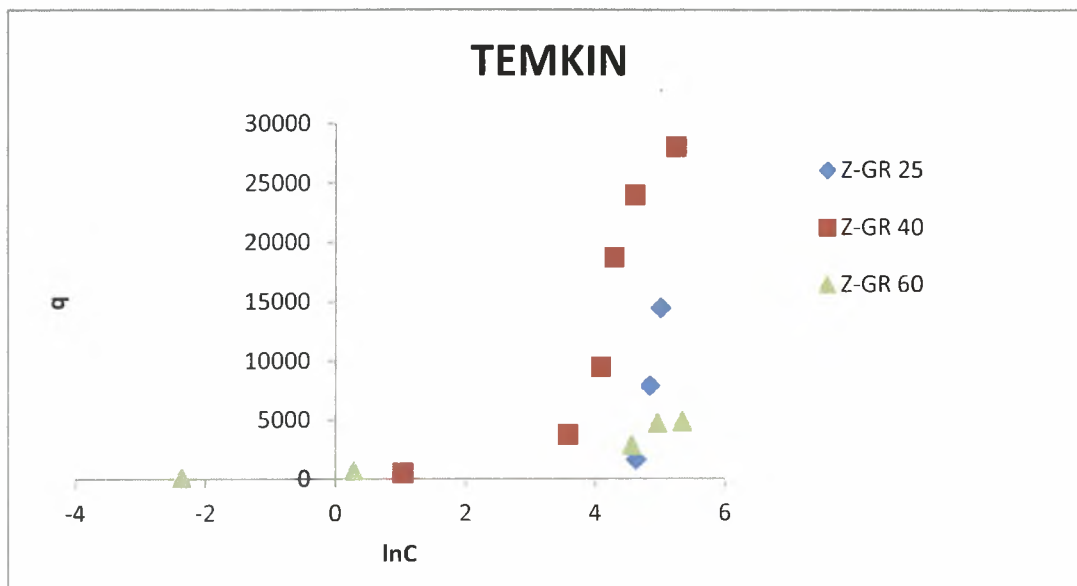
Από τους πίνακες 3 και 3α προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση των φωσφορικών από το σύστημα Z-GR στην θερμοκρασία των 40°C είναι 23992 (mg/kg). Η τιμή του R^2 αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Langmuir μόνο στους 25°C με τιμή $0,0069$. Η τιμή του R^2 για τους 40°C και 60°C δείχνει ότι τα πειραματικά δεδομένα δεν μπορούν να προσαρμοστούν στην ισόθερμο Langmuir επομένως τόσο η τιμή της q_{\max} όσο και της K_L δεν είναι αξιόπιστες στην θερμοκρασία των 40°C και 60°C



Διάγραμμα 24. Ο log της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας των φωσφορικών από το Σύστημα Z-GR.

Το διάγραμμα 24 παριστάνει τον log της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας των φωσφορικών (q) από το Σύστημα Z-GR στις θερμοκρασία των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a, από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b, ενώ η τιμή του R_f^2 εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Freundlich.

Από τον πίνακα 4 προκύπτει ότι η τιμή του R^2 αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Freundlich και στις τρεις θερμοκρασίες. Η τιμή a αυξάνεται από τους 25°C στους 60°C ενώ η τιμή b μειώνεται από τους 25°C στους 60°C.



Διάγραμμα 25. Ο ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφόμενη ποσότητα των φωσφορικών από το Σύστημα Z-GR.

Το διάγραμμα 25 παριστάνει τον ln της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των φωσφορικών από το σύστημα Z-GYR στις θερμοκρασία των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a, από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b ,ενώ η τιμή του R_1^{-2} εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Temkin.

Από τον πίνακα 5 προκύπτει ότι η τιμή του R^2 αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες. Οι τιμές των a και b μειώνονται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 25 °C στους 60 °C.

Από τις τιμές της γραμμικής συσχέτισης (R^2) μεταξύ των πειραματικών τιμών και της ισόθερμης Langmuir (πίνακας 3) προκύπτει ότι μόνο τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης των φωσφορικών από τον γκαιτίτη και το σύστημα ζεόλιθος- γκαιτίτης κόκκινος έχουν καλή προσαρμογή στη Langmuir και στις θερμοκρασίες 25, 40 και 60⁰ C για τον γκαιτίτη και 25 και 60⁰ C για το σύστημα ζεόλιθος- γκαιτίτης κόκκινος. Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (q_{max}) και της σταθερας K του πίνακα 3 υπολογίστηκαν από την εξίσωση της ισόθερμης Langmuir ($C/q = 1/X_{max} K + C/X_{max}$) το $1/q_{max}$ είναι η κλίση της ευθείας και το $1/q_{max} K$ η τομή της ευθείας με τον άξονα c/q .

Οι τιμές του R^2 του πίνακα 4 αποδεικνύουν πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Freundlich και στις τρεις θερμοκρασίες. Αυτό αποδεικνύει ότι η θερμότητα προσρόφησης μεταβάλλεται εκθετικά με το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου. Επίσης αποδεικνύει ότι η προσρόφηση είναι πολυστρωματική. Ο πίνακας 4. παριστάνει και τις τιμές του a και b της ισόθερμης Freundlich. Όπου $a = \log A$, το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα του $\log q$ είναι η τιμή του $\log A$ και b η κλίση της ευθείας. Η τιμή του a μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25 στους 40 0C για τον ζεόλιθο και αυξάνεται από τους 40 στους 60 0C για τον ζεόλιθο και τον μπετονίτη. Η τιμή a αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25 έως τους 40 για τον γκαιτίτη και το σύστημα ZG-Y και μειώνεται από τους 40 έως τους 60 0C τέλος η τιμή του a για το σύστημα ZG-R αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η τιμή του b αυξάνει καθώς αυξάνει η θερμοκρασία από τους 25⁰C στους 60⁰C για τον ζεόλιθο και μειώνεται για τα συστήματα ZG- R και ZG-Y, ενώ για τον γκαιτίτη αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25 στους 40 και μειώνεται από τους 40 στου 60 ⁰C

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης, ο γκαιτίτης και τα συστήματα Z-GY και Z-GR, παρουσιάζουν την καλύτερη προσρόφηση των φωσφορικών (σε mg/kg) στην θερμοκρασία των 40 °C και την μικρότερη στους 60 °C.

Η προσρόφηση των φωσφορικών (mg/kg) αυξάνεται ως δύναμη στις θερμοκρασίες 25°C και 60°C καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών ενώ στους 40°C αυξάνεται γραμμικά όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα όσον αφορά τον ζεόλιθο. Για τον μπετονίτη όσον αφορά τη θερμοκρασία των 40°C αυξάνεται ως δύναμη καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα, ενώ στους 60°C αυξάνεται ως πολυώνυμο.

Ο Γκαιτίτης αυξάνεται γραμμικά αλλά και ως δύναμη όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα πράγμα που ισχύει και για τον Ζεόλιθο-Γκαιτιτη Κόκκινο ενώ όσον αφορά τον Ζεόλιθο-Γκαιτιτη Κίτρινο αυξάνεται με βάση το R² λογαριθμικά στους 25°C και ως πολυώνυμο στις θερμοκρασίες 40°C και 60°C

Ο Ζεόλιθος-Γκαιτίτης κίτρινος αυξάνεται γραμμικά όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισορροπία στους 25°C . Ο Μπετονίτης εκφράζεται ως δύναμη και πολυώνυμο στους 40°C και 60 °C όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισορροπία. Ο Γκαιτιτης στις 2 πρώτες θερμοκρασίες αυξάνεται γραμμικά ενώ στους 60°C αυξάνεται ως δύναμη όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισορροπία. Τέλος ο κόκκινος αυξάνεται στους 25°C γραμμικά ενώ στις υπόλοιπες 2 θερμοκρασίες αυξάνεται ως δύναμη καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των φωσφορικών στην ισορροπία.

Στους 25°C η μέγιστη προσρόφηση των φωσφορικών από τα υλικά που μελετήθηκαν είναι η ακόλουθη, ζεόλιθος 27670 mg/kg, σύστημα Z-GR 14447 mg/kg , σύστημα Z-GY mg/kg, 6819 mg/kg και γκαιτίτης 3417 mg/kg.

Στους 40⁰C η μέγιστη προσρόφηση των φωσφορικών από τα υλικά που μελετήθηκαν είναι η ακόλουθη, ζεόλιθος 24409 mg/kg, σύστημα Z-GR 23992 mg/kg, σύστημα Z-GY 22873 mg/kg, μπετονίτης 22392 mg/kg και γκαιτίτης 20712 mg/kg.

Στους 60 η μέγιστη προσρόφηση των φωσφορικών από τα υλικά που μελετήθηκαν είναι η ακόλουθη, ζεόλιθος και σύστημα Z-GR με 5791 mg/kg, μπετονίτης 5212 mg/kg, σύστημα Z-GY 3502 mg/kg και γκαιτίτης 1113 mg/kg.

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης των φωσφορικών από τα υλικά που μελετήθηκαν είχαν πολύ καλή προσαρμογή στην ισόθερμο Freundlich και καλή προσαρμογή στην Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες.

Προσδιορίστηκαν οι σταθερές a και b των ισόθερμων Freundlich και Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι προσδιορίζοντας την συγκέντρωση των φωσφορικών σε ύδατα ποταμών, λιμνών κ.α επιβαρυσμένων με υψηλές συγκεντρώσεις φωσφορικών μπορεί να υπολογισθεί η ποσότητα (κάθε υλικού που μελετήθηκε) που πρέπει να προστεθεί για να επιτευχθεί η συγκέντρωση των φωσφορικών που επιθυμείται

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ✓ Christidis, G. 1998 Physical and chemical properties of some bentonite deposits of Kimolos island, Greece, *Applied Clay Science*, 13(2), 79-98.
- ✓ Das, S., and M.J. Hendry. 2011. Changes of crystal morphology of aged goethite over a range of pH (2-13) at 100 degrees C. *Applied Clay Science* 51(1-2), 192-197.
- ✓ Dutta, P.K. and J. Bronic. 1994. Mechanism of zeolite formation: seed-gel interaction, *Zeolites* 14, 25-255.
- ✓ Dyer, A. 1984. Uses of natural zeolites. *Chemistry and Industry*, 7, 241- 245.
- ✓ Gottardi, G. 1985. Natural zeolites. Minerals and Rocks, New York, vol. 18, pp. 409.
- ✓ Herries - Rees K., 1992. Minerals in detergents. Forever blowing bubbles. *Ind. Miner*, vol. 11, pp.37-49.
- ✓ Κοσιάρης Γ. 1991. Τα ορυκτά των φυσικών ζεόλιθων και προστασία του περιβάλλοντος. Ξάνθη Ι.Γ.Μ.Ε pp.5.
- ✓ Kuzvart, M. 1984. Industrial Minerals and Rocks. Developments in Economic Geology. Elsevier. Amsterdam pp.454
- ✓ Mitchell, R. L., 1964. Trace Elements in Soils, in F.E. Bear (ed), Chemistry of the Soils. Reinhold. New York. USA. pp 320-368.
- ✓ Μήτσιος, Ι.Κ., 2001. Εδαφολογία,. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα
- ✓ Μήτσιος, Ι.Κ., 2004. Γονιμότητα εδαφών. Θρεπτικά στοιχεία φυτών (μακροθρεπτικά, μικροθρεπτικά) και βαρέα μέταλλα. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Εκδόσεις Zymel, Αθήνα.
- ✓ Prather, M., R. Derwent, D. Ehhalt, P. Fraser, E. Sanhueza, and X. Zhou. 1995. Other trace gases and atmospheric chemistry, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge Univ. Press, pp. 73-126
- ✓ Ulrik P., E. Ahlberg, L. Lovgren, and S. Sjoberg. 1997. *In Situ* Voltammetric Determinations of Metal Ions in Goethite Suspensions: Single Metal Ion Systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 196, 254-266.
- ✓ Villar, V., Loret, A. 2008. Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite, *Apply Clay Science*, 39(1-2), 38-49.
- ✓ Willis M., 2002. From the horse's mouth. *Ind. Miner*, vol.11, pp. 34-39.

- ✓ Δημήτρου Α., Α. Ιωάννου, Ε. Λουκάκης 1994. Ισόθερμες προσρόφησης φωσφόρου από τον ασβεστωμένο μπεντονίτη. 4^ο Συνέδριο Χημείας Ελλάδας-Κύπρου, Ιωάννινα 8-11 Σεπτεμβρίου 1994, σελ. 331-336.
- ✓ Ιωάννου Α. 2001. Σημειώσεις χημικής τεχνολογίας. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας σελ. 83-86
- ✓ <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CF%89%CF%83%CF%86%CF%8C%CF%81%CE%BF%CF%82>
- ✓ <http://www.mindat.org>
- ✓ <http://www.isocon.gr/showprod.php?id=45>
- ✓ <http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000114896