



ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
& ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Αριθμ. Πρωτοκ

457

Ημερομηνία

8-7-2014

**Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Σχολή Γεωπονικών Επιστημών
Τμήμα Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος**

**«Κινητική και Θερμοδυναμική Μελέτη της προσρόφησης χρωστικών
από οξειδία του σιδήρου, αργιλοπυριτικά ορυκτά και ανθρακούχα
υλικά»**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ Η. ΚΑΡΑΣΑΒΒΙΔΗΣ
ΓΕΩΠΟΝΟΣ Π.Θ.**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΑΝΘΟΥΛΑ ΔΗΜΗΡΚΟΥ

ΒΟΛΟΣ 2014



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

Αριθ. Εισ.: 13068/1
Ημερ. Εισ.: 24/09/2014
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ-ΦΠΑΠ
2014
ΚΑΡ

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Σχολή Γεωπονικών Επιστημών
Τμήμα Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος
Εργαστήριο Εδαφολογίας

ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ Η. ΚΑΡΑΣΑΒΒΙΔΗΣ

**«Κινητική και Θερμοδυναμική Μελέτη της προσρόφησης χρωστικών
από οξείδια του σιδήρου, αργιλοπυριτικά ορυκτά και ανθρακούχα
υλικά»**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια (Επιβλέπων)

Νικόλαος Δαναλάτος, Καθηγητής

Βασίλειος Αντωνιάδης, Επίκουρος Καθηγητής

*Στη μνήμη των αγαπημένων μου παππούδων
Χρήστου Χαραχούση και Όλγας Καρασαββίδου*

Η επιτυχία δεν είναι το κλειδί για την ευτυχία. Η ευτυχία είναι το κλειδί για την επιτυχία. Αν αγαπάς αυτό που κάνεις, θα γίνεις πετυχημένος.

Albert Schweitzer (1875 – 1965, Γάλλος φιλόσοφος και γιατρός)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	10
Abstract	11
Ευχαριστίες	12
Κατάλογος Πινάκων	7
Κατάλογος Σχημάτων	8
Κατάλογος Διαγραμμάτων	8
1. Προσρόφηση	13
1.1. Εισαγωγή	13
1.2. Βασικές αρχές προσρόφησης	14
1.2.1. Κινητική προσρόφησης	14
1.2.2. Κινητικές προσρόφησης	15
1.2.3. Μοντέλα κινητικής	15
1.2.3.1. Εξίσωση ψευδό – πρώτης τάξης (Pseudo – first order)	15
1.2.3.2. Εξίσωση ψευδό – δεύτερης τάξης (Pseudo – second order)	16
1.2.3.3. Εξίσωση Elovich	16
1.2.3.4. Μοντέλο ενδο – σωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion)	16
1.2.3.5. Τυπική απόκλιση	17
1.2.4. Ισόθερμες προσρόφησης	17
1.2.4.1. Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης	18
1.2.4.1.1. Ισόθερμη Langmuir	18
1.2.4.1.2. Ισόθερμη Freundlich	19
1.2.4.1.3. Ισόθερμη Dubinin – Radushkevish – Polanyi (D – R)	20
1.2.5. Ιοντοεναλλαγή	21
1.2.5.1. Εισαγωγή	21
1.2.5.2. Γενικά	21
1.2.5.3. Η Θεωρία της ιοντοεναλλαγής	22
1.2.5.4. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα (χωρητικότητα)	24
Βιβλιογραφία	27
2. Αργιλοπυριτικά ορυκτά	29
2.1. Εισαγωγή	29
2.2. Ζεόλιθος	29
2.2.1. Γενικά	29
2.2.2. Δομή	30
2.2.3. Ιδιότητες	31
2.2.4. Χρήσεις	31
2.2.5. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα ζεολίθων	31
2.2.6. Κλινοπτιλόλιθος	32
2.3. Βερμικουλίτης	34
2.3.1. Γενικά	34
2.3.2. Δομή	34
2.3.3. Ιδιότητες	35
2.4. Μπετονίτης	36

2.4.1.	Γενικά	36
2.4.2.	Δομή	37
2.4.3.	Ιδιότητες	37
2.4.4.	Χρήσεις	38
	Βιβλιογραφία	39
3.	Οξειδία του σιδήρου	40
3.1.	Αιματίτης (Fe_2O_3)	40
3.1.1.	Γενικά	40
3.1.2.	Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά	40
3.1.3.	Χρησιμότητα	42
3.2.	Γκαϊτίτης	44
3.2.1.	Γενικά	44
3.2.2.	Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά	44
3.3.	Βιοτίτης	43
3.3.1.	Γενικά	43
3.4.	Μαγνητίτης	45
3.4.1.	Γενικά	45
3.4.2.	Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά	46
	Βιβλιογραφία	47
4.	Ενεργοί Άνθρακες	48
4.1.	Εισαγωγή	48
4.2.	Φυσική προσρόφηση – Χημειορρόφηση	48
4.3.	Τύποι ενεργού άνθρακα	51
4.4.	Τεχνικά χαρακτηριστικά	53
4.4.1.	Μέγεθος πόρων (particle size)	53
4.4.2.	Βαθμός ιωδίνης (iodine number)	53
4.4.3.	Methylene blue number	53
4.4.4.	Εσωτερική επιφάνεια (BET surface)	53
4.4.5.	Υγρασία (moisture content)	53
4.4.6.	Dechlorination Half Value	53
4.5.	Βασικά στοιχεία που χαρακτηρίζουν τον ενεργό άνθρακα	53
4.5.1.	Προσρόφηση τετραχλωράνθρακα	54
4.5.2.	Ενεργή επιφάνεια	54
4.5.3.	Αριθμός Ιωδίου	54
4.5.4.	Κοκκομετρία	54
4.5.5.	Πυκνότητα	54
4.5.6.	Αριθμός σκληρότητας	54
4.5.7.	Περιεκτικότητα σε τέφρα	55
4.5.8.	Περιεκτικότητα σε υγρασία	55
4.5.9.	Καμπύλες αντίστροφης πλύσης	55
4.5.10.	Καμπύλη πτώσης πίεσης	55
4.6.	Χρήσεις ενεργού άνθρακα	55
	Βιβλιογραφία	56
5.	Χρώματα	57
5.1.	Γενικά	57
5.2.	Σχέση χρώματος – δομής	58
5.3.	Ταξινόμηση	59
5.4.	Επιπτώσεις διάθεσης χρωστικών ουσιών στο περιβάλλον – Όρια εκπομπής	61

5.5.	Αζωχρώματα	63
5.5.1.	Κυανού του μεθυλίου (Methylene Blue)	64
5.5.2.	Ερυθρό του μεθυλίου (Methyl Red)	67
	Βιβλιογραφία	68
6.	Πειραματική διαδικασία	70
6.1.	Εισαγωγικά	70
6.2.	Ερευνητικός στόχος	70
6.3.	Πειραματική μεθοδολογία	70
6.4.	Πειράματα σε συστήματα ημι – συνεχούς έργου (Semi – batch operation)	71
6.5.	Υλικά και Όργανα	72
6.5.1.	Υλικά	72
6.5.2.	Όργανα	72
7.	Αποτελέσματα και Συζήτηση	74
7.1.	Απορρόφηση κυανού του μεθυλίου (Methylene Blue) και ερυθρού του μεθυλίου (Methyl Red) από υδατικά διαλύματα σε κλινοπιτλόλιθο, αιματίτη, ενεργό εμπορικό άνθρακα και τροποποιημένο ζεόλιθο	74
7.2.	Κινητική ανάλυση της προσρόφησης του κυανού του μεθυλίου (MB) από υδατικά διαλύματα σε κλινοπιτλόλιθο, αιματίτη, εμπορικό ενεργό άνθρακα και τροποποιημένο ζεόλιθο	81
7.3.	Κινητική και θερμοδυναμική ανάλυση της προσρόφησης του κυανού του μεθυλίου (MB) από υδατικά διαλύματα σε κλινοπιτλόλιθο, αιματίτη, εμπορικό ενεργό άνθρακα και τροποποιημένο ζεόλιθο σε συστήματα συνεχούς και ημι – συνεχούς έργου	82
7.3.1.	Συμπεράσματα	87
	Βιβλιογραφία	90
Κατάλογος Πινάκων		
Πίνακας 1.	Παράμετροι φυσικής και χημικής προσρόφησης	14
Πίνακες 4.1. – 4.3.	Κατηγορίες εμπορικού άνθρακα	51, 52
Πίνακας 5.1.	Σχέση μεταξύ μήκους κύματος, ακτινοβολίας και παρατηρούμενου χρώματος	57
Πίνακας 5.2.	Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες	58
Πίνακας 5.3.	Οι κυριότερες αυξόχρωμες ομάδες	59
Πίνακας 7.1.	Κινητικές σταθερές από τέσσερα μοντέλα για την απορρόφηση του κυανού του μεθυλίου (MB) από υδατικά διαλύματα σε κλινοπιτλόλιθο, αιματίτη, εμπορικό ενεργό άνθρακα και τροποποιημένο ζεόλιθο σε τρεις διαφορετικές αναλογίες προσροφητή/προσροφητικού (8, 16, 24 g/L)	88
Πίνακας 7.2.	Παράμετροι των ισόθερμων στην απορρόφηση του MB από υδατικά διαλύματα ζεολίθου (CL) τροποποιημένου ζεολίθου (H – CL), αιματίτη (HM) και εμπορικού ενεργού άνθρακα (CB) σε λειτουργία σε συνεχούς έργου	89
Πίνακας 7.3.	Θερμοδυναμικοί παράμετροι στην απορρόφηση του MB από υδατικά διαλύματα αιματίτη (HM) και εμπορικού ενεργού άνθρακα (CB) σε λειτουργία σε συνεχούς έργου	89
Πίνακας 7.4.	Κινητικοί παράμετροι στην απορρόφηση του MB από υδατικά διαλύματα τροποποιημένου ζεολίθου (H – CL), εμπορικού ενεργού άνθρακα (CB) και μιγμάτων τροποποιημένου ζεολίθου – εμπορικού ενεργού άνθρακα (H – CL – CB1, H – CL – CB2) σε	89

λειτουργία ημι - συνεχούς έργου

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1.	(α) Φύλλο τετράεδρων πυριτίου και (β) μορφή του φύλλου εξαγωνικών δακτυλίων τετραέδρων πυριτίου: (Α) σε ιδανικό σχηματισμό και (Β) μετά από περιστροφή των τετραέδρων	29
Σχήμα 3.1.	Αιματίτης	40
Σχήμα 4.1.	Προσρόφηση σε πόρους ενεργού άνθρακα	49
Σχήμα 4.2.	Ενεργός άνθρακας , όπως φαίνεται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	50
Σχήμα 5.1.	Συντακτικός τύπος του Methylene blue	64
Σχήμα 5.2.	(α) Συντακτικοί τύποι δι-, τρι-φαινυλομεθανικών και αζα-διφαινυλικών χρωστικών, (β) γενικό σχήμα ετεροκυκλικών παραγώγων των δι-φαινυλομεθανικών και αζα-διφαινυλικών χρωστικών, (γ) ετεροκυκλικά παράγωγα των δι-φαινυλομεθανικών και αζα-διφαινυλικών χρωστικών	66
Σχήμα 5.3.	Παρασκευή Methyl Red	67
Σχήμα 5.4.	Συντακτικός τύπος Methyl Red	67
Σχήμα 6.1.	Σύστημα ημι – συνεχούς έργου για την απορρόφηση ρύπων μέσω εμπορικού ενεργού άνθρακα και τροποποιημένων ζεόλιθων	71

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.	Απορρόφηση κυανού του μεθυλίου (MB) από υδατικά διαλύματα σε κλινοπτιλόλιθο (CLIN) και αιματίτη (HEM) σε σύγκριση με τον χρόνο (t), για τρεις διαφορετικές αναλογίες των 8, 16 και 24 g προσροφητή ανά λίτρο κυανού του μεθυλίου (MB)	74, 76
Διάγραμμα 2.	Απορρόφηση κυανού του μεθυλίου (MB) από υδατικά διαλύματα σε εμπορικό ενεργό άνθρακα (AC) και τροποποιημένο ζεόλιθο (MOD.ZEOL) σε σύγκριση με τον χρόνο (t), για τρεις διαφορετικές αναλογίες των 8, 16 και 24 g προσροφητή ανά λίτρο κυανού του μεθυλίου (MB)	75, 76
Διάγραμμα 3.	Απορρόφηση ερυθρού του μεθυλίου (MR) από υδατικά διαλύματα σε κλινοπτιλόλιθο (CLIN) και αιματίτη (HEM) σε σύγκριση με τον χρόνο (t), για τρεις διαφορετικές αναλογίες των 8, 16 και 24 g προσροφητή ανά λίτρο ερυθρού του μεθυλίου (MR)	77, 78
Διάγραμμα 4.	Απορρόφηση ερυθρού του μεθυλίου (MR) από υδατικά διαλύματα σε εμπορικό ενεργό άνθρακα (AC) και τροποποιημένο ζεόλιθο (MOD.ZEOL) σε σύγκριση με τον χρόνο (t), για τρεις διαφορετικές αναλογίες των 8, 16 και 24 g προσροφητή ανά λίτρο ερυθρού του μεθυλίου (MR)	77, 79
Διάγραμμα 5.	Απορρόφηση του κυανού του μεθυλίου (MB) στην ισορροπία ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του κυανού του μεθυλίου στην ισορροπία για τον (α) ενεργό άνθρακα, τον αιματίτη, (β) τον τροποποιημένο ζεόλιθο και τον ζεόλιθο σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (20 °C, 40 °C και 60 °C)	84
Διάγραμμα 6.	(α) Ποσοστό προσρόφησης του κυανού του μεθυλίου και (β) προσροφητική ποσότητα του κυανού του μεθυλίου από υδατικά	85

διαλύματα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε συνάρτηση με τον χρόνο (t), χρησιμοποιώντας ενεργό άνθρακα (CB), τροποποιημένο ζεόλιθο (H – CL) και μείγματα τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (H – CL – CB1, H – CL – CB2) κάτω από διαδικασία ημι – συνεχούς έργου

Περίληψη

Στόχος αυτής της εργασίας είναι η παρασκευή νέων προσροφητικών υλικών από οξειδία του σιδήρου (αιματίτης) και φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτιλόλιθος), για την μελέτη της κινητικής προσρόφησης δύο χρωστικών, κυανού του μεθυλίου (Methylene Blue) και ερυθρού του μεθυλίου (Methyl Red), βασισμένα σε τέσσερα διαφορετικά κινητικά μοντέλα, ψευδο – πρώτης τάξης, ψευδο – δεύτερης τάξης, εξίσωσης elovich και του μοντέλου ενδο – σωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion). Επιπλέον, η σύγκριση των παραπάνω τροποποιημένων ζεολίθων με τα αρχικά υλικά (αιματίτη και κλινοπτιλόλιθο) και με τον εμπορικό ενεργό άνθρακα έχουν επίσης μελετηθεί.

Μελετήθηκαν τέσσερα προσροφητικά υλικά, ζεόλιθος, αιματίτης, τροποποιημένος ζεόλιθος και εμπορικός ενεργός άνθρακας. Ο τροποποιημένος ζεόλιθος προήλθε από μια αναλογία ζεόλιθου/αιματίτη ίση με ½ κ.β. και ο αιματίτης παρασκευάστηκε σύμφωνα με την μέθοδο Schwertmann και Cornell χρησιμοποιώντας ως μητρικά υλικά $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KOH , CH_3COOH μόνο για την προετοιμασία του τροποποιημένου ζεόλιθου σε διπλά απιονισμένο νερό. Το pH του διαλύματος ρυθμίζονταν στο 6,5 και μετά κάθε διάλυμα θερμαίνονταν στους 90 °C για 36 ώρες. Μετά τα διαλύματα φιλτράρονταν και αποξηραίνονταν για δύο ημέρες.

Το υδατικό διάλυμα της κάθε χρωστικής (κυανού του μεθυλίου και ερυθρού του μεθυλίου) προετοιμάστηκε σε συγκέντρωση 0,05 g/L στους 25 °C κάτω από συνεχή ανακίνηση με την χρήση μαγνητικού αναδευτήρα. Ποσότητα από κάθε προσροφητικό τοποθετήθηκε σε σωλήνα Falcon με την αντίστοιχη ποσότητα από κάθε χρωστική σε αναλογία ποσοστού προσροφητικού σε διάλυμα ίση με 8, 16 και 24 g διαλύματος χρωστικής ανά λίτρο προσροφητικού. Ολόκληρο το πείραμα πραγματοποιήθηκε κάτω από πρότυπες συνθήκες (θερμοκρασία 25 °C και πίεσης 1 atm) και συνεχή ανακίνηση. Μετά από διαφορετικά χρονικά διαστήματα, κάθε δείγμα φυγοκεντρίθηκε στις 6000 rpm για 5 λεπτά και μια συγκεκριμένη ποσότητα από το διάλυμα λήφθηκε για εξέταση χρησιμοποιώντας VIS-φασματοφωτόμετρο.

Το παραπάνω πείραμα επαναλήφθηκε και σε σύστημα ημι – συνεχούς έργου, όπου μείγματα τροποποιημένων ζεολίθων και εμπορικών ενεργών ανθράκων προστέθηκαν σε μια γυάλινη προχοΐδα των 50 ml και σε αναλογία 0,4 g προσροφητικού υλικού σε 25 ml του διαλύματος MB. Το υδατικό διάλυμα που περιέχει τον προσροφητή (MB) περνούσε διαμέσου της προχοΐδας με σταθερό ρυθμό 0,08 ml/sec με κατάλληλη ρύθμιση της στρόφιγγας στην έξοδο της προχοΐδας. Μετά από την λήψη κάθε δείγματος, η προχοΐδα ξανά πληρώνονταν με υδατικό διάλυμα MB. Σε καθορισμένο χρόνο (κάθε 5 λεπτά), παίρναμε μια μικρή ποσότητα του MB και μετρούσαμε την απορρόφηση σε φασματοφωτόμετρο. Η διαδικασία επαναλαμβάνονταν μέχρι το διάλυμα του MB να φτάσει στην ισορροπία.

Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε με νέες ποσότητες από προσροφητικά μέσα προκειμένου να επανεξεταστεί η ικανότητα προσρόφησης των εμπορικών ενεργών ανθράκων και των τροποποιημένων ζεολίθων. Επίσης μελετήθηκε η προσρόφηση των MB και MR και από μείγματα προσροφητικών υλικών, καθώς επίσης έγινε και η θερμοδυναμική τους ανάλυση.

Abstract

The aim of this work was to produce new adsorptive materials (modified zeolite) from iron oxides (hematite) and natural zeolite (clinoptilolite), to study the adsorption kinetics of two dyes, methylene blue and methyl red, based on four different kinetic models, pseudo-first order, pseudo-second order, elovich and intraparticle diffusion. Moreover, the comparison of the above modified zeolite with its initial materials (hematite and clinoptilolite) and commercial activated carbon is also examined.

Four adsorptive materials were studied, i.e. zeolite, hematite, modified zeolite and commercial activated carbon. Modified zeolite, which derived from a ratio of zeolite/hematite equal to 1/2 w/w, and hematite were produced according to Schwertmann and Cornell method using as raw materials $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KOH, CH_3COOH only for the preparation of modified zeolite in twice distilled water. The solution pH was adjusted to 6.5 and then each solution was heated to 90°C for 36 hours. Then, the solutions were filtered and dried for two days.

Aqueous solution of each dye (Methylene Blue and Methyl Red) was prepared in a concentration of $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ at 25°C under continuous stirring by using a magnetic stirrer. An amount of each adsorbent was placed in a Falcon tube with the corresponding amount of each dye in a proportion of adsorbent-to-solution ratio equal to 8, 16 and 24 g of adsorbent L^{-1} of dye solution. The whole experiment took place under normal conditions ($T = 25^\circ\text{C}$ and $P = 1 \text{ atm}$) and with stirring. After different time intervals, each sample was centrifuged at 6000 rpm for 5 min and a specific amount of the solution was taken for examination using a VIS-spectrophotometer.

Mixtures of modified zeolite and commercial activated carbon, i.e. H-CL-CB1 (50/50 w./w. H-CL/CB) and H-CL-CB2 (20/80 w./w. H-CL/CB), were added in a 50 mL-glass burette forming a column with dimensions equal to 1 cm of height and 1.15 cm of diameter in a proportion of 0.4 g of adsorbent to 25 mL^{-1} of MB solution. Commercial activated carbon and modified zeolite were also used as adsorbents for comparison reasons. MB solution was passing through the burette with a constant velocity rate of 0.08 mLs^{-1} by proper regulation of the stopcock. After each sample taking, burette was refilled again with MB solution from the Erlenmeyer flask. In specific time intervals (every 5 min), an amount of MB solution was taken from the flask in order to be measured to the VIS spectrophotometer. The process continued until MB solution of the flask reached at equilibrium. The experiment was repeated twice.

The above procedure was repeated with new volumes of adsorbents to reconsider the adsorption capacity of commercial activated carbons and modified zeolites. Also studied the adsorption of MB and MR from mixtures of sorbents and also became the thermodynamic analysis.

Ευχαριστίες

Από την θέση αυτή θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους που με βοήθησαν στην ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια μου κα. Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του εργαστηρίου Εδαφολογίας για την ανάθεση αυτής της έρευνας, για την χρήσιμη καθοδήγηση που μου πρόσφερε απλόχερα και φυσικά για τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσε με ιδιαίτερη προθυμία.

Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω τον Διδάκτορα κ. Ζαχαρία Ιωάννου για την σημαντική καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, μέσα από τις χρήσιμες συμβουλές και προτάσεις του, καθώς και για την υποστήριξη του ιδιαίτερα σε υπολογιστικά θέματα, αλλά και σε κάθε δύσκολη στιγμή της έρευνας.

Επιπλέον, θα ήταν σημαντική παράληψη να μην ευχαριστήσω τον Λέκτορα κ. Βασίλειο Αντωνιάδη καθώς και όλο το προσωπικό του εργαστηρίου εδαφολογίας για το φιλικό κλίμα που υπήρχε, το σεβασμό, την κατανόηση και την άψογη συνεργασία τους.

Τέλος, νοιώθω την ανάγκη να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου, τους γονείς μου και την αδερφή μου, για την αμέριστη ηθική συμπαράσταση που δέχτηκα καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς και για την οικονομική τους συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

1. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

1.1. Εισαγωγή

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και τα εδάφη. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της προσρόφησης αλλά και κύριος λόγος του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει, είναι το γεγονός ότι παρέχει την δυνατότητα απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών, μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησης τους στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, επομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών και υδατικών όγκων. [1]

Ο όρος προσρόφηση (adsorption), χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη συσσώρευση διαλυμένων ιόντων, ατόμων ή και μορίων στη διεπιφάνεια, συνήθως στερεού – υγρού και στερεού – αερίου, με αποτέλεσμα την κατανομή των μορίων μεταξύ στερεού και ρευστού. [2]

Για να αυξηθεί η συσσώρευση της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια.[2] Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφούμενο υλικό (adsorbate) και η επιφάνεια στην οποία γίνεται η συσσώρευση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent).[3]

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι οι εξής: [3]

- ✓ **Φυσική προσρόφηση:** Η προσρόφηση αυτή οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
- ✓ **Χημική προσρόφηση:** Η προσρόφηση αυτού του τύπου οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφανείας.
- ✓ **Ηλεκτροστατική προσρόφηση:** Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονταλλακτών όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Παράμετροι φυσικής και χημικής προσρόφησης

Παράμετρος	Φυσική ρόφηση	Χημική ρόφηση
Θερμότητα ρόφησης (ΔH)	Χαμηλή, <2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης	Υψηλή, >2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης
Φύση της προσροφούμενης φάσης	Μονοστρωματική ή πολυστρωματική, μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	Μόνο μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό
Εύρος Θερμοκρασίας	Σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	Πιθανή πραγματοποίηση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
Δυνάμεις Προσρόφησης	Μη μεταφορά ηλεκτρονίων, αν και μπορεί να δημιουργηθεί πόλωση της προσροφούμενης ουσίας	Μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δημιουργία δεσμού ανάμεσα σε προσροφούμενη ουσία και επιφάνεια
Αντιστρεψιμότητα	Ταχεία, δεν απαιτεί ενεργοποίηση, αναστρέψιμη	Απαιτεί ενεργοποίηση, μπορεί να είναι βραδεία και μη αναστρέψιμη

Η σημαντικότερη παράμετρος για μεγάλη προσροφητική ικανότητα είναι η εσωτερική επιφάνεια στα πορώδη υλικά. Αύξηση συσσώρευσης διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού συνεπάγεται μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. [2]

1.2. Βασικές αρχές προσρόφησης

1.2.1. Κινητική προσρόφησης

Η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

- ✓ **Μεταφορά στη μάζα του υγρού:** Περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση μέσω της κύριας μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ που περιβάλλει τον προσροφητή.
- ✓ **Μεταφορά με διάχυση στο επιφανειακό στρώμα:** Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή.
- ✓ **Μεταφορά μέσω των πόρων:** Περιλαμβάνει την μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή.
- ✓ **Ρόφηση στη στερεή επιφάνεια:** Περιλαμβάνει την σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Το πιο αργό στάδιο αναφέρεται ως ρυθμιστικό βήμα. Γενικά αν η φυσική προσρόφηση είναι η κυρίαρχη μέθοδος προσρόφησης, ένα από τα βήματα που περιλαμβάνουν μεταφορά με διάχυση θα είναι αυτό που ρυθμίζει το βαθμό μεταφοράς, γιατί ο ρυθμός της φυσικής προσρόφησης είναι μικρός. Σε περιπτώσεις που η χημική προσρόφηση είναι η κύρια μέθοδος προσρόφησης, το βήμα της ρόφησης έχει παρατηρηθεί να είναι το ρυθμορυθμιστικό. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης έχει επιτευχθεί ισορροπία.

Η προσρόφηση μπορεί να γίνει στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων, στους μακροπόρους, στους μεσοπόρους, στους μικροπόρους και στους υπομικροπόρους.[4]

1.2.2.Κινητικές προσρόφησης

Μια χημική αντίδραση χαρακτηρίζεται σαν μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή κ.λ.π. όταν μόνο ένα, δύο ή τρία μόρια, αντίστοιχα, λαμβάνουν ενεργό μέρος σ' αυτή. Οι μονομοριακές αντιδράσεις ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης, η ταχύτητα τους, είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση ενός μόνο αντιδρώντος συστατικού. Μια διμοριακή αντίδραση είναι απαραίτητως δευτέρας τάξεως, ενώ το αντίθετο δεν ισχύει. Αυτό σημαίνει ότι, συχνά, η τάξη μιας αντίδρασης απλώς περιγράφει τη μαθηματική εξίσωση του ρυθμού με τον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση ή τον εκθέτη της εξίσωσης και δεν αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα του υπό μελέτη συστήματος. Ένας μεγάλος αριθμός μόνο- διμό- αλλά και τριμοριακών αντιδράσεων ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Δηλαδή η ταχύτητα τους δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση κανενός συστατικού της αντίδρασης. Ωστόσο, όταν αλλάξουν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση τότε η τάξη μιας αντίδρασης μπορεί να αλλάξει και αυτή.

Για την εύρεση του μηχανισμού οποιασδήποτε αντίδρασης δεν αρκεί μόνον ο καθορισμός της τάξεώς της. Συχνά απαιτούνται πολύπλευρες πληροφορίες που εξάγονται με διάφορες μεθόδους καθώς και μια επαρκή γνώση της χημικής συμπεριφοράς των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ή προκύπτουν από αυτήν. Τότε μόνο μπορούν να εξακριβωθούν τα ενδιάμεσα στάδια και οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή των κινητικών μοντέλων προσρόφησης.[5]

1.2.3.Μοντέλα κινητικής

Η κινητική ανάλυση δεν επιτρέπει μόνο τον προσδιορισμό του ρυθμού της ρόφησης, αλλά από αυτήν είναι δυνατό να προκύψουν πληροφορίες, οι οποίες με την κατάλληλη ερμηνεία, επιτρέπουν τη διατύπωση λογικών υποθέσεων για τον πιθανό μηχανισμό που λαμβάνει χώρα και τα στάδια μέσω των οποίων σχηματίζονται τα τελικά προϊόντα. Σε ένα σύστημα είναι δυνατό να δρουν ταυτόχρονα περισσότερες από μία διεργασίες, κάτι που καθιστά τον προσδιορισμό του ολικού κινητικού μοντέλου περίπλοκο. Συνήθως γίνεται η παραδοχή ότι μία από τις διεργασίες κυριαρχεί σε σχέση με τις άλλες και αποτελεί το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό. Για τον προσδιορισμό του πιθανού μηχανισμού ρόφησης διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί. Με σκοπό να βρεθεί η κατάλληλη μαθηματική έκφραση της εξαρτήσεως της πορείας του φαινομένου από το χρόνο, εξετάζεται η δυνατότητα προσαρμογής των κινητικών εξισώσεων στα πειραματικά δεδομένα του προσροφητικού συστήματος.

1.2.3.1.Εξίσωση ψευδό – πρώτης τάξης (Pseudo – first order)

Το ψευδό – πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο, προέρχεται από τον Lagergren [18, 19, 20] και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Όπου q_e και q_t είναι ποσότητες σε γραμμομόρια της προσροφημένης χρωστικής ανά γραμμάριο προσροφητικού στην ισορροπία και σε χρόνο t αντίστοιχα, και K_1 είναι το ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδό – πρώτης τάξης απορρόφησης (min^{-1}). Η κλίση της ευθείας του $\log(q_e - q_t)$ σε σχέση με τον χρόνο χρησιμοποιείται για να καθοριστεί το ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδό – πρώτης τάξης απορρόφησης, k_1 και το σημείο για την απορρόφηση στην ισορροπία, q_e .

1.2.3.2. Εξίσωση ψευδό – δεύτερης τάξης (Pseudo – second order)

Το ψευδό – δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο, μπορεί να εκφραστεί ως εξής : [21]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

όπου k_2 ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) είναι τον ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδό- δεύτερης τάξης απορρόφησης. Η κλίση της ευθείας t/q_t σε σχέση με τον χρόνο, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της προσρόφησης στην ισορροπία, q_e και στην συνέχεια από το σημείο τομής μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό της σταθεράς k_2 ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) της ψευδό – δεύτερης τάξης απορρόφησης.

1.2.3.3. Εξίσωση Elovich

Η εξίσωση elovich δημιουργήθηκε από μια εργασία του Zeldowitsch [22] και πρόσφατα χρησιμοποιήθηκε για την επιτυχή περιγραφή της προσρόφησης ρύπων από ανθρακούχα υδατικά διαλύματα και μη ανθρακούχα υλικά. Μπορεί να εκφραστεί ως εξής :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

όπου α ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) είναι ο αρχικός ρυθμός απορρόφησης και η παράμετρος β (gg^{-1}) έχει σχέση με την έκταση της καλυπτόμενης επιφάνειας, και της ενέργειας ενεργοποίησης για την χημειορρόφηση. Εάν η εξίσωση είναι έγκυρη, τότε η ευθεία γραμμή προκύπτει από την αποτύπωση του q_t σε σχέση με το $\ln t$. Η κλίση της ευθείας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του $1/\beta$ και στην συνέχεια από το σημείο τομής μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα προσρόφησης $\ln(\alpha\beta) / \beta$.

1.2.3.4. Μοντέλο ενδο – σωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion)

Η μεταφορά του προσροφητή από την υδατική φάση στην επιφάνεια των απορροφητικών σωματιδίων εμφανίζεται σε διάφορα στάδια. Η συνολική διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να ελέγχεται είτε από ένα βήμα π.χ. film ή εξωτερική διάχυση, διάχυση πόρων, επιφανειακή διάχυση και προσρόφηση στην επιφάνεια των πόρων ή από συνδυασμό περισσότερων από ένα βήμα. Το ποσοστό της παραμέτρου της ενδο – σωματιδιακής διάχυσης μπορεί να οριστεί ως εξής : [23, 24]

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C$$

όπου q_t είναι η ποσότητα που προσροφήθηκε σε χρόνο t , C είναι το σημείο τομής και K_{id} ($\text{mg/gmin}^{0.5}$) είναι το ποσοστό της σταθεράς της ενδο – σωματιδιακής διάχυσης. Εάν η παλινδρόμηση (regression) του q_t σε σχέση με το $t^{0.5}$ είναι γραμμική και περνά διαμέσου της προέλευσης, τότε η ενδο – σωματιδιακή διάχυση είναι το μοναδικό ρυθμορυθμιστικό βήμα.

1.2.3.5. Τυπική απόκλιση

Η εφαρμογή των τεσσάρων κινητικών μοντέλων μπορεί περαιτέρω να επικυρωθεί από την κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση, Δq (%) η οποία ορίζεται ως εξής : [25]

$$\Delta q (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum[(q_{texp} - q_{tealc})/q_{texp}]^2}{N - 1}}$$

όπου N είναι ο αριθμός των δεδομένων, q_{texp} και q_{tealc} είναι η πειραματική και η υπολογισμένη προσρόφηση αντίστοιχα. Η σταθερά συσχέτισης, r^2 , και η κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση $\Delta q(\%)$ είναι οι κατάλληλες παράμετροι που δείχνουν το κινητικό μοντέλο που περιγράφει καλύτερα τα πειράματα της προσρόφησης. Όσο υψηλότερη είναι η τιμή του r^2 και όσο χαμηλότερη η τιμή το Δq (%) τόσο καλύτερο είναι το αποτέλεσμα.

1.2.4. Ισόθερμες προσρόφησης

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή. Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή, q_e , και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, C_e , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης.[4] Η ισόθερμη προσρόφησης συνεπώς αντιπροσωπεύει την σχέση ισορροπίας ανάμεσα στην συγκέντρωση στην προσροφημένη φάση και στην υγρή.

Η ποσότητα προσροφήματος που προσροφάται μπορεί να υπολογιστεί με την παρακάτω εξίσωση:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Όπου,

q_e : η συγκέντρωση της προσροφημένης φάσης στον προσροφητή μετά από την ισορροπία σε mg προσροφήματος/ g προσροφητή,

C_0 : η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα,

C_e : η συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα μετά την επίτευξη της ισορροπίας mg/L ,

V : ο όγκος της υγρής μάζας,

m : η μάζα του προσροφητή

1.2.4.1. Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης

Οι ισόθερμες της προσρόφησης γενικά κατατάχθηκαν με βάση το πλήθος των διαθεσίμων πειραματικών δεδομένων σε διάφορες κατηγορίες. [6] Έτσι για την περιγραφή διαφόρων τύπων ισόθερμων προτάθηκαν διάφορες εξισώσεις.

1.2.4.1.1. Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης. Οι προϋποθέσεις που ισχύουν για την παραγωγή της εξίσωσης είναι οι εξής: [7,2,4]

- ✓ Η προσρόφηση λόγω του ότι εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων, οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο. Έχει ως αποτέλεσμα την μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, η οποία εκφράζει και την μέγιστη προσρόφηση.
- ✓ Η προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη.
- ✓ Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.
- ✓ Τέλος θεωρεί ότι όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση του προσροφήματος στην έκταση της επιφάνειας.

Όμως οι περισσότερες από τις παραδοχές αυτές δεν γίνονται δεκτές για ετερογενείς επιφάνειες όπως αυτές των εδαφών, η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται μόνο για καθαρά ποιοτικούς και περιγραφικούς σκοπούς. [7]

Η εξίσωση Langmuir εκφράζεται από την πιο κάτω σχέση:

$$q_{eq} = \frac{K_L C_{eq} q_m}{1 + K_L C_{eq}}$$

Όπου,

q_{eq} : η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg g^{-1}),

C_{eq} : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mg L^{-1}),

K_L : η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης και

q_m : η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση C. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. [4]

Η παραπάνω εξίσωση (1.5) συνήθως χρησιμοποιείται τροποποιημένη υπό τη γραμμική της μορφή:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_{eq}$$

Η μορφή αυτή χρησιμοποιείται πολλές φορές για τον προσδιορισμό των σταθερών K_L και q_m , με κλίση $1/q_m$ και σημείο τομής με τον άξονα των y , $1/K_L q_m$. Ωστόσο προκειμένου να προβλέψουμε αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή μη στην ισόθερμη αυτή, υπολογίζετε και ο αδιάστατος συντελεστής R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Όπου,

C_0 : η μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (mg/l) στο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκε και

K_L : ο συντελεστής της ισόθερμης Langmuir (l/mg)

Ο αδιάστατος συντελεστής R_L έχει την εξής φυσική σημασία:

$R_L > 1$, η διαδικασία της προσρόφησης δεν ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$R_L = 1$, η διαδικασία της προσρόφησης είναι γραμμική

$R_L < 1$, η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$R_L = 0$, η διαδικασία της προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη.

Πολλοί ερευνητές έδειξαν ότι τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγραφούν με την προσομοίωση της προσρόφησης με την εξίσωση της ισόθερμης του Langmuir από επιμέρους γραμμικά τμήματα, αποδίδοντας τα σε διαφορετικές θέσεις προσρόφησης. Άλλες μελέτες, έδειξαν ότι η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμη αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση, αντίθετα οι αποκλίσεις από την ισόθερμη του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμνιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμη του Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ισόθερμος Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμνιση. [8]

1.2.4.1.2. Ισόθερμη Freundlich

Μια βελτιωμένη μορφή του μοντέλου Langmuir προτάθηκε από τον Freundlich (1926) και στη συνέχεια εξηγήθηκε θεωρητικά από τον Adamson (1976). Ο Freundlich θεώρησε ότι η ισόθερμος σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια η οποία αποτελείται από ετερογενή κέντρα. Στην περίπτωση αυτή, το ολικό ποσό που προσροφάται είναι ίσο με το άθροισμα των ισόθερμων Langmuir, το καθένα με την δική του θερμότητα προσρόφησης. Η εξίσωση Freundlich έχει την εξής μορφή:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$$

Όπου,

q_{eq} : το ποσό της ουσίας που προσροφάται σε $mg g^{-1}$.

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

q (mole) $^{1-1/n}$ kg $^{-1}$ (m 3) $^{1/n}$

C_{eq} : η συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος σε κατάσταση ισορροπίας σε mg L $^{-1}$

n_F : η σταθερά προσρόφησης

Η εξίσωση αυτή είναι εμπειρική και περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια.

Με βάση την τιμή του $1/n$, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης: [2]

- ✓ Εάν $1/n = 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.
- ✓ Εάν $1/n = 1$, η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος A είναι ίση με τη σταθερά K του νόμου του Henry.
- ✓ Εάν $1/n < 1$, η ισόθερμος είναι ευνοϊκή (favorable).
- ✓ Εάν $1/n > 1$, η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή (unfavorable)

Πολλές φορές η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται με την γραμμικοποιημένη της μορφή, για την εύρεση του συντελεστή K και του n μέσω της σχεδίασης ευθείας ελαχίστων τετραγώνων από πειραματικά δεδομένα:

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_{eq}$$

Η σχέση αυτή λέγεται λογαριθμική εξίσωση Freundlich και η γραφική παράσταση του $\log q_{eq}$ έναντι του $\log C_{eq}$ δίνει ευθεία γραμμή.

Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα της εξίσωσης Freundlich είναι το γεγονός ότι δεν προβλέπει ένα μέγιστο προσρόφησης. Ο όρος K υποδηλώνει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας. Μολονότι πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει συχνά τις παραμέτρους K_F και $1/n_F$ προκειμένου να συμπεράνουν τους μηχανισμούς προσρόφησης και έχουν ερμηνεύσει τις πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμης ως ενδείξεις διαφορετικών θέσεων δέσμευσης, τα διαγράμματα ισόθερμων που προκύπτουν, δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τους μηχανισμούς προσρόφησης στις επιφάνειες των εδαφικών συστατικών, αφού δίνουν καλή προσέγγιση ανεξαρτήτως του μηχανισμού προσρόφησης.[7]

1.2.4.1.3. Ισόθερμη Dubinin-Radushkevish - Polanyi (D-R)

Η θεωρία γεμίσματος των μικροπόρων υλικών βασίζεται στην θεωρία Polanyi και έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμη στο πεδίο ηλιακής ψύξης. Το μοντέλο D-R υπακούει στην εξίσωση:

$$\ln q_e = \ln Q_m - k_d \varepsilon^2$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

Όπου,

q_e : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου (mg g $^{-1}$)

q_m : η μέγιστη προσροφητική ικανότητα (mg g^{-1})

k_d : η σταθερά που συνδέεται με την ενέργεια ρόφησης

ϵ : Polyanionic potential

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας σε διάλυμα μετά το πέρας της προσρόφησης, mg L^{-1}

Η σταθερά k_d βοηθάει στον υπολογισμό της μέσης ελεύθερης ενέργειας E (kJ/mol) της ρόφησης ανά μόριο προσροφούμενου μετάλλου, όταν αυτό μεταφέρεται στην επιφάνεια του στερεού και η σχετική εξίσωση είναι:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_d}}$$

Η φύση της ρόφησης είναι δυνατόν να καθοριστεί από τα αποτελέσματα του μοντέλου D-R, δηλαδή εάν αυτή είναι φυσική ή χημική. Επίσης η ελεύθερη ενέργεια ροφήσεως E δίνει πληροφορίες σχετικές με το μηχανισμό της ρόφησης (φυσική ή χημική). Εάν η E βρίσκεται μεταξύ των τιμών 8-16 kJ/mol τότε η ρόφηση θεωρείται χημική. Αν η E είναι μικρότερη των 8 kJ/mol , τότε η ρόφηση θεωρείται φυσική. [9]

1.2.5. Ιοντοεναλλαγή

1.2.5.1. Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο αναλύεται το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής σε συστήματα υγρού – στερεού και γίνεται μια σύντομη αναφορά σε θέματα ισορροπίας και κινητικής, μέσω των οποίων μελετάται η διεργασία αυτή. Ακολούθως, το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής εξειδικεύεται σε ειδικό κεφάλαιο, στους ζεόλιθους, καθώς τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας.

1.2.5.2. Γενικά

Οι διεργασίες της ιοντοεναλλαγής είναι κατά βάση μεταθετικές χημικές αντιδράσεις μεταξύ ενός ηλεκτρολύτη διαλυμένου στη ρευστή φάση και ενός αδιάλυτου ηλεκτρολύτη (στερεά φάση) με τον οποίο το διάλυμα έρχεται σε επαφή. [10] Οι μηχανισμοί αυτών των αντιδράσεων και οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται μοιάζουν με τις διεργασίες της ρόφησης, που για τις πιο πολλές εφαρμογές της χημικής μηχανικής η ιοντοεναλλαγή μπορεί απλά να θεωρηθεί ως ειδική περίπτωση της ρόφησης. Έτσι όλες οι τεχνικές που συνήθως χρησιμοποιούνται στην προσρόφηση χρησιμοποιούνται και στην ιοντοεναλλαγή, όπως ανάλογες εκφράσεις για την ισορροπία ή την κινητική των δράσεων.

Στην ιοντοεναλλαγή χρησιμοποιείται μια στερεά φάση η οποία περιέχει δεσμικές ομάδες (bound groups) που φέρουν ιοντικό φορτίο (- ή +) συνοδευόμενο από ανταλλάξιμα ιόντα αντίθετου φορτίου. [11] Η στερεά φάση μπορεί να είναι συνθετική ρητίνη ή φυσικό προϊόν όπως π.χ. ζεόλιθος. Έτσι, υπάρχει η δυνατότητα να ανταλλάξει τα ιόντα που περιέχει η στερεά φάση με κάποια διαφορετικά ιόντα που περιέχονται στην υγρή φάση. Συνεπώς η ιοντοεναλλαγή παρουσιάζει μια σημαντική διαφορά, αφού μπορεί να θεωρηθεί ως αμφίδρομη ιοντική αντίδραση π.χ.:



όπου ο δείκτης (s)₂ σημαίνει πως το δυσθενές Ca²⁺ καταλαμβάνει δύο θέσεις εναλλαγής.

Η ιοντοεναλλαγή δεν είναι μια διαδικασία μεταφοράς μιας ουσίας από τη μια φάση στην άλλη, όπως είναι η φυσική ρόφηση και αποκατάσταση κάποιας ισορροπίας, αλλά περιλαμβάνει εναλλαγή ιόντων και την αποκατάσταση μιας ιοντικής ισορροπίας. Έτσι υπάρχουν περιπτώσεις ιοντοεναλλαγής, όπου η αντίδραση είναι το ελέγχον στάδιο και χρειάζεται να γίνει μια πιο ειδική εξέταση του φαινομένου. [10]

Η βασική διαφορά της ιοντοεναλλαγής με την συνήθη ρόφηση είναι ότι η πρώτη είναι μια διαδικασία στοιχειομετρική, δηλαδή το κάθε ιόν το οποίο απομακρύνεται από το διάλυμα αντικαθίσταται από ένα ισοδύναμο ποσό άλλου ιοντικού είδους του ίδιου φορτίου. [12] Στη συνήθη ρόφηση, μια διαλυμένη ουσία (ηλεκτρολύτης ή μη) λαμβάνεται από το στερεό χωρίς να αντικαθίσταται από κάποιο άλλο είδος. Συνήθως στην ιοντοεναλλαγή, σαν φαινόμενο ανακατανομής ιόντων, πρωτεύοντα ρόλο παίζει η διάχυση και οι χημικοί παράγοντες είναι λιγότερο σημαντικοί από ότι μπορεί να είναι στη ρόφηση, όπου η διαλυμένη ουσία μπορεί να συγκρατείται από το στερεό με δυνάμεις οι οποίες δεν είναι πάντα καθαρά ηλεκτροστατικές: το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως φυσικό, αφού η θερμότητα που εκλύεται στα φαινόμενα ιοντοεναλλαγής είναι συνήθως μικρή (2 – 10 kcal/mol). [12]

1.2.5.3. Η Θεωρία της ιοντοεναλλαγής

Οι ιοντοεναλλάκτες αποτελούνται από ένα δίκτυο το οποίο διατηρείται με χημικούς δεσμούς ή ενέργεια πλέγματος. Αυτό το δίκτυο περιέχει ένα θετικό ή αρνητικό πλεονάζον φορτίο (surplus charge) το οποίο αντισταθμίζεται από ιόντα αντίθετου φορτίου τα οποία και καλούνται ιόντα αντιστάθμισης ή εναλλάξιμα ιόντα (counter ions). Αυτά είναι τελικά τα ιόντα που εναλλάσσονται. Η ρόφηση ενός ηλεκτρολύτη αυξάνει την περιεκτικότητα σε ιόντα αντιστάθμισης του ιοντοεναλλάκτη. Τα ροφημένα αυτά ιόντα εμφανίζονται στο περιβάλλον, όπου προϋπάρχουν τα ιόντα που αντισταθμίζουν το φορτίο του δικτύου του ιοντοεναλλάκτη και συνοδεύονται από ένα ισοδύναμο ποσό συνοδευτικών ιόντων αντίθετου φορτίου (co – ions). [12] Αυτά είναι κινούμενα ιόντα με φορτίο ίδιου πρόσημου με αυτό του δικτύου.

Ως χωρητικότητα ιοντοεναλλάκτη (capacity) ορίζεται το σύνολο των αντισταθμιστικών ιόντων σε γραμμοισοδύναμα (counter ion equivalents) που περιέχονται ανά μονάδα μάζας του ιοντοεναλλάκτη. Η χωρητικότητα θεωρείται σταθερή και ανεξάρτητη των πειραματικών συνθηκών. Μπορεί να αναφερθεί και ως μέγιστη χωρητικότητα. Ωστόσο, υπάρχουν διάφοροι ορισμοί για την έννοια της χωρητικότητας όπως π.χ. η ροφητική χωρητικότητα, που αναφέρεται στο ποσό της διαλυμένης ουσίας, που λαμβάνεται λόγω της ρόφησης (και όχι λόγω ιοντοεναλλαγής), προς μια καθορισμένη ποσότητα ιοντοεναλλάκτη. Ως εκλεκτικότητα (selectivity) περιγράφεται η ικανότητα που παρουσιάζουν οι ιοντοεναλλάκτες στο να διαχωρίζουν και να ροφούν εκλεκτικά διάφορα ιόντα.

Σε αυτό το σημείο θα αναλυθεί επιγραμματικά το μοντέλο του φορτισμένου σπόγγου για τους ιοντοεναλλάκτες (charged sponge model). [12] Σύμφωνα με αυτό το απλό

μοντέλο, ένας ιοντοεναλλάκτης μπορεί να προσομοιωθεί με ένα σπόγγο με τα ιόντα να ρέουν μέσα στους πόρους του. Όταν ο σπόγγος βρεθεί μέσα σε ένα διάλυμα, τα ιόντα που περιέχει (counter ions) μπορούν να φύγουν από τους πόρους και να βγουν έξω από αυτούς. Ωστόσο, η ηλεκτρική ουδετερότητα πρέπει να διατηρηθεί, δηλαδή το πλεονάζον φορτίο του σπόγγου πρέπει να αντισταθμιστεί με στοιχειομετρικώς ισοδύναμο αριθμό ιόντων, τα οποία θα βρεθούν μέσα στους πόρους. Έτσι, ένα ιόν του σπόγγου μπορεί να "δραπετεύσει" από τον σπόγγο μόνον όταν την ίδια στιγμή ένα άλλο ιόν χάσει την ελευθερία του και τεθεί στην υπηρεσία του σπόγγου με σκοπό να χρησιμοποιηθεί μαζί με τα άλλα "φυλακισμένα" ιόντα στην αντιστάθμιση του φορτίου του δικτύου. Μέσα από αυτή τη διαδικασία και μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα αποκαθίσταται ισορροπία, μετά την οποία θα σταματήσει η καθαρή μεταφορά μάζας (ιόντων). Έπειτα, τόσο ο σπόγγος όσο και το περιβάλλον του διαλύματος θα περιέχουν συγκεκριμένη ποσότητα μίγματος ιόντων, που πριν υπήρχαν διαχωρισμένα στην μια ή στην άλλη φάση. Οι λόγοι των συγκεντρώσεων των ιόντων σε κάθε φάση δεν είναι αναγκαίο να είναι ίδιοι. Πάντως, πρέπει να σημειωθεί πως οι πόροι του σπόγγου καταλαμβάνονται όχι μόνον από τα ανταλλάξιμα ιόντα, αλλά και από μόρια του διαλύτη και από άλλα συστατικά του διαλύματος. Η εισχώρηση διαλύτη στους πόρους του σπόγγου οδηγεί στη διόγκωση του (swelling). Η εισχώρηση και κατακράτηση των διαλυμένων ουσιών από τη στερεά φάση καλείται συνήθως ρόφηση και είναι στην ουσία μια κατανομή των ιόντων μεταξύ των δύο ρευστών φάσεων: αυτής του κυρίως διαλύματος και αυτής του διαλύματος που βρίσκεται μέσα στους πόρους. [12]

Το απλό μοντέλο που έχει περιγραφεί εξηγεί τις πιο σημαντικές ιδιότητες των ιοντοεναλλακτών και άρα και το ίδιο το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής. Δείχνει γιατί η ιοντοεναλλαγή είναι μια στοιχειομετρική διεργασία και γιατί η χωρητικότητα δεν εξαρτάται από τη φύση των ιόντων. Ο φυσικός λόγος των δύο αυτών γεγονότων είναι η απαίτηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας. Επιπροσθέτως, το μοντέλο δείχνει ότι η ιοντοεναλλαγή είναι μια στατιστική ανακατανομή των ιόντων μεταξύ του ρευστού των πόρων και του εξωτερικού διαλύματος, μια διαδικασία στην οποία παίρνει μέρος το δίκτυο του σπόγγου, αφού δημιουργεί το ηλεκτροστατικό πεδίο.

Το μοντέλο, επίσης, περιγράφει σωστά την κινητική του φαινομένου. Η ιοντοεναλλαγή είναι μια διαδικασία διάχυσης. Ο ρυθμός της εξαρτάται από τις κινητικότητες των ιόντων που παίρνουν μέρος στην εναλλαγή. Έτσι η κινητική της ιοντοεναλλαγής διαχωρίζεται από την κινητική των χημικών αντιδράσεων, με την κλασική τουλάχιστον έννοια. Ο ιοντοεναλλάκτης προτιμά το ιόν με:

- ✓ Το μεγαλύτερο σθένος
- ✓ Το μικρότερο όγκο
- ✓ Τη μεγαλύτερη δυνατότητα πολώσεως (polarizability)

και το ιόν το οποίο αλληλεπιδρά ισχυρότερα είτε με τη δραστική ομάδα (fixed ionic groups) του ιοντοεναλλάκτη είτε με τη μήτρα (matrix) του ιοντοεναλλάκτη. [12] Κατά κανόνα, η εκλεκτικότητα (selectivity) ενός ιοντοεναλλάκτη βελτιώνεται με την αύξηση του βαθμού διασταύρωσης στη μήτρα (degree of crosslinking) ή με τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος και της θερμοκρασίας. Αυτή η εξάρτηση της εκλεκτικότητας από τη

θερμοκρασία παρουσιάζει εξαιρέσεις, όπως γίνεται στην περίπτωση των δισθενών ιόντων, όπου η εκλεκτικότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. [12]

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί πως ένας ιοντοεναλλάκτης μπορεί να ροφήσει διαλυμένες ουσίες από διάλυμα με το οποίο είναι σε επαφή: η συμπεριφορά κατά τη ρόφηση των ασθενών ηλεκτρολυτών μοιάζει με αυτή των μη ηλεκτρολυτών. Ωστόσο, οι ισχυροί ηλεκτρολύτες έρχονται αντιμέτωποι με ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο δημιουργείται κατά τη διαδικασία της ρόφησης. Η ισορροπία που λαμβάνει χώρα είναι αποτέλεσμα της αντιστάθμισης της διάχυσης των ιόντων (που ως σκοπό έχει την εξαφάνιση των διαφορών συγκέντρωσης) και του ηλεκτρικού πεδίου που υπάρχει λόγω της μεταφοράς φορτίου μαζί με τη μάζα: έστω ένας κατιοντικός ιοντοεναλλάκτης μορφής $R - A$ που βυθίζεται μέσα σε αραιό διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη ίδιου κατιόντος A . Είναι φανερό πως υπάρχουν διαφορές συγκεντρώσεων στις δύο φάσεις, αφού η συγκέντρωση των κατιόντων είναι μεγαλύτερη στη φάση του ιοντοεναλλάκτη και η συγκέντρωση των ανιόντων μεγαλύτερη στη φάση του διαλύματος. Εάν δεν ήταν φορτισμένα τα ιόντα, αυτή η διαφορά συγκέντρωσης θα μηδενιζόταν με μεταφορά μάζας (διάχυση). Ωστόσο, μια τέτοια διαδικασία θα διατάρασσε την ηλεκτρική ουδετερότητα, αφού στην πραγματικότητα η μάζα μεταφέρει και φορτίο. Τα ανιόντα που μεταφέρονται στη φάση του ιοντοεναλλάκτη και τα κατιόντα που μεταφέρονται στη φάση του διαλύματος (με απώτερο σκοπό το μηδενισμό των διαφορών συγκέντρωσης) δημιουργούν ένα ηλεκτρικό πεδίο: τα πρώτα ιόντα, τα οποία λόγω της διάχυσης μεταφέρονται, δημιουργούν μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο φάσεων. Το δυναμικό αυτό του ηλεκτρικού πεδίου ονομάζεται "Donnan potential" και ο ηλεκτρολύτης στην ουσία, τουλάχιστον μερικώς, αποκλείεται λόγω αυτού του δυναμικού από τη φάση του ιοντοεναλλάκτη (Donnan Exclusion). [12] Το δυναμικό Donnan εμφανίζεται και στο φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής: αντισταθμίζει την τάση των εναλλάξιμων ιόντων να διαχυθούν προς το διάλυμα έλκοντας τα προς το εσωτερικό του ιοντοεναλλάκτη. Η ένταση της δύναμης με την οποία το δυναμικό Donnan επιδρά στα ιόντα που εναλλάσσονται είναι ανάλογη με το φορτίο τους. Έτσι, το ιόν με το μεγαλύτερο φορτίο προτιμάται από τον ιοντοεναλλάκτη.

1.2.5.4. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα (χωρητικότητα)

Το θέμα της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των ορυκτών (χωρητικότητα) αναλύεται σε ξεχωριστή παράγραφο λόγω της πολυπλοκότητας που εμφανίζει τόσο η έννοια, όσο και ο πειραματικός προσδιορισμός της.

Η πιο σημαντική ιδιότητα των ζεόλιθων, όσον αφορά την ιοντοεναλλαγή, είναι η ικανότητα τους να ροφούν και να συγκρατούν στη δομή τους τα κατιόντα, τα οποία είναι αναγκαίο να απομακρυνθούν από κάποιο διάλυμα. Οι ιοντοεναλλάκτες χαρακτηρίζονται από ποσοτικής άποψης χρησιμοποιώντας την έννοια της χωρητικότητας, η οποία τυπικά ορίζεται ως ο αριθμός των ιοντογενών κέντρων (ionogenic groups) σε γραμμοϊσοδύναμα, τα οποία περιέχονται σε συγκεκριμένη ποσότητα υλικού. Η θεωρητική χωρητικότητα, όπως μόλις ορίστηκε, είναι μια σταθερά η οποία χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των ζεόλιθων. Ωστόσο, αυτές οι θέσεις ιοντοεναλλαγής (ιοντογενή κέντρα) δεν είναι όλες προσπελάσιμες κατά τη διαδικασία της ιοντοεναλλαγής. Οι ζεόλιθοι, για παράδειγμα αποκλείουν κάποια ιόντα, τα οποία είναι πολύ μεγάλα για να εισέλθουν μέσα στο

αργιλοπυριτικό πλέγμα. [13] Επίσης, κάποιες από τις θέσεις εναλλαγής, οι οποίες συνήθως υπολογίζονται με χημική ανάλυση του υλικού, μπορεί να είναι συστατικά ξένων ενώσεων, όπως διάφορα άλατα, και άρα κακώς προσμετρώνται ως ιοντοεναλλάξιμα ιόντα, ενώ υπάρχουν και περιπτώσεις, όπου κάποιες θέσεις εναλλαγής βρίσκονται σε θέσεις δυσπρόσιτες για τα ιόντα, φαινόμενο το οποίο έχει παρατηρηθεί συχνά στην περίπτωση των ζεόλιθων. [14]

Από πρακτική άποψη, είναι πιο σημαντικό να προσδιοριστεί ο αριθμός αυτών των ιόντων, που μπορούν να ροφηθούν ή να εναλλαχθούν, παρά η θεωρητική χωρητικότητα. Η φαινόμενη ή ενεργή ιοντοεναλλακτική ικανότητα (χωρητικότητα), η οποία μετράται με ιοντοεναλλακτικές μεθόδους, εκφράζεται ως η ποσότητα των εναλλάξιμων ιόντων του υλικού ανά συγκεκριμένη ποσότητα αυτού και εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες. [15]

Για την περίπτωση των ζεόλιθων, ένας από τους συνήθεις τρόπους μέτρησης της ολικής ή θεωρητικής χωρητικότητας, όπως προαναφέρθηκε, είναι η χημική ανάλυση του υλικού και ισοδυναμεί με το άθροισμα των γραμμοϊσοδυνάμων των κατιόντων Na, Ca, K και Mg ανά γραμμάριο υλικού. [14,16]

Εκτός από τις πιο πάνω έννοιες, χρήσιμες θεωρούνται και οι πιο κάτω:

- ✓ Το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής για το κάθε μέταλλο, το οποίο όπως αποδεικνύεται πειραματικά δεν συμπίπτει για όλα τα μέταλλα, αλλά είναι αποτέλεσμα της δομής του μετάλλου σε συνδυασμό με την ιδιαίτερη δομή του ιοντοεναλλάκτη. Υπολογίζεται με διαδοχικές ισορροπήσεις έως την πλήρη εναλλαγή (κορεσμό) του υλικού στο μέταλλο που εξετάζεται και υπό τις συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης που ενδιαφέρουν
- ✓ Το μέγιστο επίπεδο σε ομοϊοντική μορφή, το οποίο ισοδυναμεί με τα περιεχόμενα γραμμοϊσοδύναμα Na ανά γραμμάριο υλικού, όπως αυτά προκύπτουν από χημική ανάλυση του υλικού, αφού πρώτα αυτό υποχρεωθεί σε εκτενή εναλλαγή με ιόντα Na, υπό έντονες συνθήκες, ώστε να αντικατασταθούν όλα τα ιόντα της στερεάς φάσης

Εν γένει τα παραπάνω μεγέθη, όπως θα αποδειχθεί και πειραματικά, δε συμπίπτουν. Το κάθε ένα από αυτά όμως δίνει διαφορετικές πληροφορίες και έχει ιδιαίτερη χρήση κατά την επεξεργασία μοντέλων και πειραμάτων:

- ✓ Η μέγιστη θεωρητική χωρητικότητα (TEC) είναι χρήσιμη για μια πρώτη σύγκριση μεταξύ διαφορετικών υλικών και σε θεωρητικές προσεγγίσεις
- ✓ Η ενεργή χωρητικότητα (EEC) είναι χρήσιμη για πειραματική σύγκριση, τόσο μεταξύ υλικών όσο και μεταξύ προκατεργασιών ή διαφορετικών μετάλλων
- ✓ Το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (MEL) είναι χρήσιμο για σύγκριση μεταξύ διαφορετικών μετάλλων, για την ανάλυση των ισόθερμων ιοντοεναλλαγής και τη λειτουργία σε κλίνη

- ✓ Το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής ομοϊοντικής μορφής (ME_{L_0}) είναι χρήσιμο για την ανάλυση των μοντέλων κινητικής, αφού δίνει το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής, το οποίο μπορεί να φτάσει το υλικό υπό έντονες συνθήκες (υψηλές συγκεντρώσεις και θερμοκρασία). [17]

Βιβλιογραφία

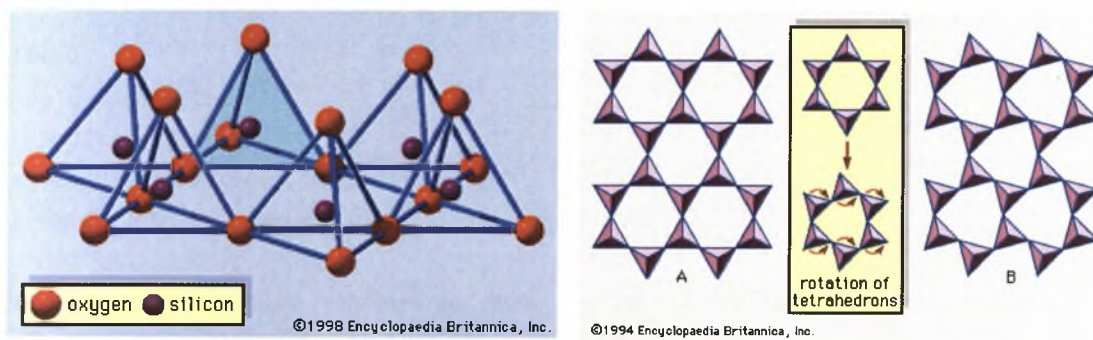
- [1]: Stumm, W. (1992). Chemistry of the solid-water interface. New York, John Wiley&Sons.
- [2]: «Ισορροπία ρόφησης ενός συστατικού», Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης
- [3]: Λέκκας, Δ. Θ., Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, «Διαχείριση Υδατικών Πόρων», Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος Μυτιλήνη, 1996.
- [4]: Metcalf & Eddy: "Wastewater Engineering, Treatment and Residue", McGraw- Hill, 4th edition, p. 1138-1162, 2003
- [5]: Δ. Ιωάννης – Χανδρινός, «Στοιχεία – Αρχές Χημικής Κινητική και Κατάλυσης, Γ' Έκδοση, Ε.Μ.Π, Αθήνα 1997
- [6]: Brunauer, S. 1945. "The Adsorption of Gases and Vapors. Vol. I. Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey.
- [7]: Spark, K. M., Johnson B.B., Wells J.D., (1995). "Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides."
- [8]: Veith, J. A., Sposito G., "On the use of the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena", *American Journal of Soil Science Society*, 41: 497-502, 1977.
- [9]: Argun Mehmet Emin, Sukru Dusrun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Kanatas, "Heavy Metal Adsorption by Modified Oak Sawdust: Thermodynamics and Kinetics", *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, p. 77-85, 2007
- [10]: E. R. Allen, D. W. Ming, In: Natural Zeolites' 93, D. W. Ming, F. A. Mumpton (editors), Brockport, New York, pag. 477 (1995)
- [11]: F. A. Mumpton, P. H. Fishman, The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Agriculture, Brockport, New York, Vol 45, No. 5 (1977)
- [12]: G. V. Tsitsishvilli, In: Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, D. Kallo, H. S. Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.367 (1988)
- [13]: J. Konta, "Clay and man: Clay raw materials in the service of man", *Applied Clay Science*, 10, 275 (1995)
- [14]: D. W. Leonard, The role of natural zeolite in industry (AIME Fall meeting), Tuscon, Arizona (1979)
- [15]: Loizidou M. "Ion exchange of lead and cadmium with the sodium and ammonium forms of some natural zeolites", Thesis for PhD, London 1982
- [16]: Z. Quanchang, S. Mingdi, D. Changlu, Z. Qixing, Z. Zhiguo, In: Zeolites, Synthesis, Technology and Application, B. Drzaj, S. Hocevar, S. Pejovnic (editors), Elsevier, pag.531 (1985)

- [17]: G. Gottardi, E. Galli, *Natural Zeolites*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1985)
- [18]: Aravindhana R., Raghava R., UnniNair B. (2009) *Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass*, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2–3) 688–694.
- [19]: Ioannou Z., Simitzis J. (2009) *Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons*, *Journal of Hazardous Materials* 171, 954–964
- [20]: Lagergren S. (1898) *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24, 1–39.
- [21]: Hameed B.H., Rahman A.A., (2008) *Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material*, *Journal of Hazardous Materials* 160: 576–581.
- [22]: Zeldowitsch J., (1934) *Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO and MnO₂*, *Acta Physicochimica URSS* 1, 364–449.
- [23]: McKay G., Otterburn M.S., Sweeney A.G. (1980). *The removal of colour from effluent using various adsorbents—III Silica: rate processes*, *Water Research*, 14, 15–20.
- [24]: Allen S.J., McKay G., Khader K.Y.H. (1989) *Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat*, *Environmental Pollution* 56, 39–50.
- [25]: Rawajfih Z., Nsour N. (2010) *Adsorption of γ -picoline onto acid-activated bentonite from aqueous solution*, *Applied Clay Science* 47, 421–427

2.Αργιλοπυριτικά ορυκτά

2.1.Εισαγωγή

Φυλλόμορφοι άργιλοι (clays) θεωρούνται τα κρυσταλλικά ορυκτά που περιέχουν ως κύρια συστατικά το αργίλιο και το πυρίτιο. Σε μερικά από τα σώματα αυτά, το αργίλιο υποκαθίσταται ολικά ή εν μέρει από μαγνήσιο ή σίδηρο και μερικά περιέχουν αλκάλια ή αλκαλικές γαίες ανάμεσα στα φύλλα τους. Αποτελούν συστατικά πολλών εδαφών και προέρχονται είτε από αποθέσεις ηφαιστειακής τέφρας, είτε αποτελούν το δευτερογενές προϊόν της αποσάρθρωσης πετρωμάτων αστρίων με την επίδραση διαλυμάτων πλούσιων σε μαγνήσιο και ασβέστιο. Με βάση τη δομή τους χωρίζονται στις ομάδες του τάλκη, του πυροφυλλίτη, της μίκας, του ιλλίτη, του χλωρίτη, του βερμικουλίτη, του σμεκτίτη, του κανδίτη, του σερπεντίτη και του παλυγορσκήτη [1].



(α)

(β)

Σχήμα 2.1 (α) Φύλλο τετραέδρων πυριτίου και (β) μορφή του φύλλου εξαγωνικών δακτυλίων τετραέδρων πυριτίου: (Α) σε ιδανικό σχηματισμό και (Β) μετά από περιστροφή των τετραέδρων.

2.2.Ζεόλιθος

2.2.1.Γενικά

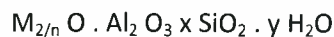
Οι ζεόλιθοι, είναι αργιλοπυριτικά υλικά με κρυσταλλική δομή που εμφανίζει κοιλότητες, οι οποίες καταλαμβάνονται από ιόντα και μόρια νερού. Αυτά παρουσιάζουν αξιόλογη ελευθερία κινήσεων, γεγονός που συντελεί στην εμφάνιση των φαινομένων της ιοντοεναλλαγής και της αφυδάτωσης στους ζεόλιθους. Ουσιαστικά, πρόκειται για ένυδρα κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά άλατα στοιχείων των ομάδων ΙΑ και ΙΙΑ του περιοδικού συστήματος, όπως το νάτριο, το κάλιο, το μαγνήσιο και το ασβέστιο. Ο όρος ζεόλιθος αποδίδεται στην ιδιότητα των συγκεκριμένων ορυκτών να αποβάλλουν το νερό που περιέχουν όταν θερμαίνονται, δίνοντας την εντύπωση ότι βράζουν. Η ποσότητα του προσροφημένου νερού στους διαύλους (ζεολιθικό νερό) κυμαίνεται από 10 – 25 % του αφυδατομένου μέλους. Το νερό αυτό αποβάλλεται συνεχώς με θέρμανση πάνω από 100 °C και μπορεί να επαναπροσροφηθεί με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας. Τα φαινόμενα της αφυδάτωσης και της ιοντοεναλλαγής στους ζεόλιθους είναι αντιστρεπτά. Στη φύση

απαντώνται περισσότερα από 30 είδη ζεολίθων από τα οποία τα 20 βρίσκονται σε ιζηματογενή αποθέματα. Οι ζεόλιθοι που εμφανίζονται συχνότερα είναι οι: κλινοπτιλόλιθος, μορδενίτης, χαβαζίτης, αναλκίμιτης, φιλλιψίτης, εριονίτης και ευλανδίτης. [2]

2.2.2.Δομή

Βασική δομική μονάδα είναι το τετράεδρο $[(Si,Al)O_4]^{-4}$. Τα τετράεδρα $[(Si,Al)O_4]^{-4}$ ενώνονται μεταξύ τους (με τα κοινά οξυγόνα των κορυφών τους) και σχηματίζουν πολυέδρα δημιουργώντας, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης τους, τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλότητες γεμάτα αφενός μεν με νερό και αφετέρου με κατιόντα (Ca, Na, K) υπό ανταλλάξιμη μορφή. *(Καλαϊτζάκη Αργυρό, Μεταπτυχιακή διατριβή)*

Ο γενικός χημικό τύπος είναι:



Όπου,

M= αλκαλική γαία

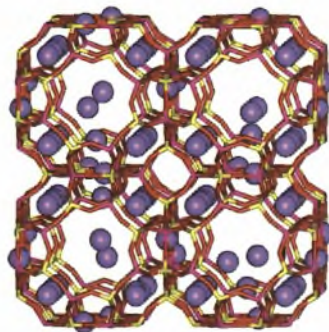
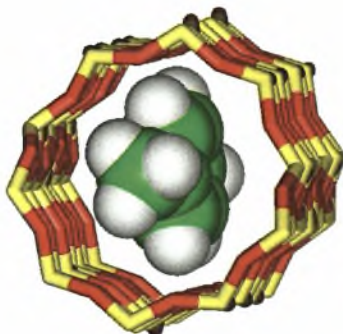
n= σθένος κατιόντος

x= αριθμός από 2 μέχρι 10

y= αριθμός από 2 μέχρι 7

Η αναλογία (Si+Al)/O πρέπει να είναι ίση με το 1/2. Ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών μαζί με τον χαλαζία και τους αστρίους.

Σε αντίθεση με τα περισσότερα τεκτοπυριτικά ορυκτά η δομή των ζεολίθων είναι αξιοσημείωτα ανοικτή, με όγκους κενών που φθάνουν το 50% του αφυδατωμένου μέλους. Επιτρέπουν χώρο στα μεγάλα κατιόντα όπως το νάτριο, το κάλιο, το βάριο και το ασβέστιο, ακόμη και στα σχετικά μεγάλα μόρια και στις ομάδες κατιόντων όπως το ύδωρ, η αμμωνία, τα ιόντα ανθρακικού άλατος και τα ιόντα νιτρικών αλάτων.



Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να αποβάλλουν και να προσλάβουν νερό αντίστροφα και να ανταλλάσσουν τα συστατικά κατιόντα τους. Το νερό αποβάλλεται συνεχώς με θέρμανση μέχρι περίπου 350°C και επαναπροσλαμβάνεται με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασία δωματίου. Τα μεγάλα κενά στη δομή τους εξηγούν τη χαμηλή πυκνότητα αυτών των μεταλλευμάτων.

2.2.3.Ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι είναι λευκοί ή άχρωμοι όταν είναι καθαροί, ενώ η παρουσία προσμίξεων (π.χ. λεπτομερέςστατων οξειδίων σιδήρου) καθιστά πολλούς από αυτούς έγχρωμους. Η πυκνότητα τους κυμαίνεται από 2 – 2,3 gr/cm³, ενώ ποικιλίες ζεολίθων πλούσιες σε Βα έχουν πυκνότητα που κυμαίνεται από 2,5 – 2,8 gr/cm³. Η μικρή σχετικά πυκνότητα τους οφείλεται στην παρουσία του νερού που πληρεί τους διαύλους του πλέγματος.

Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες:

- ✓ Ενυδάτωση υψηλού βαθμού
- ✓ Μικρή πυκνότητα και μεγάλο όγκο, κενό κατά την ενυδάτωση
- ✓ Σταθερότητα κρυσταλλικής δομής
- ✓ Μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα
- ✓ Ομοιομορφία διαύλων, μοριακού μεγέθους
- ✓ Ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών)
- ✓ Ικανότητα κατάλυσης

2.2.4.Χρήσεις

Οι χρήσεις των ζεολίθων είναι πάρα πολλές γι' αυτό και η ομάδα αυτή είναι πολύ σημαντική.

Χρησιμοποιούνται στην / ως:

- ✓ Κατεργασία πυρηνικών αποβλήτων — Δέσμευση ραδιενεργών στοιχείων
- ✓ Επεξεργασία υδάτων
- ✓ Δομικά υλικά
- ✓ Ιχθυοκαλλιέργειες
- ✓ Βιομηχανία χαρτιού
- ✓ Γεωργία και εδαφοβελτιωτικά
- ✓ Κτηνοτροφία
- ✓ Προσρόφηση νερού και ξήρανση
- ✓ Απορρόφηση αερίων
- ✓ Κατάλυση
- ✓ Έλεγχος οσμών
- ✓ Απορρυπαντικά

[2]

2.2.5.Ιοντοεναλλακτική ικανότητα ζεολίθων

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα ζεόλιθων, ως χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, είναι εύκολο να ανταλλαγούν ή να απομακρυνθούν, αν εκπλυθούν με διάλυμα κάποιου άλλου ιόντος. Η ικανότητα τους αυτή ονομάζεται ιοντοεναλλακτική και μετριέται σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100gr προσροφητικού μέσου (meq/100gr).

Λόγω της δομής τους, οι περισσότεροι ζεόλιθοι δεν υφίστανται καμία αξιοσημείωτη αλλαγή στις διαστάσεις τους με την ιοντοεναλλαγή, η οποία εν τούτοις, συνοδεύεται από σημαντικές αλλαγές στη σταθερότητα, την προσροφητική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα των ζεολίθων, όσον αφορά στις καταλυτικές και άλλες σημαντικές φυσικές τους ιδιότητες.

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των ζεολίθων εξαρτάται κυρίως από:

- ✓ Τη φύση του κατιόντος, το μέγεθος και το σθένος του άνυδρου και του ενυδατωμένου κατιόντος
- ✓ Τη θερμοκρασία του διαλύματος
- ✓ Το pH
- ✓ Το βαθμό υποκατάστασης των ιόντων Si από τα ιόντα Al
- ✓ Τη συγκέντρωση των διάφορων κατιόντων στο διάλυμα
- ✓ Τα διάφορα ανιόντα που συνυπάρχουν με τα κατιόντα στο διάλυμα
- ✓ Το διαλυτικό μέσο (συνήθως νερό, αλλά και οργανικοί διαλύτες)
- ✓ Τα χαρακτηριστικά της δομής του κάθε ζεόλιθου

Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια σημαντική ιδιότητα των περισσότερων ζεολίθων με αρκετές άμεσες εφαρμογές, αλλά και έμμεσες όπως στην κατάλυση και στη ρόφηση αερίων.

Οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν κατιόντα μέσω αντικατάστασης τετρασθενούς δομικού κατιόντος (π.χ. πυρίτιο) από κατιόν μικρότερου σθένους (συνήθως αργίλιο). Συνέπεια αυτής της αντικατάστασης είναι η δημιουργία ενός αρνητικά φορτισμένου πλέγματος στο σκελετό του ζεόλιθου, που πρέπει να εξουδετερωθεί από κατιόντα μέσα στους πόρους. Αυτά τα κατιόντα μπορεί να είναι οποιαδήποτε μέταλλα ή ομάδες αυτών ή ακόμα κατιόν αλκυλαμμωνίου.

Η ικανότητα της ιοντικής ανταλλαγής των ζεολίθων, που μπορεί να οφείλεται στα ακόρεστα σθένη που εμφανίζονται στις πλευρές του κρυστάλλου ή σε ελαττώματα της δομής, είναι σχετικά περιορισμένη. Παρόλα αυτά τα χαρακτηριστικά σε συνδυασμό με τη μη ομογενή κατανομή του αργιλίου στο σκελετό, στους ζεόλιθους υψηλής περιεκτικότητας σε διοξείδιο του πυριτίου το φαινόμενο είναι πιο έντονο.

2.2.6.Κλινοπτιλόλιθος

Ο κλινοπτιλόλιθος συναντάται στη φύση σε ιζηματογενή αποθέματα και μαζί με τον ευλανδίτη αποτελούν το πιο συχνά ευρισκόμενο ζεολιθικό είδος. Η πρώτη αναφορά στον κλινοπτιλόλιθο γίνεται το 1890 από τον Pirson, ο οποίος τον αναγνώρισε άστοχα ως μορδενίτη, καθώς ο κλινοπτιλόλιθος ανήκει στην ομάδα του ευλανδίτη.

Χαρακτηρίζεται ως ευλανδίτης υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο, καθώς ο λόγος Si/Al ποικίλει από 4,2 έως 5,25 για τον κλινοπτιλόλιθο, ενώ για τον ευλανδίτη ξεκινάει από ένα ελάχιστο, περίπου από 2,7. Ο κλινοπτιλόλιθος αφυδατώνεται με δυσκολία και η σταθερότητα του αυτή χαρακτηρίζεται από την ικανότητα άμεσης επαναπροσρόφησης νερού και διοξειδίου του άνθρακος. Η συνολική θεωρητική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου κυμαίνεται μεταξύ 1,6 και 2,8 meq/g.

Είναι πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Η συνολική θεωρητική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου κυμαίνεται μεταξύ 1,6 και 2,8 meq/g, έχει υψηλή θερμική σταθερότητα πάνω από τους 800 °C, μεγάλη ικανότητα ρόφησης και εκρόφησης νερού και διοξειδίου του άνθρακα, με μεταβολή της θερμοκρασίας και σχεδόν ανεξάρτητα από την υγρασία του περιβάλλοντα αέρα, διαδικασία που του δίνει την δυνατότητα να συμπεριφερθεί ως αποθήκη θερμότητας.

Η δομή του κλινοπτιλόλιθου χαρακτηρίζεται από τη διαμόρφωση ενός τετραέδρου. Κάθε ένα τετράεδρο του κλινοπτιλόλιθου ανήκει από κοινού σε ένα τετραμελή και ένα πενταμελή δακτύλιο από Si και Al, ενώ οι μονάδες (Si, Al, O) είναι διατεταγμένες σε στοιβάδες.

Η κάθε στοιβάδα διασταυρώνεται με άλλες μέσω δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al. Ανάμεσα στις στοιβάδες υπάρχουν ανοιχτά κανάλια οκταμελών και δεκαμελών δακτυλίων, τα οποία είναι παράλληλα στον άξονα c, με διαστάσεις 4.4 x 7.2 Angstrom ενώ μια δέσμη καναλιών είναι παράλληλη στον άξονα a, με διαστάσεις 4 x 5.5 Angstrom. Ο κλινοπτιλόλιθος θεωρείται ένα σημαντικό μοριακό υλικό, εξαιτίας της υψηλής του CEC. Επομένως, μπορεί να φορτιστεί με ιόντα NH_4^+ και K^+ που στη συνέχεια μπορεί να τα αποδώσει σε ένα άγονο έδαφος. Έτσι, η λιπασματοποίηση μπορεί να προχωρήσει με ένα μηχανισμό αργής απελευθέρωσης και έτσι οι ζεόλιθοι μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικά υλικά. Επίσης, ως μοριακά κόσκινα μπορούν να κατακρατήσουν ποικίλες ουσίες μόλυνσης όπως βαρέα μέταλλα (Pb, Cd, Cr, Zn, κ.ά.) και ιόντα NH_4 . Τέλος, μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως μέσα διήθησης για την κατεργασία ακάθαρτων υδάτων.

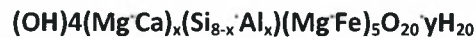
Επίσης, χρησιμοποιείται ως εδαφολογικό εδαφοβελτιωτικό, ως βελτίωση του μέσου αποδοτικότητας λιπάσματος, ως γεωπονικό ροφητήρα ανάπτυξης των φυτών, ως μεταφορέας για ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και άλλες οργανικές ενώσεις, καθώς επίσης και για την επανόρθωση του χώματος που μολύνεται με τα ραδιενεργά νουκλεΐ και τα βαριά μέταλλα. [3]

Ο κλινοπτιλόλιθος είναι πολύ αποτελεσματικός στην αφαίρεση NH_4^+ , λόγω της υψηλής επιλεκτικότητάς του σε αυτό. Το NH_4^+ μπορεί να αφαιρεθεί με ανταλλαγή με βιολογικά αποδεκτά κατιόντα όπως Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , ή H^+ κατοικώντας στις περιοχές ανταλλαγής του ζεόλιθου. Αντίθετα η αποδοτικότητα αφαίρεσης φωσφόρου είναι χαμηλή. Οι Kallo (2001) και Komarowski (1994) αναφέρουν αφαίρεση μέχρι και 62% του NH_4^+ και 15% του P από την προσρόφηση, με την προσθήκη 2-50 g/L κονιοποιημένου ζεολιθικού βράχου (πιθανώς πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθου από την Αυστραλία) σε νερό βιολογικά επεξεργασμένων δημοτικών υγρών αποβλήτων. [4]

2.3. Βερμικουλίτης

2.3.1. Γενικά

Το όνομα βερμικουλίτης προέρχεται από το λατινικό 'Vermiculair, to breed worms'. Ο βερμικουλίτης (Vermiculite) εντάσσεται στα πυριτικά ορυκτά και συγκεκριμένα στην υποομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών (phyllosilicates). Καθώς τα φυλλοπυριτικά ορυκτά κατηγοριοποιούνται. Ο βερμικουλίτης κατατάσσεται στην ομάδα των αργίλων (clay minerals) με γενικότερο χημικό τύπο :



Όπου

$$x=1 - 1,4 \text{ και } y = \text{περίπου } 8$$

Σε μια πιο δομική κατάταξη των αργίλων, ο βερμικουλίτης ανήκει στους κρυσταλλικούς αργίλους με φυλλοειδή δομή, η οποία αποτελείται από δύο στρώματα τετραέδρων πυριτίου και ένα κεντρικό διοκταεδρικό ή τριοκταεδρικό στρώμα (τύπος τριών στρωμάτων) με τη διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος του βερμικουλίτη να συμβαίνει ισοδιάστατα.

2.3.2. Δομή

Στη δομή του έχει δύο τετραέδρα Si με ένα ενδιάμεσο φύλλο οκτάεδρου Al. Στα οκτάεδρα Al υπάρχει ισόμορφη αντικατάσταση του Mg^{2+} από Al ή Fe^{2+} . Χαρακτηριστικό του βερμικουλίτη είναι ότι δεσμεύει ενδοστοιβαδικό K^+ και το καθιστά μη διαθέσιμο για τη θρέψη των φυτών. Ο βερμικουλίτης αποτελείται από φύλλα τριοκταεδρικής μίκας (ή τάλκη) διαχωριζόμενα από στρώματα μορίων νερού, τα οποία καταλαμβάνουν ένα συγκεκριμένο χώρο της τάξης των 4,98Å, που είναι περίπου το πάχος δύο μορίων νερού.

Στη φυσική του μορφή, το ορυκτό αποτελείται από μια αλλοιωμένη μορφή μίκας και διπλά στρώματα νερού.

Η δομή του χαρακτηρίζεται από ανεπάρκεια φορτίου και είναι ανισόροπη λόγω των αντικαταστάσεων Si^{4+} από Al^{3+} . Η ανεπάρκεια φορτίου εξαλείφεται από κατιόντα τα οποία βρίσκονται κυρίως μεταξύ των στρωμάτων μίκας και είναι ιδιαίτερα εναλλάξιμα. Στο φυσικό ορυκτό, το οποίο έχει περίπου την ίδια ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα με το μοντομορillonίτη, το κατιόν που εξισορροπεί την ανεπάρκεια φορτίου είναι το Mg^{2+} με την παρουσία κάποτε μικρής ποσότητας Ca^{++} .

Με τη θέρμανση του βερμικουλίτη σε θερμοκρασία 500°C , το νερό ανάμεσα στα στρώματα μίκας απομακρύνεται, αλλά το ορυκτό ενυδατώνεται πολύ σύντομα με την έκθεση του σε υγρασία σε θερμοκρασία δωματίου.

Το νερό υπάρχει σε δύο μορφές, ``δεσμευμένο`` και ``αδέσμευτο``. Το δεσμευμένο νερό υπάρχει γύρω από το μαγνήσιο ως ένας φάκελος ενυδάτωσης από έξι μόρια νερού ανά Mg^{++} , και το πιθανότερο παίρνει τη μορφή μιας οκταεδρικής ομάδας. Το αδέσμευτο νερό γεμίζει τα κενά μεταξύ των οκταεδρικών μονάδων νερού.

Αξίζει να επισημανθεί ότι η βασική διαφορά μπετονίτη-βερμικουλίτη είναι η διαφορετική διαστολή που εμφανίζουν οι δομές των δύο ορυκτών. Ο βερμικουλίτης παρουσιάζει περιορισμένη διαστολή (4.98Å) και προσροφά ορισμένα οργανικά μόρια ανάμεσα στα στρώματα μίκας και το προσροφημένο στρώμα είναι λεπτό και λιγότερο ασταθές.

Αυτό είναι αποτέλεσμα του σχετικά μεγαλύτερου μεγέθους των σωματιδίων των στρωμάτων του βερμικουλίτη, αλλά επίσης πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η δόμηση των στρωμάτων του βερμικουλίτη είναι λιγότερη τυχαία.

Όλες αυτές οι διαφορές ίσως να οφείλονται στο γεγονός ότι η ανισορροπία στο βερμικουλίτη συμβαίνει κυρίως στο τετραεδρικό στρώμα, ενώ στον μοντμοριλλονίτη στο οκταεδρικό στρώμα.

2.3.3. Ιδιότητες

Ο βερμικουλίτης χαρακτηρίζεται από υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής, ενώ ο όγκος του είναι δυνατόν να αυξηθεί ως και 100 φορές σε σχέση με τον αρχικό του, όταν το ορυκτό θερμαίνεται.

Άλλες ιδιότητες του βερμικουλίτη είναι οι ακόλουθες :

- ✓ Ειδικό βάρος 0.9-1.4 g/cm³, πορώδες 96%, pH 7-7.2
- ✓ ΙΑΚ (ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων) αρκετά υψηλή (65-140meq/100g), που σημαίνει ότι μπορεί να αποθηκεύσει θρεπτικά στοιχεία
- ✓ Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε 1-2 καλλιεργητικές περιόδους
- ✓ Αποστειρώνεται, αλλά αν χρειαστεί νέα αποστείρωση δεν είναι εύκολο να γίνει
- ✓ Χρησιμοποιείται αμιγής σε σπορεία και σε τραπέζια ριζοβολίας μοσχευμάτων
- ✓ Όταν χρησιμοποιηθεί μαζί με τύρφη και άμμο στα υποστρώματα μειώνει την απώλεια αζώτου, φωσφόρου και καλίου λόγω απορροής
- ✓ Σε μίγμα με τύρφη παρέχει την δυνατότητα συγκράτησης και απόδοσης μεγάλων ποσοτήτων νερού (μέχρι και 35% του βάρους του νερού)

Η διόγκωση του βερμικουλίτη μπορεί να προκύψει με δύο τρόπους :

- ✓ Γρήγορη θέρμανση, κατά την οποία το διαστρωματικό νερό απελευθερώνεται με εκρηκτικό τρόπο διασπώντας τα στρώματα της μίκας
- ✓ Επεξεργασία με οξειδωτικά μέσα (υπεροξειδία του υδρογόνου). Τα εξωτερικά υλικά τα οποία μπορεί να είναι εγκλωβισμένα μεταξύ των πλακών πιθανόν προκαλούν την αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και την απελευθέρωση οξυγόνου. Στα υλικά αυτά συμπεριλαμβάνονται και το διοξείδιο του μαγνησίου, ουσίες πλούσιες σε άνθρακα όπως και διάφορα άλλα οξείδια (Drosdoff και Miles).

2.4.Μπετονίτης

2.4.1. Γενικά

Μπετονίτες καλούνται οι άργιλοι που περιέχουν το ορυκτό μοντομοριλλονίτη σε αναλογία άνω των 80%. Η δομή τους μελετήθηκε το 1993 από τους Hoffman, Endell, και Wilm και στη συνέχεια από τους Maegdefrau και Hoffman, Marshall και Hendricks.

Οι μπετονίτες είναι πλαστικές και κολλοειδείς, τόσο που μπορούν να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και φέρουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα της αύξησης του αρχικού τους όγκου (διόγκωσης). Εξάλλου χαρακτηρίζονται πλουσιότερες σε MgO, όπως και σε αναλογία κολλοειδών (πάνω από 80%) ήτοι στον ορυκτό μοντομοριλλονίτη. Όταν η αναλογία του μοντομοριλλονίτη είναι κάτω του 80% (συνήθως 60-80%), τότε μιλάμε για μπετονική άργιλο.

Οι μπετονίτες διακρίνονται κυρίως σε δύο κατηγορίες :

- ✓ Μπετονίτες διογκούμενους, δηλαδή τέτοιους οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνεται μέχρι του 20πλάσιου του αρχικού ξηρού όγκου τους ή σε περίσσιο νερό παραμένουν εν αιώρηση και
- ✓ Μπετονίτες μη διογκούμενους, δηλαδή τέτοιους οι οποίοι προσροφούν μεν κατά τι περισσότερο νερό σε σχέση προς άλλες πλαστικές άργιλους, δεν διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν εντός του νερού ταχέως.

Μεταξύ αυτών των δύο κατηγοριών έχουμε στη φύση πολλές ενδιάμεσες μεταβατικές μορφές από τη μια κατηγορία στην άλλη. Η διαφορά τους έγκειται κυρίως στη σχέση των περιεχομένων οξειδίων του αργιλίου προς τα αλκάλια. Παρατηρήθηκε δηλαδή ότι η σχέση των αλκαλίων (K_2O+Na_2O) προς τα οξείδια του αργιλίου (Al_2O_3) αυξάνεται ή μειώνεται την ιδιότητα διόγκωσης των μπετονιτών.

Όσο η περιεκτικότητα των αλκαλίων αυξάνεται, με αντίστοιχη βέβαια μείωση των οξειδίων αργιλίου, σιδήρου κλπ, τόσο εντονότερη γίνεται η ιδιότητα της διόγκωσης και αντιστρόφως. Για το λόγο αυτό οι διογκούμενοι μπετονίτες καλούνται και νατριούχου ή καλιούχοι.

Η διαδικασία παραγωγής εμπορεύσιμων προϊόντων μπετονίτη είναι η εξής :

Εξόρυξη - Φυσική ξήρανση - Ανάμειξη με Na_2CO_3 για να μειωθεί το CaO και να αυξηθεί ο λόγος αλκαλοξειδία/ Al_2O_3 - Ξήρανση - Αποθήκευση

Σήμερα, ο όρος μπετονίτης χρησιμοποιείται με ευρύτερη έννοια στο εμπόριο, όπου αναφέρεται σε διάφορες αργιλικές αποθέσεις ποικίλου χρώματος που περιέχουν κυρίως σμεκτιτικά ορυκτά και παρουσιάζουν πολύ μεγάλη επιφανειακή έκταση, εξαιτίας του ελάχιστου μεγέθους των κόκκων τους. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να διογκώνονται στο νερό ή να λιώνουν και να ενεργοποιούνται από οξέα.

2.4.2. Δομή

Ο μπεντονίτης συντίθεται από μονάδες αποτελούμενες από δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου με ένα κεντρικό φύλλο οκταέδρων αργιλίου. Οι κορυφές όλων των τετραέδρων έχουν την ίδια διεύθυνση, προς το κέντρο της μονάδας. Τα φύλλα των τετραέδρων και οκταέδρων συνδυάζονται έτσι ώστε οι κορυφές των τετραέδρων κάθε φύλλου SiO_4 και ένα από τα στρώματα υδροξυλίων του φύλλου οκταέδρων να δημιουργούν ένα κοινό στρώμα. Τα άτομα που είναι κοινά στο στρώμα τετραέδρων και οκταέδρων μετατρέπονται σε O αντί OH. Τα στρώματα είναι συνεχιζόμενα προς τις -a και -b κατευθύνσεις, ενώ είναι προσκολλημένα το ένα πάνω στο άλλο προς την c κατεύθυνση.

Το νερό και άλλα πολικά μόρια έχουν τη δυνατότητα να διεισδύσουν μεταξύ των στρωμάτων των μονάδων προκαλώντας τη διόγκωση του πλέγματος του μοντομοριλλονίτη προς τη -c κατεύθυνση.

Μεταξύ των μονάδων πυριτικών τετραέδρων εμφανίζονται εναλλάξιμα κατιόντα με αποτέλεσμα η διάσταση του -c άξονα του αφυδατωμένου μοντομοριλλονίτη να εξαρτάται από το μέγεθος του ενδιάμεσου στρώματος κατιόντων αυξανόμενη όσο αυξάνεται και το μέγεθος του κατιόντος.

2.4.3. Ιδιότητες

Στα βαθύτερα στρώματα, ο μπεντονίτης είναι κυανοπράσινος, στην επιφάνεια παρουσιάζεται κιτρινοπράσινος ή τεφρός και μετά από ξήρανση αποκτά ανοιχτόχρωμα χρώματα. Οι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι πορώδεις, ενώ οι μη διογκούμενοι μοιάζουν με το δέρμα κροκόδειλου.

Ο μπεντονίτης, όταν βυθίζεται σε νερό ή άλλα υγρά, διασκορπίζεται σε κolloειδή τεμαχίδια μεγέθους 1-100 μm και διογκώνεται από 15 έως 30 φορές του αρχικού ξηρού βάρους του αυξάνοντας το ιξώδες και τη θιξοτροπία του υγρού. Αυτές οι ιδιότητες χρησιμοποιούνται στους πολφούς γεωτρήσεων για να προκαλέσουν αιώρηση των θρυμμάτων γεώτρησης και να δημιουργήσουν αδιαπέραστο επικάλυμμα στα τοιχώματα των γεωτρήσεων, εμποδίζοντας έτσι τη μετανάστευση υγρών ή αέριων.

Ο μπεντονίτης μπορεί να αποτελεί το 2-5% κ.β. ενός υδάτινου πολφού γεώτρησης που χρησιμοποιείται σε γεωτρήσεις μικρού έως μέσου βάθους. Όμως, για γεωτρήσεις μεγάλου βάθους (υψηλότερες θερμοκρασίες) και μεγάλης κλίσης, χρησιμοποιείται φυσικός ή συνθετικός μπεντονίτης σε αναλογία 1-2% κ.β. για την παρασκευή ελαιοπολφού γεώτρησης.

Ο μπεντονίτης είναι το φθηνότερο όλων των υλικών ξήρανσης και είναι πολύ αποτελεσματικός σε θερμοκρασίες μικρότερες από 50°C προσροφώντας υδατμούς μέχρι 40% του βάρους του σε υγρασία 100%.

2.4.4. Χρήσεις

Επίσης, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται για πολφούς γεωτρήσεων στην έρευνα και παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου, στην παρασκευή αντιόξινων δισκίων ή εκδόχων φαρμακευτικών προϊόντων, αποξεστικών καθαριστικών, υλικών ξήρανσης ή πήκτωσης και προϊόντων σωματικής περιποίησης.

Είναι το φθηνότερο όλων των υλικών ξήρανσης και είναι πολύ αποτελεσματικός σε θερμοκρασίες μικρότερες από 50°C, προσροφώντας υδρατμούς μέχρι 40% του βάρους του σε υγρασία 100%.

Βιβλιογραφία

- [1]: Καραμάνης, 1997; Σκαρίμπας, 1992
- [2]: http://www.uest.gr/pythagoras/downloads/Piritika_orkta.pdf
- [3]: *Ming & Allen, 2001; Deer et al, 1992*
- [4]: www.lwr.kth.se/Publikationer/PDF_Files/LWR_EX_06_1.pdf

3.Οξειδία του σιδήρου

3.1.Αιματίτης (Fe_2O_3).

3.1.1.Γενικά

Είναι ορυκτό οξείδιο του σιδήρου, που κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα. Παρουσιάζεται στη φύση σαν φλοιώδη, λεπιοειδή, κοκώδη, ινώδη και στιφρά συσσωματώματα και σπανιότερα σε μεγάλους κρυστάλλους, σε αδένες ή σε συστάδες. Συχνά παρουσιάζεται σε ψευδομορφώσεις (ψευδοκρυστάλλιδες), που έχουν τη μορφή κρυστάλλου ασβεσίτη, σιδηροπυρίτη, σιδηρίτη και άλλων ορυκτών. Παρουσιάζεται και σε δίδυμους κρυστάλλους.

Όταν ο αιματίτης παρουσιάζεται σε ψευδομορφώσεις σαν οκτάεδρα μαγνητίτη όπως στη Σαξονία, στη Βραζιλία, στα Ουράλια, ονομάζεται μαρτίτης. Ο αιματίτης έχει σχισμό οστρεοειδή ή ανώμαλο, σκληρότητα 5,5 – 6,5, που στις ζωηρές παραλλαγές του φτάνει ως 1.



Σχήμα 3.1.: Αιματίτης

3.1.2.Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά

Το ειδικό του βάρος 5,19 – 5,28. Στις καθαρά κρυσταλλικές μορφές έχει μεταλλική λάμψη, στις άλλες αμέταλλο. Το χρώμα του είναι από ατσαλένιο γκριζό ως σιδηρόμαυρο. Καμιά φορά παρουσιάζει ποικιλία από «χρώματα επιπολής», όπως ο αιματίτης του νήσου της Έλβας. Τα στίφρα συσσωματώματα του έχουν χρώμα κόκκινο ή γκριζοκόκκινο. Η γραμμή του έχει χρώμα κερασί ή κοκκινόγκριζο. Πολλές παραλλαγές του επηρεάζουν τη μαγνητική βελόνη. Ο αιματίτης έχει χημική σύσταση Fe_2O_3 , με περιεκτικότητα σε σίδηρο 70% και σε οξυγόνο 30%. Συχνά περιέχει οξείδιο τιτανίου (T_1O_2) ως 7%, υποξείδιο του σιδήρου (FeO), οξείδιο μαγνησίου (MgO) ή είναι ανακατεμένος με σημαντική ποσότητα από πυριτικό οξύ (SiO_2), φωσφορικό οξύ (HPO_4) κλπ., τόσο ώστε η περιεκτικότητά του σε σίδηρο (Fe) κατεβαίνει κάτω από 40%. Είναι από τα σπουδαία και πολύ εξαπλωμένα σιδηρομεταλλεύματα. Όταν ζεσταθεί στον αέρα ως τους 1390°C , οξειδώνεται και γίνεται μαγνητίτης (F_3O_4). Παρουσιάζεται στη φύση σχηματίζοντας αυτοτελή κοιτάσματα ή σαν ορυκτολογικό συστατικό σε κάθε είδος από τα πετρώματα, όπως σε γρανίτες, σκηνίτες, ρυόλιθους, τραχείτες, βασάλτες, μεταμορφωμένα και ιζηματογενή πετρώματα.

Από τη μορφή και το χρώμα του, γνωρίσματα που εξαρτιούνται από το μέγεθος που έχουν οι κόκκοι του, διακρίνονται οι παρακάτω δύο κύριες παραλλαγές αιματίτη, που αυτές πάλι διαιρούνται σε περισσότερες :

1. **Σιδηρολαμπριτής, Ολίγιστον (Eisenglanz, Glanzeisenerz, Specularit).** Έτσι χαρακτηρίζονται οι κρύσταλλοι και τα μακροκρυσταλλικά κοκώδη, κατά ένα μέρος σχιστολιθικά, συσσωματώματα, που έχουν μεταλλική λάμψη και δίνουν γραμμή κόκκινη – γκριζοτή.

Βρίσκονται :

- i) Σε περιοχές με απομονωμένα πετρώματα, που έχουν πάθει καθολική μεταμόρφωση ή μεταμόρφωση επαφής. Άλλοτε αποτελούν συστατικό σε μεταμορφωσιγενείς σχιστόλιθους, ιδιαίτερα σε μαρμαρυγιακούς και χαλαζιακούς. Σ' αυτούς ανήκουν οι λεγόμενοι σιδηρικοί μαρμαρυγιακοί σχιστόλιθοι (Eisenglimmerschiefer) ή Ιταμπιρίτες που έχουν μεγάλη εξάπλωση στη Βραζιλία, στη Ν. Καρολίνα, στη Β. Νορβηγία και αλλού. Άλλοτε πάλι αποτελούν ή αυτοτελείς μπάνγκος ανάμεσα σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα ή κοιτάσματα σε συμφύσεις με μαγνητίτη και σιδηροπυρίτη. Από άποψη εκμετάλλευσης σπουδαίες είναι οι εμφανίσεις της κεντρικής Σουηδίας, βόρειας Νορβηγίας, Lake Superior (Ανώτερης λίμνης) και του Μισούρι. Τυπικά κοιτάσματα στο νησί της Έλβας. Σε κοιλάτητες ή ρογμές σε πυριτικά πετρώματα χωρίς οικονομική σημασία.
 - ii) Σαν προϊόντα εξάχνωσης λάβας
($Fe_2Cl + 3H_2O_3 = Fe_2O_3 + 6HCl$) όπως στο Βεζούβιο, Αίτνα, Ωβέρνη κλπ.
 - iii) Σαν ορυκτολογικό συστατικό με μικρή σημασία εκρηξιγενή πετρώματα, που περιέχουν χαλαζία, π.χ. γρανίτη χαλαζιακού πόρφουρου κλπ. και
 - iv) Σε προσχώματα, όπως π.χ. στις τροπικές χώρες, στα Ουράλια και αλλού.
2. **Ερυθρός σιδηρόλιθος (Roteisenerz).** Παρουσιάζεται σε στιφρά, λεπτοϊνώδη, λεπιοειδή, και γεωδή συσσωματώματα ή έχει ιστό αβγολιθικό. Δεν έχει μεταλλική λάμψη. Η σκληρότητα του είναι 3-5, γενικά όμως είναι μικρή, τόσο που να χρωματίζει με την επαφή το χέρι. Η γραμμή του έχει το χρώμα του αίματος. Βρίσκεται :

- i) Σε φλέβες και κοιλάτητες, ιδιαίτερα μέσα σε νευρογενή πετρώματα, όπως και σε σχιστόλιθους και ψαμίτες. Συχνά παρουσιάζεται με σχήματα που μοιάζουν με νεφρά, σταφύλια ή σταλακτίτες, με ιστό ινώδη και μεταλλική λάμψη και ονομάζεται τότε ινοπαγής σιδηρόλιθος ή ερυθρός υελοκέφαλος (Roter Glas Korf). Η ολοκληρωτικά στιφρά παραλλαγή ονομάζεται αιματόλιθος.
- ii) Συχνά σε κοιτάσματα και φλέβες από μετασώματωση ασβεστόλιθων, αργλικών σχιστόλιθων ή από ακάθαρτα λειμοκτικά ιζήματα που έχουν χάσει ένα μέρος από το νερό που περιέχουν. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν σαν ακάθαρτες παραλλαγές του σιδηρόλιθου, ο νεκρός σιδηρόλιθος,

ευκολόθρυπτος με κόκκινο χρώμα, οι πυριτοσιδηρόλιθοι, τα αβγολιθικά μεταλλεύματα (όπως στο Klintonerz της Βόριας Αμερικής) και η μίλτος.

- iii) Σαν μικροσκοπική χρωστική ουσία μερικά ορυκτά (ορθοκλάστη, χοϊλανδίτη κλπ.) ή πετρώματα (πορφυρίτη, μιλάφυρου) ή ακόμη και ολόκληρες γεωλογικές διαπλάσεις όπως το ερυθρό σε κείμενο (Rotliegendes), ο στικτός ψαμίτης (Buntssandstein).
- iv) Σε ψευδομορφώσεις που έχουν το σχήμα κρυστάλλου, ασβεσίτη, μαγνητίτη (μαρτίτη), σιδηροπυρίτη και άλλα μεταλλεύματα, καθώς και σαν υλικό απολίθωσης.

Στην Ελλάδα εκμετάλλευση αιματίτη γίνονταν στα Βάτικα της Λακωνίας, από κοιτάσματα της κρυσταλλοσχιστώδους περιοχής της Πελοποννήσου, που έχουν πάθει καθολική μεταμόρφωση. Η παραγωγή ήταν ασήμαντη από οικονομική άποψη και έφτανε τους 100-200 τόνους το χρόνο κατά μέσο όρο. Η περιεκτικότητά τους είναι σίδηρος (Fe) = 48-50%, πυριτικό οξύ (SiO₂) = 14-16%.

Επίσης ο αιματίτης αποτελεί κύριο συστατικό στους αιματιτικούς σχιστόλιθους στις μεταμορφωμένες διαπλάσεις της Πελοποννήσου. Κατά τον Κ. Κτενά, βρίσκεται μέσα σε περιδοτίτες και υφείτες στη Λάρυμνα, σε φλεβίδια (Κύθνος), σε φωλιές (Λαύριο, Σέριφος) με λειμονίτη μέσα σε ασβεστόλιθους. Επίσης σε κρυστάλλους σε μορφή ολίγιστων στη Σέριφο (Χαλάρα), όπου συνοδεύει τα μεταλλεύματα μαγνητίτη και πετρώματα της Σερίφου.

3.1.3.Χρησιμότητα

Η κύρια χρησιμοποίηση του αιματίτη και των καθαρών παραλλαγών του (ιδιαίτερα του σιδηρολαμπρίτη και του ερυθρού υελοκέφαλου) είναι για την εξαγωγή του μετάλλου σιδήρου. Γι' αυτό και αποτελούν πολύ σημαντικά μεταλλεύματα σιδήρου. Λίγες μόνο παραλλαγές χρησιμοποιούνται σε άλλους κλάδους της βιομηχανίας, όπως παρακάτω αναφέρεται.

Ο αιματόλιθος. Με το όνομα αιματόλιθος έρχονται στη βιομηχανία των λίθων για κοσμήματα αιματίτες στιφροί, με χρώμα σκοτεινό ατσαλένιο γκριζο, καμιά φορά κοκκινοποί. Οι αιματόλιθοι της πρώτης μορφής έρχονται σε μεγάλα ποσά από τις ανατολικές Ινδίες και από τις επαρχίες Sao Paulo και Minas Geraes της Βραζιλίας.

Η δεύτερη παραλλαγή, δηλαδή οι ερυθροί υελοκέφαλοι, βγαίνουν από τα ονομαστά κοιτάσματα του της Έλβας, στη Σκωτία, στη Νέα Ζηλανδία, στα βοημικά μεταλλικά όρη και αλλού. Λιασμένος ο αιματόλιθος έχει χρώμα ατσαλένιο γκριζο ως πάρα πολύ μαύρο, με εξαιρετική μεταλλική λάμψη και μάλιστα η αξία του γίνεται τόσο μεγαλύτερη όσο βαθύτερο μαύρο χρώμα και μεγαλύτερη λάμψη έχει. Γενικά, οι στιφροί αιματόλιθοι έχουν μεγαλύτερη αξία από αυτή την άποψη, από εκείνους που αποτελούνται από λεπτές ίνες (λεπτοϊνώδεις). Αυτούς τους τελευταίους τους λιαίνουν πολλές φορές, έτσι που η επιφάνεια που λιαίνεται να είναι παράλληλη με τις ίνες και τότε πετυχαίνουν μια αδύνατη μαρμαρυγή που κυματίζει. Από τον αιματόλιθο φτιάχνουν διάφορα διακοσμητικά αντικείμενα π.χ. κουμπιά για μανικέτια, πέτρες για καρφίτσες κλπ. Επίσης, κατασκευάζουν από αυτόν μικρές, χωρίς λάμψη, λειαινόμενες σφαίρες, που μοιάζουν τότε πολύ με αληθινούς μαύρους μαργαρίτες. Από τους λεπτοϊνώδεις αιματόλιθους κατασκευάζονται και

τα λιαντικά δόντια, που μεταχειρίζονται οι χρυσοχόοι για να λιαίνουν χρυσά και ασημένια αντικείμενα.

- ✓ *Ινώδης ερυθρός σιδηρόλιθος.* Πολλές φορές χρησιμοποιούν τον ινώδη ερυθρό σιδηρόλιθο για να κατασκευάσουν κόκκινα μολύβια για γράψιμο σε σκληρά αντικείμενα. Γι' αυτήν την κατασκευή προτιμούν εκείνα τα κομμάτια που παρουσιάζουν εξαιρετικά ομοιόμορφες ίνες και μεγάλη καθαρότητα, (τέτοια εξορύσσονται στα μεταλλεία του οροπεδίου από τα βοημικά μεταλλευτικά βουνά). Επίσης από τέτοιο ινώδη ερυθρό σιδηρόλιθο κατασκευάζονται τα κόκκινα μολύβια που χρησιμοποιούνται για χάραξη εικόνων και πωλούνται ακριβά.
- ✓ *Στριφός και γεκρός ερυθρός σιδηρόλιθος.* Στιφροί καθαροί ερυθροί σιδηρόλιθοι έχουν σημασία για τη βιομηχανία που φτιάχνει ορυκτά ή γεώδη χρώματα. Δε χρησιμοποιούνται όμως πολύ οι σιδηρόλιθοι αυτοί άμεσα σε κονιοποιημένη κατάσταση ως χρώματα, γιατί σπάνια είναι τα καθαρά κομμάτια που δίνουν χρώματα που ικανοποιούν όλες τις απαιτήσεις. Πάντοτε αυτοί οι ερυθροί σιδηρόλιθοι είναι ακάθαρτοι και γι' αυτό προκαλούν τις περισσότερες φορές ακάθαρτους τόνους χρωμάτων. Αντίθετα χρησιμοποιούν τον ερυθρό σιδηρόλιθο (τις διάφορες παραλλαγές του) για κατασκευή κόκκινου ορυκτού χρώματος, το λεγόμενο σιδηρομίνιο, αφού το κατεργαστούν με διάφορους τρόπους. Γι' αυτό το σκοπό ψήνονται πρώτα τα κομμάτια σε καμίνια, κατόπιν κοπανίζονται σε εξαιρετικά λεπτή σκόνη, που κατόπιν ξεπλένεται προσεκτικά (για να φύγουν οι ξένες ύλες) και ξεραίνεται. Ο ερυθρός σιδηρόλιθος χρησιμοποιείται επίσης - αλλά σε μικρές ποσότητες - για να κατασκευάζονται άλλα ορυκτά χρώματα, που φέρονται στο εμπόριο με διάφορα ονόματα π.χ. αγγλικό *ερυθρό, κολκοτάρ, ερυθρό της Βενετίας*, κλπ. Μεγαλύτερες όμως ποσότητες από αυτά παρασκευάζονται τεχνητά, με άλλες μεθόδους.

Εκτός από τις στιφρές παραλλαγές χρησιμοποιούνται σαν ορυκτά χρώματα και οι διάφορες γεώδεις παραλλαγές. Αυτές είναι οξειδίο σιδήρου ανακατεμένο με άργιλο και με υδροξείδιο σιδήρου (καστανό σιδηρομετάλλευμα). Από τις ξένες αυτές ουσίες και ανάλογα με την ποσότητα τους, ποικίλει ο τόνος του χρώματος από κόκκινα σε καστανόγκριζο. Όλες αυτές οι γεκρές παραλλαγές στην τεχνική περιλαμβάνονται με το περιληπτικό όνομα « *Ώχρες* » και ιδιαίτερα η παραλλαγή που αποτελείται κύρια από οξειδίο του σιδήρου ονομάζεται « *Μίλτος* ».

Πιο πολύ όμως, οι *ώχρες* περιέχουν ποσότητα μαγγανίου. Βρίσκονται πάντοτε σαν μάζες γεκρές, λίγο στερεές με θραύση γεκρή. Τέτοιες κόκκινες *ώχρες* ή *μίλτοι* είναι πολύ διαδεδομένες αλλά λίγο χρησιμοποιούνται, γιατί συχνά παρουσιάζονται ανακατεμένες με πολλές ξένες ακάθαρτες ουσίες. Καθαρότερες εμφανίσεις βρίσκονται στο Roterberg Saalfeld – Γερμανία, στο Hessen, στο Nassau, στο Oberharz, στη Βοημία, Αγγλία, Γαλλία και αλλού. Στην Ελλάδα παρουσιάζονται στον Αλμυρό Θεσσαλίας.

Επειδή οι κόκκινες ώχρες αλοιώνονται με το ψήσιμο, στον τόνο του χρώματος τους λιγότερο από τις καστανόγκριζες, γι' αυτό στην κατεργασία τους περιορίζονται συχνά στο άλεσμα, χωρίς να εφαρμόζουν συχνά το διώξιμο των ορυκτών υλικών με πλύσιμο με νερό.

Τα φυσικά αυτά ορυκτά χρώματα δεν έχουν μεγάλη άμεση χρησιμοποίηση – κύρια ακόμη στη βιομηχανία ταπέτων – αλλά χρησιμοποιούνται αποκλειστικά σχεδόν για ανάμιξη με άλλα ορυκτά χρώματα. Οι αργιούχες παραλλαγές του ερυθρού σιδηρόλιθου χρησιμοποιούνται και για κατασκευή κόκκινων μολυβιών.

Λεπτά κονιοποιημένος ερυθρός σιδηρόλιθος και ξεπλυμένος χρησιμοποιείται με το όνομα «ερυθρό Παρισίου» ή «αγγλικό ερυθρό» για λίανση στην κατεργασία μετάλλων και γυαλιών και ιδιαίτερα για τη λίανση πολύτιμων λίθων. Αλλά αντί για ορυκτό σιδηρόλιθο χρησιμοποιούνται ποσότητες τεχνητού σιδηρόλιθου, που παρασκευάζεται από οξαλικό υποσίδηρο.

Επίσης αποτελεί ένα από τα κυριότερα μεταλλεύματα του σιδήρου και χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στις υψικαμίνους. Χρησιμοποιείται, επίσης, ως ημιπολύτιμος λίθος, στην κατασκευή κοσμημάτων (κολιέ, μενταγιόν κτλ.). Ωστόσο μειονεκτεί γιατί ενώ έχει μεταλλική έντονη λάμψη, είναι ιδιαίτερα εύθραυστος.

3.2.Γκαϊτίτης

3.2.1.Γενικά

Ο Γκαϊτίτης (αγγλ. goethite) είναι ένυδρο ορυκτό οξείδιο του σιδήρου. Το όνομα του το έλαβε προς τιμήν του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλοσόφου Γιόχαν Βόλφραμ φον Γκαίτε (Johann Wolfgang von Goethe, 1749–1832).

3.2.2.Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά

Είναι εξαιρετικά διαδεδομένο ορυκτό, προερχόμενο από την αποσάθρωση σχεδόν όλων των σιδηρομιγών πρωτογενών ορυκτών σε συνθήκες ύπαρξης σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων οξυγόνου, αποτελώντας, παράλληλα, σημαντικό μέταλλευμα σιδήρου.

Σχηματίζεται, επίσης, και ως ίζημα προερχόμενο από ύδατα εμπλουτισμένα σε διαλυτές ενώσεις σιδήρου, όταν αυτά ευρεθούν σε συνθήκες οξείδωσης. Ανευρίσκεται και σε υδροθερμικές φλέβες.

Η γαιώδης παραλλαγή του είναι είτε κρυπτοκρυσταλλική είτε άμορφη και ονομάζεται λειμωνίτης (αγγλ. limonite) από την ελληνική λέξη *λειμών* (= λιβάδι), επειδή συχνά απαντάται σε υγρά, ελώδη λιβάδια, περιέχει περισσότερο κρυσταλλικό νερό (χημ. τύπος $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$) και είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη ανά τον κόσμο. Ο λειμωνίτης έχει χρώμα κίτρινο της ώχρας (οπότε αποκαλείται *λειμωνιτική ώχρα*) ή καστανοκίτρινο και είναι γαιώδης και αλαμπής, ενώ συχνά αποβάφει στο χέρι. Τόσο ο γκαϊτίτης όσο και ο λειμωνίτης αποτελούν σημαντικά μεταλλεύματα σιδήρου.

Ο γκαϊτίτης συνδέεται με λεπιδοκροκίτη (με τον οποίο είναι δίμορφος), αιματίτη, σιδηρίτη, σιδηροπυρίτη, πυρολουσίτη, μαγγανίτη και πολλά άλλα ορυκτά που περιέχουν σίδηρο και μαγγάνιο.

Ανευρίσκεται σε πολλά σημεία της Γης. Σημαντικές του εμφανίσεις είναι στη Γερμανία (ιδίως στις περιοχές της Βεστφαλίας και της Έσσης, στην Τσεχία, τη Γαλλία, την Κορνουάλλη της Βρετανίας, τις ΗΠΑ και σε πολυάριθμα ακόμη σημεία του πλανήτη. Στην Ελλάδα ανευρίσκεται στη Μύκονο (περιοχή Πανόρμου), στην παραλία Αιτηγανιάς της Τήνου, σχεδόν σε όλα τα μεταλλεία Λαυρίου, στο ορυχείο «Μαυρόλακκος» της Θάσου, την Αλιστράτη Σερρών, στη Μαρώνεια της Κομοτηνής, στη Λευκόπετρα της Ξάνθης και στη Λοκρίδα του Νομού Φθιώτιδος ως συνοδό ορυκτό του βωξίτη στο ορυχείο «Νησί».[1]

3.3.Βιοτίτης

3.3.1.Γενικά

Ο βιοτίτης (αγγλ. biotite) είναι φυλλοπυριτικό ορυκτό της ομάδας των μαρμαρυγιών. Το όνομα του αποδόθηκε προς τιμήν του Γάλλου φυσικού και ορυκτολόγου Ζαν Μπατίστ Μπιό (Jean Baptiste Biot, 1774 - 1862).

Αποτελεί το πλέον διαδεδομένο σιδηρομαγνησιούχο ορυκτό και είναι από τα πλέον διαδεδομένα πετρογενετικά ορυκτά, καθώς ανευρίσκεται σε όλες τις κατηγορίες πετρωμάτων. Στα εκρηξιγενή πετρώματα είναι βασικό συστατικό όλων των όξινων και ενδιάμεσων μελών, ενώ ενίοτε ανευρίσκεται και σε βασικά. Είναι, επίσης, βασικό συστατικό των μεταμορφωσιγενών γνευσίων και μαρμαρυγιακών σχιστολίθων, ενώ απαντάται και σε ιζηματογενείς αποθέσεις. Συνδέεται με χαλαζία, μοσχοβίτη, αστρίου, αμφιβόλους και πυροξένους. Συχνά προέρχεται από εξαλλοίωση άλλων ορυκτών, όπως οι τουρμαλίνες, ενώ εξαλλοιώνεται προς χλωρίτες, μοντμοριλλονίτη και επίδοτο. Μολονότι οι μηχανικές του ιδιότητες είναι παρόμοιες με του μοσχοβίτη, οι διηλεκτρικές του δεν είναι του ίδιου επιπέδου. Χρησιμοποιείται, όπως ο μοσχοβίτης, ως μονωτικό της θερμότητας σε βιομηχανικές εφαρμογές, όχι, όμως, ως διηλεκτρικό. Ανευρίσκεται σχεδόν σε όλη την επιφάνεια του πλανήτη.[2]

3.4.Μαγνητίτης

3.4.1.Γενικά

Ο μαγνητίτης είναι ορυκτό του σιδήρου. Από χημική άποψη είναι επιτεταρτοξείδιο του σιδήρου (Fe_3O_4). Το ορυκτό αυτό περιέχει περίπου 72,4% σίδηρο (Fe) και 27,6% οξυγόνο, (O), γνωστό και ως «μαγνήτις λίθος», λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του, που και εξ' αυτού ονομάζονται μαγνητικές.

Το όνομα μαγνητίτης προέρχεται πιθανά από την αρχαία Μαγνησία, στη Μικρά Ασία, όπου και εντοπίστηκε κατά την αρχαιότητα. Κατά τον Πλίνιο, το όνομα προήλθε από τον βοσκό Μάγνητα που, κατά τα μυθολογούμενα, καθώς έβοσκε τα πρόβατά του ανακάλυψε πρώτος το ορυκτό που ασκούσε έντονη έλξη της άκρης της μεταλλικής ράβδου

του, ή (το περισσότερο πιθανό) διαπίστωσε ότι μεγάλη ποσότητα άμμου παρέμενε προσκολλημένη σε αυτή.

Κυριότερες χώρες όπου απαντώνται μεγάλα κοιτάσματα μαγνητίτη είναι οι Σκανδιναβικές, (και ιδιαίτερα η Σουηδία, στην περιοχή Kiruna), οι ΗΠΑ και ο Καναδάς. Στην Ελλάδα το μεγαλύτερο κοιτάσμα μαγνητίτη υφίσταται στη Σέριφο, στα Χάλαρα. Επίσης στη Τήνο, στην Ερμιόνη, στη Σκύρο και στο Πήλιο. Σημειώνεται επίσης ότι ο μαγνητίτης είναι ένα από τα κύρια συστατικά της σμύριδας Νάξου ή Ναξίας σμύριδας. Ο μαγνητίτης είναι ένα από τα κυριότερα μεταλλεύματα του σιδήρου.

3.4.2.Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά

Ο μαγνητίτης κρυσταλλώνεται σε ολοεδρία κατά το κυβικό σύστημα, έχει χρώμα σιδηρόμαυρο έως μαύρο και μεταλλική λάμψη, ελαφρά στεατώδη. Βρίσκεται σε κοκκώδη, φλοιώδη και στιφρά συσσωματώματα σε μορφή κόκκων με το όνομα «μαγνητίτης άμμος». Είναι πολύ διαδεδομένος κυρίως σε κοιτάσματα μεταλλευμάτων πνευματολυτικής προέλευσης, σχηματίζοντας πολλές φορές και αυτοτελή κοιτάσματα, καθώς και σε κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα ιδίως χλωριτικών σχιστόλιθων ή μέσα σε άμμο σε μορφή αυτούσιων εκλύτων κόκκων, που συνοδεύεται συνήθως από σφαλερίτη, αρσеноπυρίτη, σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, ολιβίνη, γρανάτη, απατίτη, ασβεσίτη και μαρμαρυγία. Μοιάζει πολύ με τον χρωμίτη, τον ιλμενίτη και τον νιγρίτη ή χαουζμανίτη, και εξαλλοιώνεται σε λειμωνίτη, αιματίτη ή σιδηρίτη.[3]

Βιβλιογραφία

[1]:<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%93%CE%BA%CE%B1%CE%B9%CF%84%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82>

[2]:<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B9%CE%BF%CF%84%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82>

[3]:<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B1%CE%B3%CE%BD%CE%B7%CF%84%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82>

4.Ενεργοί Άνθρακες

4.1.Εισαγωγή

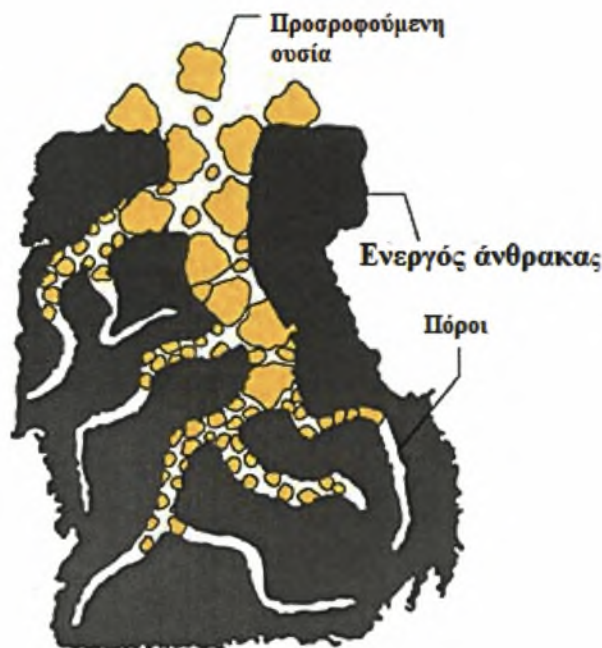
Με τον όρο ενεργός άνθρακας εννοούμε το ανθρακούχο υλικό που διαθέτει εκτεταμένη εσωτερική ειδική επιφάνεια, ανεπτυγμένη μικροπορώδη δομή και διαθέσιμα ενεργά κέντρα, με ικανότητα προσρόφησης ουσιών από υγρά και αέρια. Ο ενεργός άνθρακας αποτελείται από παράλληλα γραφιτικά επίπεδα με εξαγωνικά τοποθετημένα άτομα άνθρακα. Εκτός από τον άνθρακα, αποτελείται από μικρές ποσότητες ετεροατόμων (O, H, S, N) που σχηματίζουν λειτουργικές ομάδες στην περιφέρεια των επιπέδων, οι οποίες εμποδίζουν τον προσανατολισμό των επιπέδων σε παράλληλη διάταξη. Δημιουργούν δηλαδή μια ακανόνιστη διευθέτηση των επιπέδων που χαρακτηρίζεται και ως τουρμποστατική δομή. [1]

Η παραγωγή του ενεργού άνθρακα περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια : την πυρόλυση του πρόδρομου οργανικού υλικού (ορυκτός άνθρακας, βιομάζα, ελαστικά) σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι τους 800 – 900°C, και την κατεργασία του παραγόμενου εξανθρακώματος (char) με κάποιο οξειδωτικό αέριο (ατμός, αέρας, CO₂) σε υψηλή θερμοκρασία. Ο μηχανισμός αυτός περιγράφει τη φυσική ενεργοποίηση. Όταν πραγματοποιείται πυρόλυση – ενεργοποίηση σε ένα στάδιο με αφυδρογόνωση του πρόδρομου υλικού, που έχει υποστεί κατεργασία με μία χημική ένωση, αναφερόμαστε στη χημική ενεργοποίηση. Τέτοιες αφυδρογονωτικές ενώσεις είναι το ZnCl₂, το KOH και το H₃PO₄.

4.2.Φυσική προσρόφηση – Χημειορρόφηση

Η προσρόφηση οφείλεται σε δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και του προσροφητικού μέσου. Ανάλογα με το είδος αυτών των δυνάμεων, φυσικές ή χημικές, προκύπτει και το είδος της προσρόφησης. Η βασική διάκριση μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης εντοπίζεται στο ότι στην πρώτη περίπτωση αναπτύσσονται ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, ενώ στη δεύτερη περίπτωση δημιουργείται χημικός δεσμός μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και του προσροφητικού μέσου. Στις δυνάμεις που συμμετέχουν στη φυσική προσρόφηση περιλαμβάνονται δυνάμεις τύπου van der Waals (απωστικές δυνάμεις και ελκτικές δυνάμεις διασποράς), καθώς επίσης και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Καθώς ένα μόριο πλησιάζει την προσροφητική επιφάνεια, αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ των διαμοριακών ελκτικών και απωστικών δυνάμεων. Αν υπάρχει ήδη κάποια προσροφημένη ποσότητα, τότε πραγματοποιούνται αλληλεπιδράσεις προσροφούμενου μορίου – προσροφητικού μέσου και προσροφητικού μέσου - προσροφητικού μέσου. Οι ελκτικές δυνάμεις διασποράς προκύπτουν από την αλληλεπίδραση της διπολικής ροπής του προσροφημένου μορίου και της προσροφητικής επιφάνειας. Αυτή η διπολική ροπή είναι αποτέλεσμα της ασυμμετρίας στην κατανομή των ηλεκτρονίων γύρω από το προσροφούμενο μόριο, που προσδίδει διπολική ροπή σε ένα γειτονικό άτομο ή μόριο της προσροφητικής επιφάνειας. Οι απωστικές δυνάμεις προκύπτουν από την αλληλοεπικάλυψη του ηλεκτρονιακού πλήθους των ατόμων. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις αφορούν κυρίως στα ιονικά προσροφητικά μέσα (ζεόλιθος), όπου παρατηρείται σημαντικό ηλεκτρικό πεδίο στην περιοχή της επιφάνειάς τους και

παρουσιάζεται πολικότητα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων coulomb και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου. Στη φυσική προσρόφηση, η ενέργεια σύνδεσης είναι κάτω από 0,25 eV, και η απόσταση μεταξύ αερίου και επιφάνειας είναι περίπου 3-10 Å.



Σχήμα 4.1.: Προσρόφηση σε πόρους ενεργού άνθρακα

Στην περίπτωση της χημειορρόφησης πραγματοποιείται δημιουργία ή διάσπαση δεσμών με μετακίνηση ηλεκτρονίων μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και του προσροφητικού μέσου. Ουσιαστικά συμβαίνει αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των τροχιακών της προσροφημένης ουσίας και του προσροφητικού μέσου. Η απόσταση ισορροπίας αντιστοιχεί σε 1-3 Å και η συνδετική ενέργεια είναι περίπου 1 eV.

Η θερμότητα της προσρόφησης αποτελεί ένα κριτήριο για να ελεγχθεί πόσο ισχυρός είναι ο δεσμός μεταξύ της στερεής επιφάνειας και της ουσίας. Η φυσική προσρόφηση γενικά είναι μια εξώθερμη διεργασία και η θερμότητά της (2 – 10 Kcal / mol) είναι 2 – 3 φορές μικρότερη από αυτήν της εξάτμισης. Αυτό αποδεικνύεται από την ακόλουθη θερμοδυναμική εξίσωση που συνδέει τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά την προσρόφηση (ΔG) με τη μεταβολή της εντροπίας (ΔS) και τη μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Όπου:

ΔG : Μεταβολή ελεύθερης ενέργειας Gibbs, Kcal

ΔH : Μεταβολή ενθαλπίας, Kcal

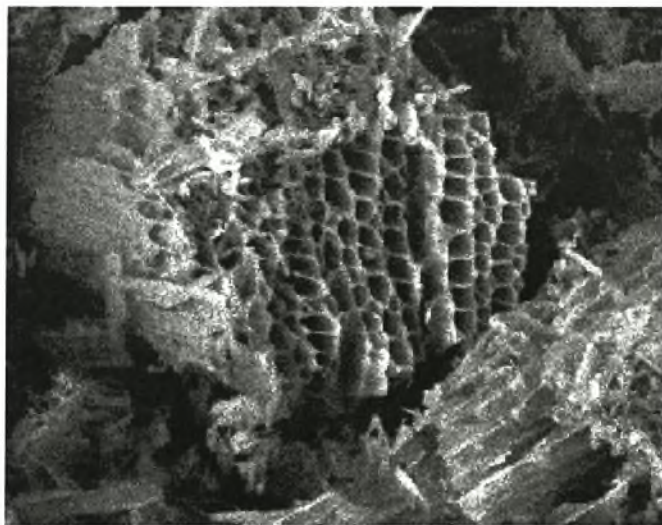
ΔS : Μεταβολή εντροπίας, Kcal \times K

T : Θερμοκρασία, K

Από την έκφραση αυτή παρατηρείται πως εφόσον η μεταβολή της εντροπίας ($\Delta S = S_{ads} - S_{gas}$) και η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά την προσρόφηση είναι αρνητικές, τότε και η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) πρέπει να είναι αρνητική, δηλαδή η αντίδραση να

είναι εξώθερμη. Αντίθετα, η θερμότητα της χημειορρόφησης (15 – 100 Kcal / mol) είναι μεγαλύτερη από αυτήν της φυσικής προσρόφησης, καθώς επίσης είναι κατά 2-3 φορές μεγαλύτερη από τη θερμότητα της εξάτμισης [2]. Ορισμένοι θεωρούν πως ενδόθερμη προσρόφηση δε μπορεί να υφίσταται, και πως ακόμη και η χημειορρόφηση είναι μια εξώθερμη διεργασία. Ωστόσο, όταν ένα μόριο διασπάται κατά τη χημειορρόφηση και η ενέργεια διάσπασης είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό δεσμών με την προσροφητική επιφάνεια, τότε η χημειορρόφηση είναι ενδόθερμη διεργασία. Αυτό προϋποθέτει πως η μεταβολή της εντροπίας στο σύστημα είναι θετική και πολύ μεγάλη [3]. Επίσης, η χημειορρόφηση πραγματοποιείται σε συγκεκριμένα ενεργά κέντρα της προσροφητικής επιφάνειας και περιορίζεται σε μονοστρωματική κάλυψη. Εκφράζεται από τον τύπο I των ισόθερμων προσρόφησης, σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC, και αναφέρεται και ως προσρόφηση τύπου – Langmuir, όπως θα εξηγηθεί στη συνέχεια. Αντίθετα, κατά τη φυσική προσρόφηση που είναι ένα φαινόμενο αναστρέψιμο, μπορεί να παρατηρείται μονοστρωματική ή πολυστρωματική κάλυψη της επιφάνειας. Η χημική και η φυσική προσρόφηση μπορούν να συνυπάρχουν. Στην περίπτωση αυτή, το πρώτο προσροφημένο στρώμα αποδίδεται στη χημειορροφημένη ποσότητα, ενώ τα στρώματα που εναποτίθενται πάνω σε αυτό προέρχονται από φυσική προσρόφηση.

Η φυσική προσρόφηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πορώδη διαμόρφωση και την ειδική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Όταν το προσροφητικό υλικό διαθέτει κυρίως μικροπόρους, η αλληλοεπικάλυψη των δυναμικών πεδίων των τοιχωμάτων των πόρων προκαλεί έντονη προσρόφηση. Στις υψηλές σχετικές πιέσεις η προσρόφηση συνεχίζει με πλήρωση των πόρων (pore filling) και για αυτό επηρεάζεται από το μέγεθος των μικροπόρων. Η προσρόφηση στους μεσοπόρους πραγματοποιείται με μονοστρωματική και πολυστρωματική κάλυψη της επιφάνειας και με το μηχανισμό της τριχοειδούς συμπύκνωσης.



Σχήμα 4.2.: Ενεργός άνθρακας, όπως φαίνεται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

4.3.Τύποι ενεργού άνθρακα

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετά είδη ενεργού άνθρακα τα οποία από χώρα σε χώρα διαφέρουν εντελώς και φέρουν διαφορετικές ονομασίες. Επιτακτική είναι η ανάγκη συνεπώς μιας ενιαίας πολιτικής γύρω από την κατασκευή αλλά και την τυποποίηση τους που θα επιτρέψει την διάδοση της τεχνογνωσίας και τη μείωση του κόστους παραγωγής και λόγω του ανταγωνισμού. Ο ενεργός άνθρακας (active carbon) καλείται και ενεργός ξυλάνθρακας (active charcoal) ή ενεργό κάρβουνο (active coal). Είναι υλικό που σε οποιαδήποτε μορφή του έχει μεγάλη επιφάνεια ενέργειας, κατά μέσο όρο 1 γραμμάριο AC έχει την επιφάνεια 500m². Αν και είναι δύσκολη η κατάταξη τους λόγω των προαναφερθέντων μπορούμε να κάνουμε μια διάκριση σύμφωνα με τις φυσικές τους ιδιότητες:

- *Ενεργός άνθρακας σε σκόνη (Powder active carbon):* Παραδοσιακά ο ενεργός άνθρακας παρασκευάστηκε σε μορφή σκόνης. Λόγω της μορφής αυτής παρουσιάζει την μεγαλύτερη δυνατή επιφάνεια συναλλαγής αλλά παράλληλα μικρή απόσταση διάχυσης. Παρασκευάζεται από συντριμμένα σωματίδια άνθρακα από τα οποία γύρω στο 95% αυτών θα περάσουν μέσα από κόσκινο. Για να μπορέσει ένας παραγόμενος ενεργός άνθρακας να ονομαστεί στην παρούσα κατηγορία πρέπει να μπορεί να διέλθει μέσα από κόσκινο διαμέτρου 0.297mm. Οι πιο κλασσικές κατηγορίες του εμπορίου δίνονται στον Πίνακα4.1.

Πίνακας 4.1: Κατηγορίες εμπορικού άνθρακα

Grade	Type	Size	CTC (%)	Surface Area (m ² /g Bet N ₂)	Dry Bulk Density (Kg/m ³)
SAC5	Coal	Various	50 – 55	950	470
SAC6	Coal	Various	60 – 65	1100	470

- *Κοκκοποιημένος ενεργός άνθρακας (Granulated active carbon):* Η συγκεκριμένη κατηγορία έχει λίγο μεγαλύτερο μέγεθος από τον άνθρακα σε σκόνη και συνεπώς παρουσιάζουν μια μικρότερη συγκριτικά επιφάνεια συναλλαγής αλλά έχει μεγαλύτερη ταχύτητα διάχυσης και συνήθως προτιμάται για προσρόφηση αερίων και ατμών. Για να μπορέσει ένας παραγόμενος ενεργός άνθρακας να ονομαστεί στην παρούσα κατηγορία πρέπει να μπορεί να διέλθει το 85% της ποσότητας του μέσα από κόσκινο διαμέτρου 0.42mm. Οι πιο κλασσικές κατηγορίες του εμπορίου δίνονται στον Πίνακα6.1 ομοίως (πρέπει να παρατηρήσουμε ότι το μέγεθος στον πίνακα αυτό κυμαίνεται).

- *Σφαιρικός ενεργός άνθρακας (Spherical activated carbon):* Παράγεται από μικρά σωματίδια όπου πίσσα λιώνει παρουσία ναφθαλίνης μαζί τους και στο τέλος της διεργασίας λαμβάνουμε σφαιρικά σωματίδια. Στη συνέχεια το προϊόν έρχεται σε επαφή με νάφθα όπου απομακρύνει την ναφθαλίνη και δημιουργεί το επιθυμητό πορώδες υλικό. Ακόλουθα έχουμε ζέσταμα του πορώδους υλικού μεταξύ 100-400°C σε οξειδωτική ατμόσφαιρα που περιέχει 30% κατ' όγκο οξυγόνο. Οι οξειδωμένες σφαίρες ζεσταίνονται στους 150-700°C με την παρουσία αμμωνίας ώστε να εισαχθεί σε αυτές άζωτο και τέλος

ενεργοποιούνται με CO₂. Τα τελικά προϊόντα έχουν πολύ καλή μηχανική αντοχή και δυνατότητα προσρόφησης.

- *Γονιμοποιημένος ενεργοποιημένος άνθρακας (Impregnated activated carbon):* Πρόκειται για πορώδη άνθρακα ο οποίος περιέχει διάφορους τύπους μη οργανικών ουσιών όπως Al, Fe, Li, Ca κ.α Οι πιο κλασσικές κατηγορίες του εμπορίου δίνονται στον Πίνακα4.2.

Πίνακας 4.2: Κατηγορίες εμπορικού άνθρακα

Grade Prefix / Suffix	Typical Application
KI	Sewage odours and desulphurisation
KIC	Hydrogen sulphide and acid gases
C, C3, KC	Acid gases and desulphurization
HG, HGS, HGS2, HGS3, HGS4, HGX, HE	Mercury vapor
AM, AMX, AMY, CSA	Ammonia
F2	Formaldehyde
TEDA, KI	Radioactive iodine and methyl iodine
E	Ether vapour
RCD, RGB, RGE, AGC, RGK, SRK	Industrial respirators
PC, CC, RCD, RGB	Multi – impregnated for various gas phase applications
Ag	Domestic water filters (silver impregnated)

- *Ενεργός άνθρακας με επικάλυψη πολυμερούς (Polymers coated active carbon):* Πορώδης ενεργός άνθρακας ο οποίος έχει υποστεί επικάλυψη βιοσυμβατού πολυμερούς με σκοπό να δώσει στον άνθρακα μια μόνιμη και λεία εμφάνιση χωρίς να μπλοκάρει τους πόρους.
- *Ενεργός άνθρακας σε σβόλους (Pelletized active carbon):* Πρόκειται για ενεργό άνθρακα ο οποίος έχει μεγαλύτερες διαστάσεις από τον κοκκοποιημένο με ανάλογες ιδιότητες. Το σχήμα του μοιάζει πολύ με την επεξεργασμένη καύσιμη πρώτη ύλη βιομάζας. Οι πιο κλασσικές κατηγορίες του εμπορίου δίνονται στον Πίνακα4.3. [4]

Πίνακας 4.3: Κατηγορίες εμπορικού άνθρακα

Grade	Type	Size	CTC (%)	Surface Area (m ² /g Bet N ₂)	Dry Bulk Density (Kg/m ³)
SAC 360	Coal	3.0 +/- 0.2	60 – 65	1050	500
SAC 460	Coal	4.0 +/- 0.2	60 – 65	1050	500

4.4.Τεχνικά χαρακτηριστικά

Οι διάφοροι τύποι ενεργού άνθρακα, εκτός από την προέλευσή τους διακρίνονται με βάση τις ιδιότητες και τις προδιαγραφές τους. Η απορροφητικότητα του ενεργού άνθρακα εξαρτάται από το μέγεθος και τη δομή των πόρων του και προσδιορίζεται με συγκεκριμένες μεθόδους.

4.4.1.Μέγεθος πόρων (particle size): Η σωστή κατανομή της διαμέτρου των πόρων είναι απαραίτητη προκειμένου να διευκολύνει τη διαδικασία προσρόφησης παρέχοντας χώρο και τα απαραίτητα κανάλια μεταφοράς της προσροφώμενης ουσίας.

4.4.2.Βαθμός ιωδίνης (iodine number): Αποτελεί τη βασικότερη παράμετρο απόδοσης του ενεργού άνθρακα. Υπό συγκεκριμένες συνθήκες μετράται η ποσότητα απορροφούμενης ιωδίνης δίνοντας μια ιδέα για τον αριθμό των μικροπόρων και τη συσχέτιση με την εσωτερική επιφάνεια του υλικού.

4.4.3.Methylene blue number: Υπό συγκεκριμένες συνθήκες μετράται η προσροφούμενη ποσότητα Methylene blue η οποία προσδιορίζει τον αριθμό των μέσο και μακρο πόρων του άνθρακα. Έτσι ορίζεται η ικανότητα κατακράτησης μεγάλων μορίων (χρώματα, χουμικά οξέα, απορρυπαντικά). Ένας μέσος όρος γύρω στα 200mg/g υποδηλώνει καλή ποιότητα άνθρακα.

4.4.4.Εσωτερική επιφάνεια (BET surface): Η ικανότητα προσρόφησης του άνθρακα είναι ανάλογη της εσωτερικής του επιφάνειας η οποία καθορίζεται από την «ενεργοποίηση» (θερμική κατεργασία) του υλικού. Η εσωτερική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα μετράται με τη μέθοδο που ανακάλυψαν οι Brunauer, Emmett & Teller. Εμποτίζοντας τον άνθρακα με υγρό άζωτο (-196°C), δημιουργείται στην επιφάνεια μια στρώση πάχους 1 μορίου αζώτου που καθιστά τη μέτρηση της επιφάνειας μετρήσιμη. Σε καλής ποιότητας άνθρακα, η μέση τιμή είναι τα 1000m²/gr .

4.4.5.Υγρασία (moisture content): Είναι η ποσότητα νερού που ενυπάρχει στον άνθρακα σε κανονικές συνθήκες. Η φυσιολογική της τιμή κυμαίνεται μεταξύ 1 και 5 %.

4.4.6.Dechlorination Half Value: Έτσι ορίζεται η δυνατότητα κατακράτησης χλωρίου και μετρά το ύψος της στρώσης ενεργού άνθρακα (εκφρασμένο σε cm) που απαιτείται προκειμένου να μειωθεί στο μισό (από 5ppm σε 2,5ppm) η περιεκτικότητα σε Cl₂ ενός διαλύματος, με ροή 36m/h κατά τη διάρκεια μισής ώρας. Άλλες ιδιότητες που προσδιορίζουν την ποιότητα του άνθρακα είναι: Η πυκνότητα, η περιεκτικότητά του σε στάχτη, και η σκληρότητά του.[5]

4.5.Βασικά στοιχεία που χαρακτηρίζουν τον ενεργό άνθρακα

Τα βασικά στοιχεία που χαρακτηρίζουν έναν ενεργό άνθρακα είναι:

- ✓ Προσρόφηση τετραχλωράνθρακα
- ✓ Ενεργή επιφάνεια
- ✓ Αριθμός Ιωδίου
- ✓ Κοκκομετρία

- ✓ Πυκνότητα
- ✓ Αριθμός σκληρότητας
- ✓ Περιεκτικότητα σε τέφρα
- ✓ Περιεκτικότητα σε υγρασία
- ✓ Καμπύλες αντίστροφης πλύσης
- ✓ Καμπύλες πτώσης πίεσης

4.5.1. Προσρόφηση τετραχλωράνθρακα

Η μέθοδος αυτή προσδιορίζει το βαθμό ενεργοποίησης του άνθρακα. Μετράται ο συνολικός όγκος των πόρων του ενεργού άνθρακα. Όσο μεγαλύτερη τιμή, τόσο μεγαλύτερος ο συνολικός όγκος των πόρων του άνθρακα, πράγμα που σημαίνει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα.

4.5.2. Ενεργή επιφάνεια

Με τη μέθοδο αυτή μετράται η συνολική ενεργή επιφάνεια του άνθρακα και εκφράζεται σε $\mu^2/\text{γραμ}$. Μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια σημαίνει μεγαλύτερη προσρόφηση ρύπων, άρα μεγαλύτερο χρόνο ζωής του άνθρακα.

4.5.3. Αριθμός Ιωδίου

Η τιμή δίνεται σαν την ποσότητα του Ιωδίου (σε mg) που 1gr ενεργού άνθρακα δύναται να προσροφήσει. Ο αριθμός Ιωδίου είναι ένδειξη του αριθμού των μικροπόρων του άνθρακα, των πόρων δηλαδή στους οποίους γίνεται η προσρόφηση των ρύπων χαμηλού μοριακού βάρους, καθώς και των παρασιτοκτόνων, χλωριωμένων υδρογονανθράκων και THM's.

4.5.4. Κοκκομετρία

Η κοκκομετρία του άνθρακα επιδρά στην πτώση πίεσης και στα κινητικά μοντέλα προσρόφησης. Συνήθως με μικρότερη κοκκομετρία έχουμε καλύτερα αποτελέσματα στα κινητικά μοντέλα προσρόφησης. Η μέση διάμετρος του κόκκου επηρεάζει την πτώση πίεσης στην κλίση. Αποτελεσματικό μέγεθος και συντελεστής ομοιομορφίας επηρεάζουν τα υδραυλικά χαρακτηριστικά του άνθρακα.

4.5.5. Πυκνότητα

Η πυκνότητα του ενεργού άνθρακα προσδιορίζει την συνολική ποσότητα σε κιλά που έχουμε στα φίλτρα συγκεκριμένου όγκου είναι βασικό να ξέρουμε την συνολική ποσότητα γιατί έτσι γνωρίζουμε την συνολική ενεργή επιφάνεια. Μεγαλύτερη ποσότητα ενεργού άνθρακα συνεπάγεται μεγαλύτερη προσροφητική επιφάνεια, άρα μεγαλύτερος χρόνος ζωής του άνθρακα.

4.5.6. Αριθμός σκληρότητας

Χαρακτηρίζει την αντοχή του άνθρακα. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στην τιμή αυτή όταν ο κορεσμένος από ρύπους άνθρακας πηγαίνει για αναγέννηση. Στην περίπτωση αυτή η τιμή του αριθμού σκληρότητας να είναι το δυνατόν μεγαλύτερη κατά προτίμηση πάνω από 95.

4.5.7.Περιεκτικότητα σε τέφρα

Εκφράζεται σαν το ποσοστό % του βάρους του άνθρακα που έγινε τέφρα ως προς την αρχική ποσότητα σε συγκεκριμένες συνθήκες.

4.5.8.Περιεκτικότητα σε υγρασία

Εκφράζεται σαν το ποσοστό % του βάρους του άνθρακα όπως αυτός είναι συσκευασμένος.

4.5.9.Καμπύλες αντίστροφης πλύσης

Απαραίτητες για τον σχεδιασμό των φίλτρων του ενεργού άνθρακα. Οι καμπύλες δίνονται συνήθως σε δύο θερμοκρασίες 10°C και 20°C, σαν επί τοις % εκτόπιση της κλίνης του άνθρακα προς την ταχύτητα ροής. Η εκτόπιση της κλίνης (Bed Expansion) πρέπει να είναι 30% ώστε να έχουμε σωστό και πλήρη καθαρισμό της κλίνης του ενεργού άνθρακα. Αυτό απαιτεί κατά τον σχεδιασμό των φίλτρων να προβλεφθεί ένα συνολικό ύψος κλίνης κατά 50% (30% εκτόπιση + 20% συντελεστή ασφαλείας) μεγαλύτερο του ύψους της κλίνης του άνθρακα.

4.5.10.Καμπύλη πτώσης πίεσης

Εκφράζεται σαν millibar/μέτρο κλίνης άνθρακα προς ταχύτητα ροής. Η καμπύλη της πτώσης πίεσης εξαρτάται από την κοκκομετρία του άνθρακα.[6]

4.6.Χρήσεις ενεργού άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας κατασκευάζεται για να ανταποκριθεί στις τεχνικές απαιτήσεις ορισμένων εφαρμογών, όπως:

- ✓ Καθαρισμού αέρα – Λυμάτων, οσμών
- ✓ Μάσκες αερίου - Να ανταποκρίνονται στα διεθνή πρότυπα - CEN, NIOSH, κλπ.
- ✓ Αποθείωσης - Φυσικό αέριο
- ✓ Απομάκρυνσης υδραργύρου
- ✓ Απορρόφησης βαρέων μετάλλων
- ✓ Απομάκρυνσης Ραδιενεργών Ιωδιούχων αποβλήτων - Πυρηνική βιομηχανία
- ✓ Πόλεμο Αερίων - NBC φίλτρα και μάσκες αερίων
- ✓ Καμινάδες εργοστασίων - βιομηχανία
- ✓ Φιλτράρισμα του νερού

[6]

Βιβλιογραφία

- [1]: Bansal R. Ch., Donnet J.B., and Stoecklki F., “Active Carbon”, Marcel Dekker Inc. 1988.
- [2]: Ruthven M. D. “Principles of adsorption and adsorption processes”, University of New Brunswick, Fredericton, John Wiley & Sons Publications, 1984.
- [3]: Hill C. Jr., “An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design”, University of Wisconsin, John Wiley & Sons, New York, 1977.
- [4]: www.mhxanologos.com/Keimena/6.doc
- [5]: <http://www.stroumboulis.gr/index.php?pid=21>
- [6]: <http://filtra-nerou.alarco.gr/images/stories/png-documents/o-energou-anthrakas.pdf>

5.Χρώματα

5.1.Γενικά

Ως χρώματα ορίζονται οι έγχρωμες οργανικές ουσίες που έχουν την ικανότητα να βάφουν ένα υπόστρωμα, είτε απευθείας είτε με τη βοήθεια χημικής κατεργασίας. Ανάλογα με τον τρόπο συγκράτησης στο υπόστρωμα, διακρίνονται σε χρώματα που προσροφούνται ή αντιδρούν με το υπόστρωμα από διάλυμα ή αιώρημά τους και σε πιγμέντα που είναι έγχρωμα λεπτά αδιάλυτα σωματίδια, τα οποία είτε σε μορφή αιωρήματος επιστρώνονται παρουσία υλικών επικαλύψεως, είτε προστίθενται στη μάζα (τήγμα) του υλικού, προσδίδοντας το χρώμα τους. Τα χρώματα μπορούν να ταξινομηθούν σε φυσικά (ζωικά ή φυτικά), που είναι οργανικές ενώσεις, σε ορυκτά, που είναι ανόργανες και σε συνθετικά, που είναι κυρίως οργανικές ή πιο σπάνια οργανομεταλλικές ενώσεις [1].

Αιτία της ύπαρξης των χρωμάτων αποτελεί η επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Όλες οι ενώσεις οι οποίες απορροφούν ακτινοβολία στην ορατή περιοχή του φάσματος, δηλαδή 400 nm (ιώδες) – 700 nm (κόκκινο), εμφανίζονται έγχρωμες. Στην ορατή περιοχή του φάσματος διακρίνουμε 9 χρώματα. Όταν μία ένωση απορροφά σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, τότε εμφανίζεται με το χρώμα της ακτινοβολίας που διήλθε από αυτήν. Η διερχόμενη ακτινοβολία ονομάζεται συμπληρωματική και το εκάστοτε χρώμα ονομάζεται συμπληρωματικό (Πίνακας 5.1). Έτσι κάθε ένωση γίνεται αντιληπτή με το συμπληρωματικό χρώμα αυτού που απορροφά. Κάθε χρώμα έχει το συμπληρωματικό του εκτός από το πράσινο το οποίο σαν συμπληρωματικό έχει το πορφυρό χρώμα που αποτελεί μίξη ιώδους και κόκκινης ακτινοβολίας από τις δύο ακραίες περιοχές του ορατού φάσματος. Οι ενώσεις που στην ορατή περιοχή δεν απορροφούν αλλά ανακλούν όλο το φως φαίνονται λευκές, ενώ αυτές που απορροφούν όλη την ορατή ακτινοβολία εμφανίζονται μαύρες [2]. Στην πράξη συναντούμε πληθώρα αποχρώσεων οι οποίες παράγονται από μίξη χρωμάτων του φάσματος, είτε προσθετική, είτε αφαιρετική. Η περιοχή του φάσματος στην οποία θα απορροφήσει ένα υλικό εξαρτάται από τη δομή του.

Πίνακας 5.1: Σχέση μεταξύ μήκους κύματος, ακτινοβολίας και παρατηρούμενου χρώματος [2, 3, 4].

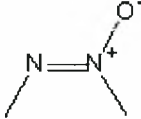
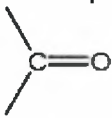
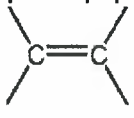
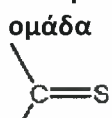

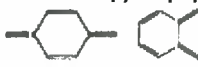
Απορροφούμενη ακτινοβολία λ (nm)	Χρώμα	Συμπληρωματικό χρώμα
400 – 435	Ιώδες	Κίτρινο – Πράσινο
435 – 480	Μπλέ	Κίτρινο
480 – 490	Πράσινο – Μπλέ	Πορτοκαλί
490 – 500	Μπλέ – Πράσινο	Κόκκινο
500 – 560	Πράσινο	Ερυθρό – Ιώδες (πορφυρό)
560 – 580	Κίτρινο – Πράσινο	Ιώδες
580 – 595	Κίτρινο	Μπλέ
595 – 605	Πορτοκαλί	Πράσινο – Μπλέ
605 – 700	κόκκινο	Μπλέ – Πράσινο

Ο λεπτομερής και πλήρης χαρακτηρισμός ενός χρώματος επιφάνειας προκύπτει από τη συμβολή τριών ιδιοτήτων: (i) της χροιάς, (ii) της φωτεινότητας και (iii) του κορεσμού, ο οποίος εκφράζει την ένταση του χρώματος. Η αίσθηση του χρώματος δια του οφθαλμού είναι συνάρτηση των ακόλουθων τριών παραμέτρων: (α) του συνόλου των ανακλώμενων ακτινοβολιών από το έγχρωμο σώμα, (β) της φωτεινής πηγής, δηλαδή της φασματικής κατανομής της που αποδίδεται με την ένταση των ακτινοβολιών στα διάφορα μήκη κύματος και (γ) της ευαισθησίας του παρατηρητή, δηλαδή της υποκειμενικής απόκρισης του στις διάφορες ακτινοβολίες, η οποία αντιμετωπίστηκε με την καθιέρωση "πρότυπου παρατηρητή", που αντιστοιχεί στο μέσο όρο της απόκρισης πολλών παρατηρητών κανονικής όρασης [5].

5.2.Σχέση χρώματος – δομής

Μια έγχρωμη ένωση αποτελείται από τρία υποσυστήματα: μια χρωμοφόρο ομάδα (chromophore) και μια αυξόχρωμη ομάδα (auxochrome), οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ένα σύστημα συζυγιακών διπλών δεσμών (δομές αρωματικών και ετεροκυκλικών δακτυλίων) [6]. Η χρωμοφόρος ομάδα αποτελεί μια περιοχή στο μόριο, όπου η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δυο διαφορετικών μοριακών τροχιακών βρίσκεται στο φάσμα του ορατού. Είναι ομάδες-δέκτες ηλεκτρονίων και περιέχουν ακόρεστα συστήματα (ηλεκτρόνια σε π και η τροχιακά) και απορροφούν επιλεκτικά ακτινοβολία μήκους κύματος στην ορατή και εγγύς υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος [7]. Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2. Μόνο δύο από αυτές χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να απορροφούν από μόνες τους στην ορατή περιοχή του φάσματος, η αζω-ομάδα (-N=N-) και η νιτρώδο-ομάδα (-N=O) [3]. Οι διάφορες χρωμοφόρες ομάδες έχουν διαφορετική ικανότητα στο να αποδίδουν ηλεκτρόνια και καθώς αυξάνεται η ικανότητα τους αυτή, αυξάνεται η ικανότητα τους να απορροφούν φωτόνια και κατά συνέπεια ο συντελεστής απορρόφησης με αποτέλεσμα να αντανακλούν φωτεινά χρώματα. Η αποτελεσματικότητα των ομάδων αυτών στην εμφάνιση χρώματος αυξάνει με την εξής σειρά: >C=C<, >C=N-, >C=O, -N=N-, >C=S, -N=O, -NO₂, που φανερώνει και τη σειρά ευκολίας διεγέρσεως των π-ηλεκτρονίων τους. Οι χρωμοφόρες ομάδες είναι σπάνια ικανές να αποδώσουν διαλυτότητα στα χρώματα και να προκαλέσουν την βαφή των ινών.

Πίνακας 5.2 Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες [3, 5, 7].

Χρωμοφόρες ομάδες			
αζω - ομάδα -N=N-	αζωξυ - ομάδα 	αζαμινο - ομάδα -N=N-NH	νιτρώδο - ομάδα -N=O -N-OH
καρβονυλική ομάδα 	ανθρακική ομάδα 	θειοσουλφονική ομάδα 	νιτρο - ομάδα -NO ₂
ομάδα άνθρακας - άζωτο 		κινουειδής δομή 	

Η ικανότητα των χρωμάτων να προσροφώνται και να βάφουν τις ίνες, οφείλεται στην παρουσία άλλων κορεσμένων ομάδων, που έχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους και καλούνται αυξόχρωμες (Πίνακας 5.3). Οι ομάδες αυτές είναι όξινες ή βασικές και έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν άλατα με τα συστατικά των ινών. Δεν απορροφούν ακτινοβολία σε μήκη κύματος $\lambda > 200$ nm, αλλά έχουν έντονες απορροφήσεις στο άπυ υπεριώδες ($n \rightarrow \sigma^*$ μεταπτώσεις). Οι αυξόχρωμες ομάδες, παρόλο που δεν έχουν σχέση με το χρώμα της ουσίας, επηρεάζουν σημαντικά την έντασή του, επιδρώντας στο φάσμα της χρωμοφόρας ομάδας με την οποία συνδέονται. Όταν μια αυξόχρωμη ομάδα είναι ενωμένη με μια χρωμοφόρο ομάδα, η χρωμοφόρα ζώνη απορρόφησης μετατοπίζεται συνήθως σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (βαθυχρωμικό φαινόμενο) και αυξάνει σε ένταση (η μοριακή απορροφητικότητα, ϵ_{\max} , αυξάνει στο μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης, λ_{\max}). Άλλοι υποκαταστάτες έχουν την ικανότητα να μετατοπίζουν τη ζώνη σε μικρότερα μήκη κύματος (υψιχρωμικό φαινόμενο). Οι αυξόχρωμες ομάδες κατά σειρά μειωμένης δραστηριότητας έχουν ως εξής: $-NR_2$, NHR , $-NH_2$, $-OH$, αλογόνα, $-OCH_3$ [3]. Οι αυξόχρωμες ομάδες μπορεί να είναι είτε δότες ηλεκτρονίων, είτε δέκτες ηλεκτρονίων στο σύστημα [5, 8].

Πίνακας 5.3 Οι κυριότερες αυξόχρωμες ομάδες [3, 5, 7].

Αυξόχρωμες ομάδες		
αμινομάδα - NH_2	υδροξυλομάδα - OH	αλογονομάδα - Cl, Br
αλκυλαμινομάδα - NHR	μεθυλομάδα - CH_3	σουλφονομάδα - SO_3H
διαλκυλαμινομάδα - NR_2	νιτρο-ομάδα - NO_2	καρβοξυλομάδα - $COOH$

Εκτός από τις χρωμοφόρες και τις αυξόχρωμες, υπάρχουν και άλλες ομάδες που προσδίδουν στο μόριο του χρώματος ορισμένες ιδιότητες, όπως [4]:

- Αυξημένη υδατοδιαλυτότητα ($-SO_3Na$, $-OSO_3Na$, $-COONa$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-NH^+R_3$)
- Μειωμένη υδατοδιαλυτότητα (αλκυλοομάδες με πολλά άτομα άνθρακα) για αντοχή στις υγρές κατεργασίες.
- Ιδιότητες δίπολου (ύπαρξη στο μόριο ανιοντικών-όξινων και κατιοντικών-βασικών ομάδων)
- Ισχυρή συγκράτηση στο υπόστρωμα (φθορο- και χλωρο- τριαζινικές ομάδες, όξινες και βασικές ομάδες για βαφή κατιοντικών και ανιοντικών ινών αντίστοιχα).

5.3.Ταξινόμηση

Τα χρώματα είναι συνήθως πολύπλοκες οργανικές ενώσεις που περιέχουν ποικιλία αρωματικών δακτυλίων. Η δομική διαφορετικότητα των χρωμάτων καθιστά δύσκολη την ταξινόμησή τους σε ομάδες. Παρόλα αυτά, είναι δυνατό να ομαδοποιηθούν με δύο τρόπους:

- χημική ταξινόμηση
- χρωματική ταξινόμηση

Η χημική ταξινόμηση βασίζεται στον τύπο των χρωμοφόρων ομάδων που περιέχουν τα χρώματα και γενικότερα τη χημική τους δομή (αζω-χρώματα, ανθρακινόνες, δι - και τριφαινυλομεθανικά, πολυμεθινικά, ινδαμίνης, ινδοφαινόλης φαινοξαζίνης, φαινοθειαζίνης, θείου, νίτρο - και νιτροωδο - χρώματα, ξανθένια, ακριδίνες κ.ά.). Κατά τη χρωματική ταξινόμηση οι ομάδες διαφοροποιούνται μεταξύ τους ανάλογα με τη μέθοδο βαφής και την περιοχή εφαρμογής. Η περιοχή εφαρμογής ενός χρώματος οριοθετείται από τη φύση της ίνας που προορίζεται να βάψει. Χρώματα που χρησιμοποιούνται για βαφή ινών ίδιας σύνθεσης, διαχωρίζονται με βάση τη μέθοδο χρωματισμού. Αυτή έγκειται στη φύση των χημικών δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια της χρωστικής και τις προς βαφή ίνες.

Ανάλογα με τον τρόπο εφαρμογής τους στην πρώτη ύλη, τα χρώματα κατατάσσονται ως εξής:

- *Χρώματα Απευθείας Βάφοντα (Direct)*: εφαρμόζονται στο υπόστρωμα βαφής χωρίς ιδιαίτερη επεξεργασία (βαμβάκι, νάιλον, άλλα κυτταρινούχα). Έχουν το πλεονέκτημα της εύκολης εφαρμογής αλλά είναι ασταθή στο ηλιακό φως και το πλύσιμο [9].
- *Χρώματα Αντιδράσεως (Reactive)*: η διαδικασία βαφής προβλέπει απορρόφηση καταρχήν του χρώματος από την βασική πρώτη ύλη (μαλλί, βαμβάκι, άλλα κυτταρινούχα) και στη συνέχεια την αντίδραση του με την βοήθεια χημικών πρόσθετων. Χαρακτηρίζονται από μεγάλη αντοχή σε ηλιακό φως και επανειλημμένα πλυσίματα. Χρησιμοποιούνται για βαφές υψηλής ποιότητας [10].
- *Χρώματα Κάδου (Vat)*: πραγματοποιείται χημική ένωση μεταξύ χρώματος και ίνας (βαμβάκι, άλλα κυτταρινούχα). Πρόκειται για χρώματα αδιάλυτα στο νερό, ανθεκτικά στο ηλιακό φως, το στεγνό καθάρισμα και το πλύσιμο. Κατά την διάρκεια της βαφής το χρώμα διαλυτοποιείται με χρήση αναγωγικών χημικών. Το απορροφούμενο από την ίνα χρώμα οξειδώνεται στην αδιάλυτη μορφή του.
- *Χρώματα Διασποράς (Disperse)*: η βαφή γίνεται με προσρόφηση του χρώματος στην βασική πρώτη ύλη (δευτεροταγής και τριτοταγής οξική κυτταρίνη, πολυεστέρας, πολυαμίδιο, άλλα συνθετικά). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν χρώματα αδιάλυτα στο νερό, τα οποία παρουσιάζουν μικρή αντοχή στο ηλιακό φως και το πλύσιμο.
- *Χρώματα Θείου (Sulfur)*: πρόκειται για οργανικά χρώματα αδιάλυτα στο νερό που περιέχουν θείο ήθειούχο νάτριο. Χρησιμοποιούνται συνήθως για τη βαφή βαμβακερών βαριών υφασμάτων σε σκούρες αποχρώσεις (μαύρο, σκούρο μπλε, καφέ κλπ.).
- *Όξινα Χρώματα (Acid)*: αποτελούν υδατοδιαλυτά ανιοντικά χρώματα με μεγάλη προσροφητικότητα από πρωτεΐνες και ακρυλικά καθώς και από υποστρώματα που περιέχουν και ομάδες πολυαμιδίου [11, 12].
- *Βασικά χρώματα (Basic)*: χρησιμοποιούνται στη βαφή ακρυλικών ινών. Όταν διαλυθούν σε νερό δίνουν κατιόντα με λαμπερό χρώμα [13, 14].

Μια ανασκόπηση του πεδίου των χρωμάτων δείχνει πως οι δύο παραπάνω ταξινομήσεις αλληλεπικαλύπτονται, κάτι που σημαίνει ότι δεν υπάρχει χημική ομάδα χρωμάτων η οποία να βρίσκεται εξ ολοκλήρου σε μια χρωματική ομάδα και αντίστροφα. Όλα τα χρώματα περιλαμβάνονται στο "Colour Index (C.I.)", ανάλογα με τον τρόπο βαφής τους καθώς και με το χημικό τους τύπο, όταν αυτός είναι γνωστός [3, 8, 15].

5.4.Επιπτώσεις διάθεσης χρωστικών ουσιών στο περιβάλλον – Όρια εκπομπής

Τα χρώματα και τα προϊόντα διάσπασής τους μπορούν να προκαλέσουν διαταραχή στο υδάτινο οικολογικό σύστημα. Εκτιμάται ότι περίπου το 15% της παγκόσμιας παραγωγής χρωμάτων απελευθερώνεται κατά τη σύνθεση και την επεξεργασία τους, ποσοστό που αντιστοιχεί σε 128 τόνους/ημέρα. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της μερικής συγκράτησης των χρωμάτων στο υπόστρωμα κατά τις διεργασίες χρωματισμού αλλά και της διαφυγής μεγάλου ποσοστού (10-20%) κατά τη σύνθεση των χρωμάτων [16]. Τις βασικότερες πηγές περιβαλλοντικής ρύπανσης αποτελούν οι μονάδες παραγωγής βιομηχανικών χρωμάτων και η υφαντουργική βιομηχανία. Χρωστικές ουσίες απελευθερώνονται επίσης από τις βιομηχανίες τροφίμων, πλαστικών, καλλυντικών, φαρμακευτικών προϊόντων, χαρτιού και δέρματος [12, 17]. Οι συχνές αλλαγές στις χρησιμοποιούμενες βαφικές ύλες, ανάλογα με τις απαιτήσεις της αγοράς, προκαλούν σημαντικές διαφοροποιήσεις στη σύσταση των αποβλήτων, με αποτέλεσμα την παραγωγή αποβλήτων μεγάλης χημικής πολυπλοκότητας και ποικιλίας.

Τα σημαντικότερα προβλήματα που προκύπτουν από τη διάθεση των χρωμάτων στους υδάτινους αποδέκτες συνοψίζονται ως εξής:

- Πολλές κατηγορίες χρωμάτων έχουν προσφάτως χαρακτηριστεί ως πιθανώς καρκινογόνες. Επιπλέον, αρκετά χρώματα εμφανίζουν σημαντική τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς κυρίως μέσω των προϊόντων διάσπασης, πολλά από τα οποία είναι καρκινογόνα (αρωματικές αμίνες) [16]. Η τοξικότητα των χρωμάτων είναι δυνατό να προκαλέσει φαινόμενα παρεμπόδισης στη δραστικότητα και ανάπτυξη των μικροοργανισμών καθώς και μείωση του βακτηριακού πληθυσμού, έχοντας ως συνέπεια την αδυναμία βιοαποδόμησης πολλών οργανικών ουσιών. Η καρκινογόνο-μεταλλαξιόγonos δράση και οι τοξικές ιδιότητες των χρωμάτων έχουν άμεση σχέση με τη δομή τους [1, 3].
- Απορροφούν μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας και επομένως παρεμποδίζουν τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, διαταράσσοντας την τροφική αλυσίδα. Προκαλούν διαταραχές στη θερμοκρασιακή ισορροπία μεταξύ ατμόσφαιρας και βυθού, γεγονός που επηρεάζει την ομαλή ανάπτυξη του οικοσυστήματος [11, 18].
- Διάφορες κατηγορίες δυσδιάλυτων χρωμάτων, δυσχεραίνουν την επαρκή οξυγόνωση των υδάτινων αποδεκτών (λίμνες, ποτάμια) με αποτέλεσμα την διαμόρφωση αναερόβιων συνθηκών, απαγορευτικών για την επιβίωση των υδρόβιων οργανισμών. Επιπλέον, κατακάθονται στον βυθό λιμνών και ποταμών αλλοιώνοντας τη φυσική σύσταση του.
- Προκαλούν αισθητική υποβάθμιση του αποδέκτη καθώς τα χρώματα είναι ορατά σε υψηλό βαθμό [11]. Απορρίψεις χρωστικών ακόμα και της τάξης του 1 ppm είναι δυνατό να προκαλέσουν ανεπιθύμητο χρωματισμό των επιφανειακών νερών [6].
- Αυξάνουν το οργανικό φορτίο των αποβλήτων [3].
- Η συχνή αλλαγή στις χρωστικές και τα χημικά πρόσθετα έχουν σαν αποτέλεσμα τη διακύμανση στην ποιοτική σύνθεση των αποβλήτων, ειδικότερα στις τιμές του pH, το χρώμα και τις συγκεντρώσεις του COD (Chemical Oxygen Demand) και του BOD (Biochemical Oxygen Demand) [19]. Οι μεταβολές στο pH κάνουν ανέφικτη τη χρήση συμβατικών βιολογικών μεθόδων για την επεξεργασία των αποβλήτων, αυξάνοντας το κόστος επεξεργασίας και τις ποσότητες των καταναλισκόμενων χημικών [15]

Η επίδραση ενός χρώματος με ένα οικοσύστημα δεν εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωσή του αλλά και από άλλες παραμέτρους όπως η ικανότητα βιοσυσσώρευσης σε ζώντες οργανισμούς, η πτητικότητα, η διαλυτότητά, η πιθανή αλληλεπίδρασή του με άλλες υπάρχουσες ενώσεις και η χημική του σταθερότητα. Είναι πάντως γενικά αποδεκτό ότι η ύπαρξη των χρωμάτων στα απόβλητα αποτελεί κυρίως αισθητικό πρόβλημα παρά οικοτοξικό κίνδυνο [18]. Παρόλα αυτά, η ύπαρξη συνθετικών ουσιών σε φυσικούς αποδέκτες, δεν μπορεί να προκαλεί εφησυχασμό μιας και οι μηχανισμοί διάσπασης και κατάληξης των ουσιών αυτών στο περιβάλλον δεν έχουν πλήρως διερευνηθεί. Είναι γνωστό ότι τα χρώματα έχουν γενικώς χημική και φωτοχημική σταθερότητα, ώστε να ανταποκρίνονται στην απαίτηση για ισχυρές και ανθεκτικές βαφές, όμως τα αποτελέσματα της μακροχρόνιας έκθεσης τους στην ακτινοβολία αλλά και η βιολογική συμπεριφορά τους στους έμβιους οργανισμούς βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση [13]. Τα απόβλητα βαφείων και υφαντουργείων έχουν πολύπλοκη σύνθεση, καθώς εκτός από τα εναπομείναντα χρώματα υπάρχουν και πολλά είδη προσθέτων τα οποία χρησιμοποιούνται για τη βελτιστοποίηση της βαφής (μέταλλα όπως χρώμιο, νικέλιο, κάδμιο, μόλυβδος και χαλκός, φορμαλδεύδη, κατιονικές και ανιονικές τασιενεργές ενώσεις, διάφορα λευκώματα όπως ζελατίνη και συμπυκνώματα πρωτεϊνών-λιπαρών οξέων, υψηλές συγκεντρώσεις χλωριούχων και θειούχων αλάτων). Όλοι οι παραπάνω λόγοι επιβάλλουν τη μείωση των συγκεντρώσεων των χρωστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα πριν τη διάθεσή τους σε υδάτινους αποδέκτες. Τα όρια στην ανώτατη επιτρεπόμενη ποσότητα χρώματος σε έναν υδάτινο αποδέκτη είναι δυνατό να οριστούν με δύο τρόπους: είτε με τον ορισμό ανωτάτων ορίων συγκέντρωσης για κάθε χρώμα ξεχωριστά είτε με τον ορισμό ανωτάτων ορίων με τη μορφή τιμών απορρόφησης χρώματος σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Η εκδήλωση διαφορετικής συμπεριφοράς από κάθε χρώμα στο περιβάλλον, για την ίδια συγκέντρωση, όσον αφορά στην ένταση του χρωματισμού, την τοξικότητα και άλλες παραμέτρους, καθιστά τον πρώτο τρόπο ορισμού, προβληματικό. Ο δεύτερος τρόπος θεωρείται πιο πρακτικός και ευκολότερα εφαρμόσιμος σε ευρεία κλίμακα, ωστόσο στη σωστή εκτίμηση της απορρόφησης υπεισέρχονται παράμετροι όπως η διαλυτότητα του χρώματος, το βάθος του υδάτινου αποδέκτη, η απορρόφηση που οφείλεται στο φυσικό χρωματισμό του ίδιου του αποδέκτη και τα αιωρούμενα στερεά. Η μέτρηση της απορρόφησης σε ένα μόνο μήκος κύματος σίγουρα δεν είναι δυνατό να περιγράψει ικανοποιητικά την ένταση του χρώματος ενός πολύπλοκου αποβλήτου και για το λόγο αυτό η μέτρηση γίνεται σε όλο το εύρος της ορατής περιοχής του φάσματος. Δεν υπάρχουν καθορισμένα όρια από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή όσον αφορά στις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των χρωστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα. Κάθε χώρα έχει θεσπίσει κάποια όρια ανάλογα με τον τελικό αποδέκτη των αποβλήτων. Όπως προαναφέρθηκε, το φάσμα των χρωμάτων είναι τόσο μεγάλο έτσι ώστε να είναι δύσκολο με ένα όριο συγκέντρωσης να συμπεριληφθούν όλες οι χρωστικές ουσίες. Στην Ελλάδα οι όροι που διέπουν τη θέσπιση ορίων των ρύπων σε οποιοδήποτε φυσικό αποδέκτη προσδιορίζονται με επιμέρους νομαρχιακές ή διανομαρχιακές αποφάσεις ανάλογα με την ιδιαιτερότητα της περιοχής. Η υγειονομική διάταξη του 1965 που ρυθμίζει τη διάθεση λυμάτων και των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, καθορίζει τα απαιτούμενα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αποδεκτών ανάλογα με την προβλεπόμενη χρήση τους (ύδρευση, κολύμβηση ή αλιεία). Για διάφορες θαλάσσιες περιοχές, ως επιτρεπτά όρια εκπομπής θεωρούνται αυτά, κάτω από τα οποία το χρώμα δεν είναι ορατό σε διάλυση 1:20 και στοιβάδα πάχους 10 cm, ενώ για τα ρεύματα της ευρύτερης περιοχής των Αθηνών, το

χρώμα δεν πρέπει να προσδιορίζεται χρωματοφωτομετρικά έπειτα από αραιώση 6:1 [3, 4, 5].

5.5.Αζωχρώματα

Τα αζωχρώματα αποτελούν τη μεγαλύτερη τάξη χρωμάτων όσον αφορά στον αριθμό και τον όγκο παραγωγής τους. Εκτιμάται ότι καταλαμβάνουν το 60-70% της παγκόσμιας αγοράς των συνθετικών χρωμάτων (περίπου 8 x 10⁵ tn/έτος) [5, 9]. Χρησιμοποιούνται κατά βάση στην υφαντουργία και τη βιομηχανία χαρτιού και δέρματος ενώ διακρίνονται για την ευκολία της σύνθεσής τους, τη λαμπερότητα και τη μεγάλη φωτοχημική σταθερότητά τους [7]. Τα αζωχρώματα είναι συνθετικές, οργανικές ενώσεις, που χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη στο μόριο τους μίας ή περισσότερων αζωμάδων (-N=N-), γειτονικών προς άτομα άνθρακα με sp²-υβριδισμό (βενζολικό, ναφθαλινικό, ή ετεροκυκλικό αρωματικό δακτύλιο) [16]. Ο δεσμός-N=N- (αζωδεσμός) αποτελεί τη χρωμοφόρα ομάδα της κατηγορίας αυτής. Οι υποκατάστατες των δακτυλίων αποτελούν συνήθως συνδυασμό ομάδων, συμπεριλαμβανομένων των εξής: αμινο (-NH₂-), χλωρό (-Cl-), υδρόξυλο (-OH), μέθυλο (-CH₃), νίτρο (-NO₂) και αλάτων νατρίου του σουλφονικού οξέος (-SO₃) [3]. Η παρουσία 5 ηλεκτρονίων στην εξωτερική στοιβάδα των ατόμων αζώτου του αζωδεσμού δημιουργεί sp² υβριδισμό, όπου τα ηλεκτρόνια κατανέμονται στα τρία ισότιμα υβριδοποιημένα τροχιακά και στο εναπομείναν p τροχιακό. Το ένα συμπληρωμένο υβριδικό τροχιακό δεν συμμετέχει σε δεσμό και συνεπώς τα δύο εναπομείναντα υβριδικά τροχιακά είναι μεταξύ τους γραμμικά (γωνία 180°) και κάθετα στο p τροχιακό. Στο διπλό δεσμό της ομάδας συμμετέχει ένα υβριδικό τροχιακό από κάθε μόριο σχηματίζοντας σ δεσμό και τα p τροχιακά, τα οποία με πλευρική επικάλυψη σχηματίζουν π δεσμό. Τα εναπομείναντα υβριδικά τροχιακά κάθε ατόμου, σχηματίζουν σ δεσμούς με γειτονικά sp² υβριδισμένα άτομα άνθρακα, ικανοποιώντας με αυτό τον τρόπο τον κανόνα της οκτάδας και την προϋπόθεση ύπαρξης συζυγίας μεταξύ των διπλών δεσμών [4].

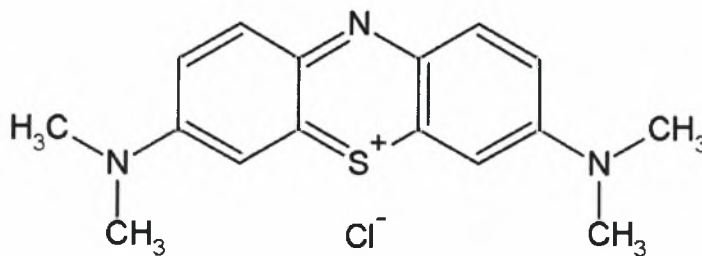
Η αδυναμία σχηματισμού των αζωδεσμών στη φύση, έχει σα συνέπεια την κατάταξη των αζωχρωμάτων στην κατηγορία των ξενοβιοτικών. Οι ουσίες αυτές είναι ξένες προς τα βιολογικά συστήματα και εμμένουν στο περιβάλλον λόγω της μη ύπαρξης στη φύση μικροοργανισμών ικανών να τις αποδομήσουν. Παρασκευάζονται σκόπιμα έτσι ώστε να αντιστέκονται στις τυπικές συνθήκες περιβάλλοντος και να είναι σταθερές στις μικροβιακές προσβολές. Τα ξενοβιοτικά χαρακτηρίζονται από μεγάλη ανθεκτικότητα στη βιοαποδόμηση, γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί στη μοριακή τους δομή (μοριακό βάρος, μέγεθος, αρωματικότητα, πολυμερική φύση), τη διαπερατότητα, τη μη διαθεσιμότητα κατάλληλου δέκτη ηλεκτρονίων ή άλλων θρεπτικών συστατικών για την ανάπτυξη μικροοργανισμών, τη διαλυτότητά, την τοξικότητα και τη συγκέντρωσή τους, καθώς και σε δυσμενείς περιβαλλοντικούς παράγοντες (pH, θερμοκρασία, δυναμικό αναγωγής, φως) [3].

Ενώ τα περισσότερα αζωχρώματα δεν είναι τα ίδια τοξικά, ένα σημαντικά μεγάλο μέρος των προϊόντων διάσπασής τους θεωρούνται ως τοξικά [5]. Τα αζωχρώματα ως πηγή αζώτου, σε συνδυασμό με τις υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων που χρησιμοποιούνται ως βοηθητικά βαφής (όπως π.χ. τα φωσφορικά άλατα, PO₄³⁻), συμβάλλουν δραστικά στην εμφάνιση του ευτροφισμού. Το φαινόμενο αυτό προκαλεί ανεξέλεγκτη δράση των

αυτότροφων οργανισμών (οργανισμών που μετατρέπουν τις απλές ανόργανες ενώσεις σε οργανικές), οι οποίοι με τη σειρά τους παρεμποδίζουν την ανάπτυξη άλλων οργανισμών. Η αυξημένη ανάπτυξη τέτοιων οργανισμών σε συνδυασμό με την αποδόμηση των νεκρών οργανισμών που κατακάθονται στο βυθό, προκαλούν μείωση του οξυγόνου στον υδάτινο αποδέκτη και σε ειδικές περιπτώσεις εμφανίζονται αναερόβιες διασπάσεις που προκαλούν δυσοσμία, υψηλή θολερότητα στο νερό και εν τέλει δημιουργία υψηλών ποσοτήτων λάσπης [4]. Οι υποκατεστημένοι βενζολικοί και ναφθυλενικοί δακτύλιοι που πιθανώς προκύπτουν ως ενδιάμεσα παραπροϊόντα (κυρίως αρωματικές αμίνες) από τη διάσπαση των αρχικών μορίων των αζωχρωμάτων, έχουν εντοπισθεί και χαρακτηρισθεί ως καρκινογόνα υλικά [7, 20]. Σημαντικό, επίσης, πρόβλημα που προκύπτει από τη χρήση των αζωχρωμάτων είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις εναπομείναντος χρώματος, λόγω της μειωμένης ικανότητας συγκράτησης αυτών στο υπόστρωμα [4].

5.5.1.Κυανού του μεθυλίου (Methylene Blue)

Το MB είναι μια υδατοδιαλυτή ετεροαρωματική, βασική χρωστική (Σχήμα 5.1). Τα βασικά χρώματα χαρακτηρίζονται από κατιοντικές ιδιότητες, οι οποίες προέρχονται από τα θετικά φορτισμένα κέντρα αζώτου ή θείου [21]. Ανήκει στην κατηγορία των αζαδιφαινυλικών χρωμάτων και πιο ειδικά των θειαζινών.

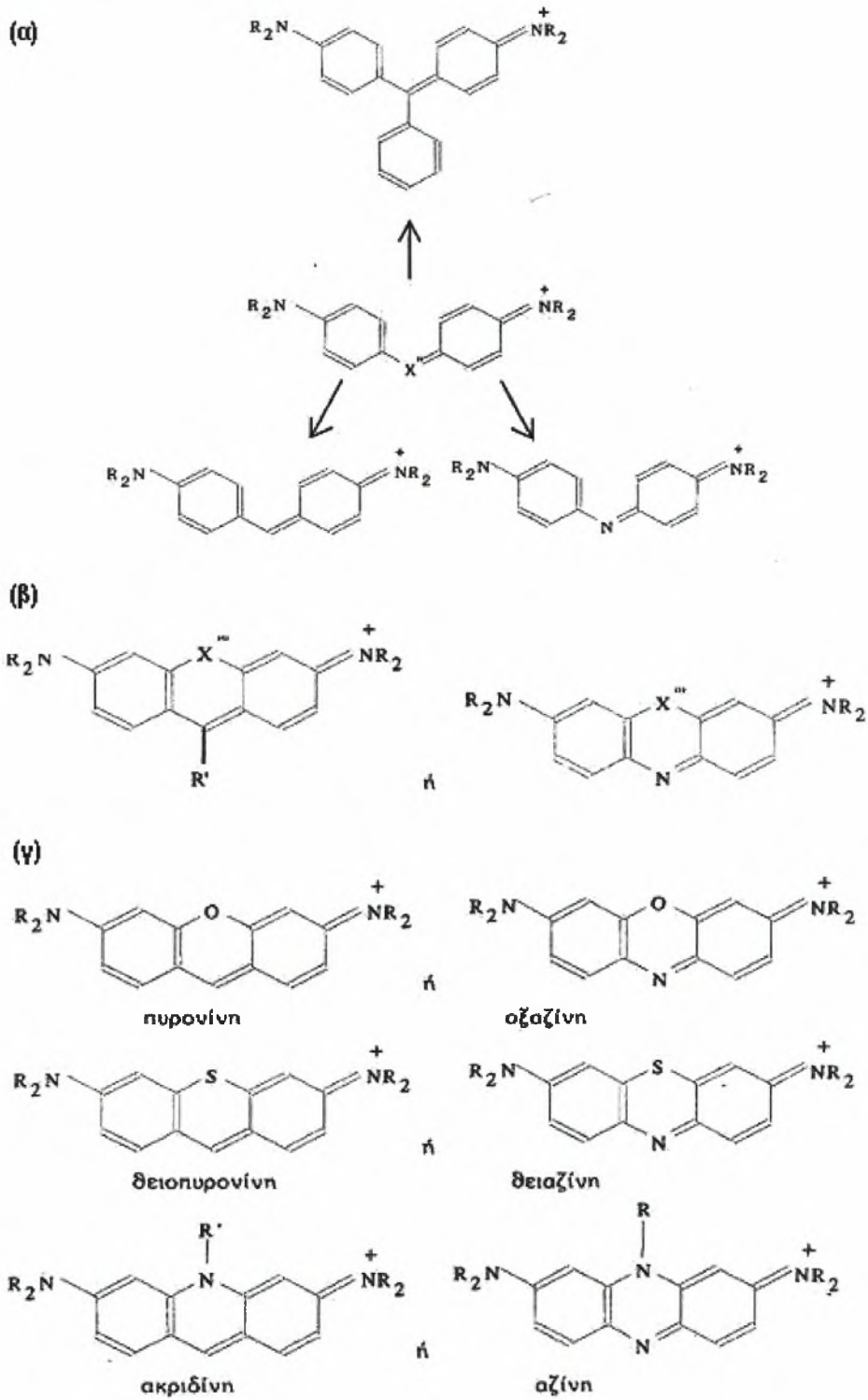


Σχήμα 5.1.: Συντακτικός τύπος του Methylene blue

Μπορεί να θεωρηθεί ότι οι σημαντικότερες δι- και τρι-φαινυλομεθανικές χρωστικές προκύπτουν από μια βασική δομή (Σχήμα 5.2(α)). Αν X'' είναι μια μεθενική ή βενζυλιδική ομάδα προκύπτουν αντίστοιχα οι δι-φαινυλομεθανικές και τρι-φαινυλομεθανικές χρωστικές, ενώ αν το X'' είναι το άζωτο προκύπτουν οι αζα-διφαινυλικές. Τα ετεροκυκλικά τους παράγωγα σχηματίζονται όταν “γεφυρωθούν” οι ορθο- και ορθο'- θέσεις των δι-φαινυλομεθανικών παραγώγων ή των αζα-διφαινυλίων με κάποιο ετεροάτομο (Σχήμα 5.2(β)). Από τις δι-φαινυλομεθανικές χρωστικές, όταν το X''' είναι O προκύπτουν οι πυρονίνες (αν R'=φαινύλιο, λέγονται ξανθένια), όταν το X''' είναι S οι θειοπυρονίνες (αν R'=φαινύλιο, λέγονται θειοξανθένια) και όταν το X''' είναι >N-R'' οι ακριδίνες. Τα αντίστοιχα παράγωγα των αζα-διφαινυλίων είναι οι οξαζίνες, οι θειαζίνες και οι αζίνες (αν R=φαινύλιο, λέγονται σαφρανίνες) (Σχήμα 5.2(γ)) [22].

Το MB ανήκει σε μια ειδική κατηγορία χρωστικών, των οποίων η αντίδραση σε διάλυμα με ορισμένες ουσίες έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή χρώματος διαφορετικού από το αρχικό χρώμα του διαλύματος της χρωστικής. Το φαινόμενο αυτό καλείται “μεταχρωμασία” και οι χρωστικές που έχουν την ιδιότητα να αντιδρούν με αυτόν τον τρόπο, καλούνται αντιστοίχως μεταχρωματικές χρωστικές (κυανού της τολουϊδίνης O,

θειονίνη, σαφρανίνη, ιώδες του μεθυλίου κ.α.). Οι μεταχρωματικές χρωστικές είναι συνήθως κατιοντικές. Οι ουσίες οι οποίες έχουν την ικανότητα να αντιδρούν με αυτές, ονομάζονται χρωμότροπες ουσίες (χρωμότροπα). Όλα τα γνωστά χρωμότροπα είναι ανιοντικά ή αρνητικά φορτισμένα σε υδατικά διαλύματα. Επιπρόσθετα, είναι υψηλού μοριακού βάρους ή εάν πρόκειται για ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, έχουν την ιδιότητα να μπορούν να συνδέονται προς μεγαλύτερες ομάδες υψηλού μοριακού βάρους. Από τα προϊόντα του ζωικού βασιλείου στην κατηγορία των χρωμοτρόπων ουσιών υπάγονται η ηπαρίνη, η θειική χονδροϊτίνη, το υαλουρικό οξύ και τα πυρηνικά οξέα, ενώ από το φυτικό βασίλειο κυρίως το άγαρ. Το γεγονός ότι όλες οι μεταχρωματικές ουσίες είναι κατιοντικές και όλες οι χρωμότροπες ανιοντικές, οδήγησαν στην άποψη ότι βασική προϋπόθεση για την παραγωγή της μεταχρωματικής χροιάς είναι ο σχηματισμός κάποιου άλατος ή πολικής ένωσης μεταξύ μιας χρωστικής ουσίας και μιας χρωμοτρόπου. Το φάσμα απορρόφησης που παράγεται παρουσία χρωμοτρόπου, διαφέρει από το φάσμα ενός συγκεκριμένου διαλύματος χρωστικής απουσία χρωμοτρόπου [23].



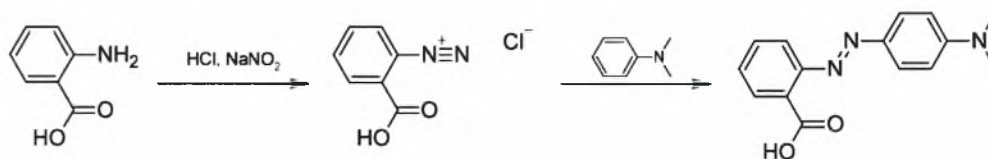
Σχήμα 5.2. (α) Συντακτικοί τύποι δι-, τρι-φαινυλομεθανικών και αζα-διφαινυλικών χρωστικών, (β) γενικό σχήμα ετεροκυκλικών παραγώγων των δι-φαινυλομεθανικών και αζα-διφαινυλικών χρωστικών, (γ) ετεροκυκλικά παράγωγα των δι-φαινυλομεθανικών και αζα-διφαινυλικών χρωστικών [22].

5.5.2. Ερυθρό του μεθυλίου (Methyl Red)

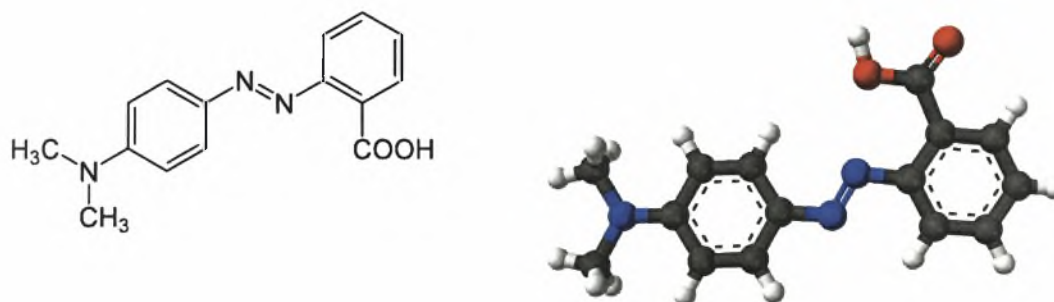
Το Ερυθρό του μεθυλίου, που ονομάζεται επίσης C.I. Acid Red 2, είναι μια χρωστική δείκτης που γίνεται κόκκινη σε όξινα διαλύματα. Πρόκειται για μια χρωστική ουσία που ανήκει στα αζωχρώματα, και είναι μια σκούρα κόκκινη κρυσταλλική σκόνη. Το Ερυθρό του μεθυλίου είναι ένας δείκτης pH, το οποίο είναι κόκκινο σε pH κάτω από 4,4, κίτρινο σε pH πάνω από 6,2, και πορτοκαλί μεταξύ τους, με pKa 5,1. [24]

Το Ερυθρό του μεθυλίου έχει ταξινομηθεί από την IARC στην ομάδα 3 - αταξινόμητη ως προς το δυναμικό καρκινογένεσης στους ανθρώπους.

Ως αζώχρωμα, το ερυθρό του μεθυλίου μπορεί να παρασκευαστεί από diazotization ανθρανιλικού οξέος, ακολοθούμενη από την αντίδραση με διμεθυλανιλίνη.



Σχήμα 5.3. Παρασκευή Methyl Red



Σχήμα 5.4. Συντακτικός τύπος Methyl Red

Βιβλιογραφία

- [1]: Ceyhan Ö., Baybaş, D., Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite, *Turkish Journal of Chemistry*, 25 (2001), 193-200.
- [2]: Καμπασακάλη, Έλλη, “Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός χρωστικών σε έργα τέχνης επί χάρτου της σύγχρονης ζωγραφικής”, ΑΠΘ 2009.
- [3]: Ζήση, Ουρανία, “Αποδόμηση αζωχρωμάτων από καθαρές και καθορισμένες μικτές καλλιέργειες μικροοργανισμών”, Πανεπιστήμιο Πατρών 1998.
- [4]: Σακαλής, Αναστάσιος, “Ανίχνευση και προσδιορισμός αζωχρωμάτων και προϊόντων διάσπασης αυτών με ανάπτυξη ηλεκτροχημικής μεθόδου κατεργασίας αποβλήτων βαφείων και υφαντουργείων”, ΑΠΘ 2003.
- [5]: Στυλίδη, Μαρία, “Φωτοκαταλυτική διάσπαση αζωχρωμάτων από βιομηχανικά απόβλητα”, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Πολυτεχνική, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2004.
- [6]: Gök, Ö., Özcan, A.S., Özcan, A., Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 5439–5443.
- [7]: Μπούρας, Παναγιώτης, “Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές”, Πανεπιστήμιο Πατρών 2007.
- [8]: Ελευθεριάδης, Ιωάννης, “Μελετη βαφής βαμβακερών και χημικώς τροποποιημένης κυτταρίνης με απευθείας χρώματα”, ΑΠΘ 1995.
- [9]: Boubarka, Z., Khenifi, A., Sekrane, F., Bettahar, N., Derriche, Z., Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide, *Chemical Engineering Journal*, 136 (2008) 295–305.
- [10]: Kittinaovarat, S., Kansomwan, P., Jiratumnukul, N., Chitosan/modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120, *Applied Clay Science*, 48 (2010) 87–91.
- [11]: Koswojo, R., Utomo, R.P., Ju, Y.-H., Ayucitra, A., Soetaredjo, F.E., Sunarso, J., Ismadji, S., Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan, *Applied Clay Science*, 48 (2010) 81–86.
- [12]: Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A.S., Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19, *Journal of Hazardous Materials*, 140 (2007) 173–179.
- [13]: Eren, E., Afsin, B., Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces, *Dyes and Pigments*, 76 (2008) 220-225.
- [14]: Eren, E., Afsin, B., Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 830–835.

- [15]: Κοσιτζή, Μαρία, “Φωτοκαταλυτικές μέθοδοι αποχρωματισμού και οξείδωσης χρωστικών ουσιών σε υδατικά διαλύματα”, ΑΠΘ 2006.
- [16]: Li, Q., Yue, Q.-Y., Su, Y., Gao, B.-Y., Fu, L., Cationic polyelectrolyte/bentonite prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for Reactive Blue K-GL dye, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (2007) 370–380.
- [17]: Hu, Q., Xu, Z., Qiao, S., Haghseresht, F., Wilson, M. Qing Lu, G., A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 308 (2007) 191–199.
- [18]: Khenifi, A., Bouberka, Z., Sekrane, F., Kameche, M., Derriche, Z., Adsorption study of an industrial dye by an organic clay, *Adsorption*, 13 (2007) 149–158.
- [19]: Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., Adsorption of acid dye onto organobentonite, *Journal of Hazardous Materials*, B128 (2006) 138–144.
- [20]: Jović-Jovičić, N., Milutinović-Nikolić, A., Banković, P., Mojović, Z., Žunić, M., Gržetić, I., Jovanović, D., Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of Acid Orange 10 and lead ions, *Applied Clay Science*, 47 (2010) 452–456.
- [21]: Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downs, A.J., Cottet, L., Mello, C.A.D., Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 332 (2009) 46–53.
- [22]: Θεοχάρη, Σταματίνα, “Χρήση οργανικών χρωστικών για το χρωματισμό του ανοδιωμένου αλουμινίου με ηλεκτρολυτικές μεθόδους”, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών 1997.
- [23]: Gemeay, A.H., El-Sherbiny, A.S., Zaki, A.B., Adsorption and Kinetic Studies of the Intercalation of Some Organic Compounds onto Na⁺-Montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 245 (2002) 116–125.
- [24]: IB chemistry Higher Level: http://ibchem.com/IB/ibnotes/full/aab_hm/18.6.htm

6. Πειραματική διαδικασία

6.1. Εισαγωγικά

Αρχικά για την διεξαγωγή των πειραμάτων παρασκευάστηκαν διαλύματα Methylene Blue (MB) και Methyl Red (MR) συγκέντρωσης 0,05g/L σε ογκομετρική φιάλη 1L. Πιο συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν 0,05 g ερυθρού του μεθυλίου ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) μοριακού βάρους $M_r = 269,3$ g/mol και 0,05 g κυανού του μεθυλίου ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) μοριακού βάρους $M_r = 319,85$ g/mol αντίστοιχα που διαλύθηκαν σε απιονισμένο νερό όγκου 1L.

6.2. Ερευνητικός στόχος

Στόχος αυτής της εργασίας είναι η παρασκευή νέων προσροφητικών υλικών (τροποποιημένοι ζεόλιθοι) από οξειδία του σιδήρου (αιματίτης) και φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτιλόλιθος), για την μελέτη της κινητικής προσρόφησης δύο χρωστικών, κυανού του μεθυλίου και ερυθρού του μεθυλίου, βασισμένα σε τέσσερα διαφορετικά κινητικά μοντέλα, ψευδο – πρώτης τάξης, ψευδο – δεύτερης τάξης, εξίσωσης elovich και του μοντέλου ενδο – σωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion). Επιπλέον, η σύγκριση των παραπάνω τροποποιημένων ζεολίθων με τα αρχικά υλικά (αιματίτη και κλινοπτιλόλιθο) και με τον εμπορικό ενεργό άνθρακα έχουν επίσης μελετηθεί.

6.3. Πειραματική μεθοδολογία

Μελετήθηκαν τέσσερα προσροφητικά υλικά, ζεόλιθος, αιματίτης, τροποποιημένος ζεόλιθος και εμπορικός ενεργός άνθρακας. Ο ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος) και ο εμπορικός ενεργός άνθρακας προμηθεύτηκαν από την S&B Industrial Minerals S.A. και την Merck αντίστοιχα. Ο τροποποιημένος ζεόλιθος προέρχεται από μια αναλογία ζεόλιθου/αιματίτη ίση με ½ κ.β. και ο αιματίτης παρασκευάστηκε σύμφωνα με την μέθοδο Schwertmann και Cornell χρησιμοποιώντας ως μητρικά υλικά $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, KOH, CH_3COOH μόνο για την προετοιμασία του τροποποιημένου ζεόλιθου σε διπλά απιονισμένο νερό. Το pH του διαλύματος ρυθμίζονταν στο 6,5 και μετά κάθε διάλυμα θερμαίνονταν στους 90 °C για 36 ώρες. Μετά τα διαλύματα φιλτράρονταν και αποξηραίνονταν για δύο ημέρες.

Το υδατικό διάλυμα της κάθε χρωστικής (κυανού του μεθυλίου και ερυθρού του μεθυλίου) προετοιμάστηκε σε συγκέντρωση 0,05 g/L στους 25 °C κάτω από συνεχή ανακίνηση με την χρήση μαγνητικού αναδευτήρα. Ποσότητα από κάθε προσροφητικό τοποθετήθηκε σε σωλήνα Falcon με την αντίστοιχη ποσότητα από κάθε χρωστική σε αναλογία ποσοστού προσροφητικού σε διάλυμα ίση με 8, 16 και 24 g διαλύματος χρωστικής ανά λίτρο προσροφητικού. Ολόκληρο το πείραμα πραγματοποιήθηκε κάτω από κανονικές συνθήκες (θερμοκρασία 25 °C και πίεσης 1 atm) και συνεχή ανακίνηση. Μετά από διαφορετικά χρονικά διαστήματα, κάθε δείγμα φυγοκεντρίθηκε στις 6000 rpm για 5 λεπτά και μια συγκεκριμένη ποσότητα από το διάλυμα λήφθηκε για εξέταση χρησιμοποιώντας VIS-φασματοφωτόμετρο.

Επίσης χρησιμοποιήθηκαν και μείγματα των ανωτέρω υλικών. Οι ισόθερμες του MB μελετήθηκαν για τον τροποποιημένο ζεόλιθο, τον αιματίτη, τον κλινοπτιλόλιθο και τον εμπορικό ενεργό άνθρακα κάτω από συνεχούς έργου λειτουργία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες ίσες με 20 °C, 40 °C και 60 °C. Στα πειραματικά δεδομένα εφαρμόστηκαν οι

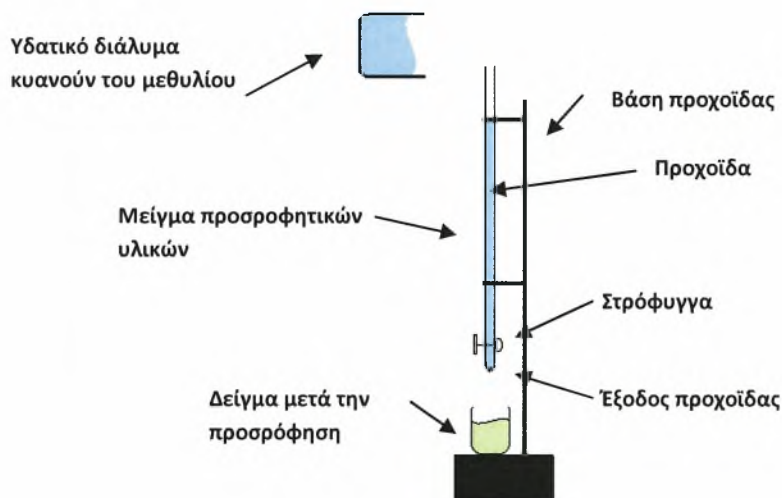
ισόθερμες των Langmuir, Freundlich και Temkin. Στην λειτουργία ημι – συνεχούς έργου εφαρμόστηκαν η ψευδο – πρώτης τάξης, ψευδο – δεύτερης τάξης, η εξίσωση Elovich και το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης.

6.4. Πειράματα σε συστήματα ημι – συνεχούς έργου (Semi – batch operation)

Η λειτουργία ημι – συνεχούς έργου παρουσιάζεται σε ένα σύστημα στην εικόνα 6.1.

Σταθερή ποσότητα προσροφητικού υλικού (ενεργού εμπορικού άνθρακα και τροποποιημένου ζεόλιθου) 0,4 g προστέθηκαν σε μια γυάλινη προχοΐδα. Το υδατικό διάλυμα που περιέχει τον προσροφητή (MR και MB) περνά διαμέσου της προχοΐδας με σταθερό ρυθμό 0,08 ml/sec με κατάλληλη ρύθμιση της στρόφιγγας στην έξοδο της προχοΐδας. 25 ml από το διάλυμα προστέθηκαν στην προχοΐδα. Μετά από την λήψη κάθε δείγματος, η προχοΐδα ξανά πληρώνονταν με υδατικό διάλυμα MB. Σε καθορισμένο χρόνο (κάθε 5 λεπτά), παίρναμε μια μικρή ποσότητα του MB και μετρούσαμε την απορρόφηση σε φασματοφωτόμετρο. Η διαδικασία επαναλαμβάνονταν μέχρι το διάλυμα του MB να φτάσει στην ισορροπία.

Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε με νέες ποσότητες από προσροφητικά μέσα προκειμένου να επανεξεταστεί η ικανότητα προσρόφησης των εμπορικών ενεργών ανθράκων και των τροποποιημένων ζεόλιθων.



Σχήμα 6.1.: Σύστημα ημι – συνεχούς έργου για την απορρόφηση ρύπων μέσω εμπορικού ενεργού άνθρακα και τροποποιημένων ζεόλιθων.

6.5. Υλικά και Όργανα

6.5.1. Υλικά

- Νιτρικός σίδηρος, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Iron (III) Nitrate 9 – hydrate PRS [Panreac Quimica S.A.]
Αδιάλυτες ύλες στο νερό: 0,05%
Περιεκτικότητα: Cl: 0,005% SO_4 : 0,02% Ca: 0,02%
Mg: 0,02% Cu: 0,005% Pb: 0,005%
Fe (III): 0,01% Zn: 0,01%
- Υδροξείδιο του καλίου, KOH Potassium Hydroxide 85% pellets PA [Panreac Quimica S.A.]
Αδιάλυτες ύλες στο νερό: 0,005%
Περιεκτικότητα: K_2CO_3 : 1,0% N: 0,001% Cl: 0,005%
 PO_4 : 0,0005% SiO_2 : 0,01% SO_4 : 0,002%
Al: 0,001% Co: 0,0005% Na: 0,5%
As: 0,00005% Cu: 0,0005% Ni: 0,0005%
Ca: 0,002% Fe: 0,0005% Pb: 0,0005%
Cd: 0,0005% Mg: 0,0005% Zn: 0,001%
Mn: 0,0005%
- Οξικό οξύ, CH_3COOH Acetic Acid Glacial [Mallinckrodt Specialty Chemicals Co.], CAS Number: 64-19-7
Περιεκτικότητα: Cl: 0,00001% Cu: <0,0000001% Fe: 0,0000013%
Ni: 0,0000002% Βαρέα Μέταλλα: 0,00005% SO_4 : 0,00002%
Υπολείμματα μετά από εξάτμιση: 0,0003%
- Ερυθρό του μεθυλίου, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, Methyl Red [Sigma – Aldrich Chemicals S.A.], CAS Number: 493-52-7
- Κυανούν του μεθυλίου, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}_3\text{H}_2\text{O}$, Methylene Blue [Sigma – Aldrich Chemicals S.A.], CAS Number: 7220-79-3
- Ενεργός άνθρακας κόκκοι περίπου 1,5mm υψηλής καθαρότητας, [Merck S.A.]
Περιεκτικότητα: Pb: <0,005% As: <0,0005% Fe: <0,05%
Zn: <0,15%
- Ζεόλιθος [S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.]
 - ✓ Ειδική επιφάνεια (m^2/g): 29,3
 - ✓ Συνολικός όγκος πόρων (cm^3/g): 0,061

6.5.2. Όργανα

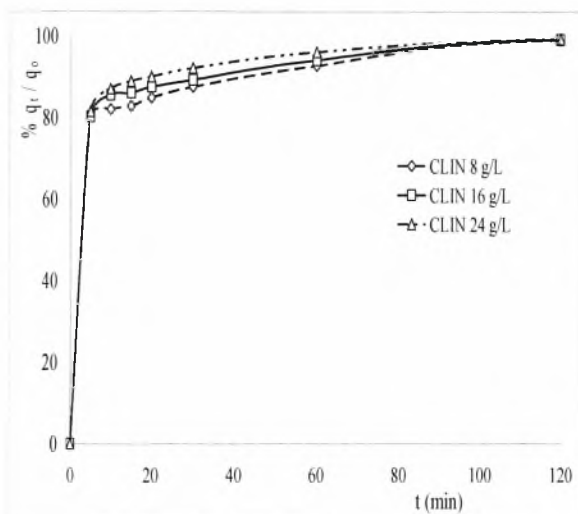
- Ηλεκτρονικοί ανακινητές:
 - Gerhardt Laboshake LS 500
 - GFL Reciprocating Shaker 3018
- Κόσκινο Retsch, 500 μm

- Φασματοφωτόμετρο Shimadzu Spectrophotometer UV – 120 – 01
- Θερμαντική – Μαγνητική Πλάκα RCT Basic
- Πυριαντήριο WTC Binder – E53
- Συσκευή Φυγοκέντρησης Sigma 4 – 10 Labozentrifugen
- Αναλυτικός Ζυγός KERN ALS 220 – 4N
- pH – μετρο WTW pH Meter pH 526 MultiCal
 - Ηλεκτρόδιο WTW pH – Electrode SenTix 61
 - Θερμόμετρο TFK 325
- Αυτόματη Πιπέτα Orange Scientific TIPOR – V⁺ (1:5) ml
- Θερμοθάλαμος WTC Binder – ED240

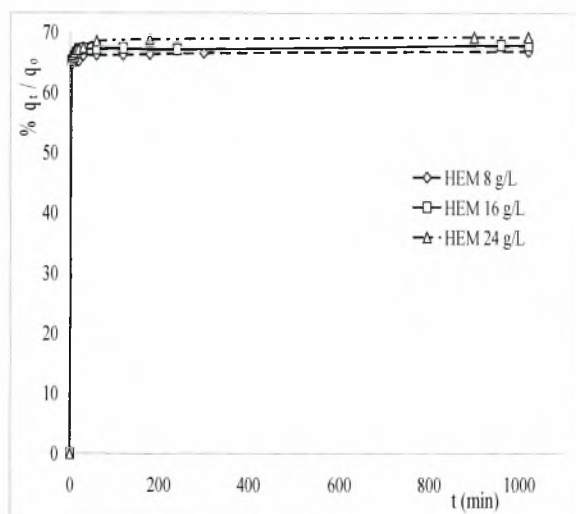
7.Αποτελέσματα και Συζήτηση

7.1.Απορρόφηση κυανού του μεθυλίου (Methylene Blue) και ερυθρού του μεθυλίου (Methyl Red) από υδατικά διαλύματα σε κλινοπτιλόλιθο, αιματίτη, ενεργό εμπορικό άνθρακα και τροποποιημένο ζεόλιθο

Τα διαγράμματα 1 (α, γ) και 2 (α, γ) παρουσιάζουν την κλίση του ποσοστού απορρόφησης του MB από υδατικά διαλύματα σε κλινοπτιλόλιθο, αιματίτη, εμπορικό ενεργό άνθρακα και τροποποιημένο ζεόλιθο σε συνάρτηση με τον χρόνο για τρεις αναλογίες ποσοστού προσροφητή – διαλύματος ίσες με 8, 16 και 24 g προσροφητικού μέσου ανά λίτρο διαλύματος χρωστικής. Οι καμπύλες απορρόφησης για όλα τα υλικά φθάνουν στην ισορροπία μετά από έναν ορισμένο χρόνο, ο οποίος διαφέρει μεταξύ τους. Παρατηρείται ότι όλοι οι προσροφητές οδηγούν στην γενική – συνολική απορρόφηση του MB (100% απορρόφηση του MB) εκτός από τον αιματίτη, ο οποίος παρουσιάζει σχεδόν 66 – 68% απορρόφηση του MB εξαρτώμενος ή ανάλογα με το ποσοστό αναλογίας προσροφητή – διαλύματος. Ο τροποποιημένος ζεόλιθος απορροφά την συνολική ποσότητα του MB σε 10 λεπτά ενώ ο κλινοπτιλόλιθος σε 100 λεπτά.

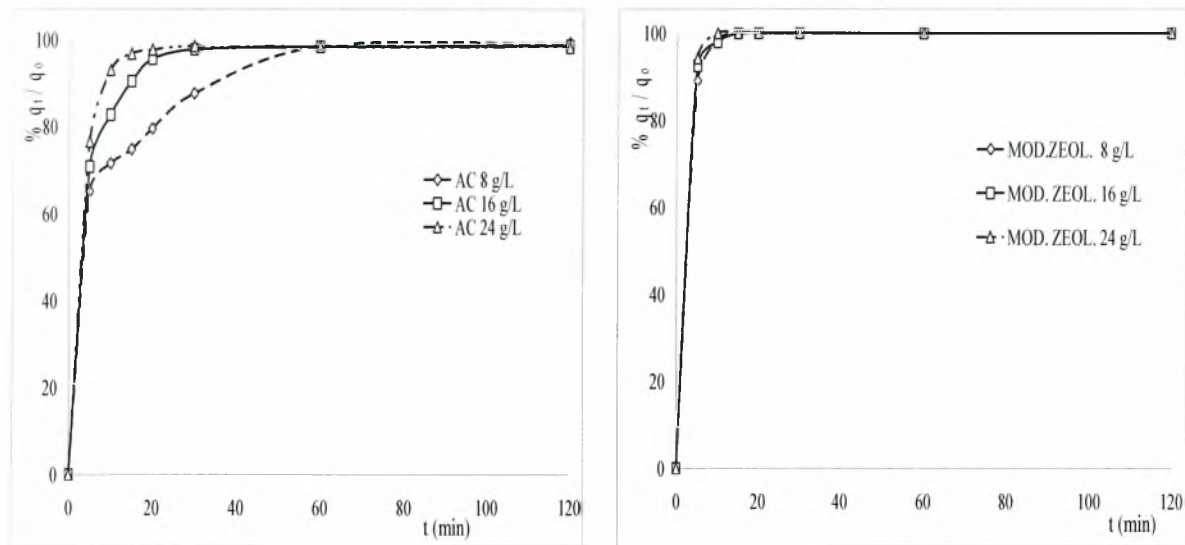


(α)



(γ)

Διάγραμμα 1: Απορρόφηση κυανού του μεθυλίου (MB) από υδατικά διαλύματα σε κλινοπτιλόλιθο (CLIN) και αιματίτη (HEM) σε σύγκριση με τον χρόνο (t), για τρεις διαφορετικές αναλογίες των 8, 16 και 24 g προσροφητή ανά λίτρο κυανού του μεθυλίου (MB), όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του MB, q_0 : αρχική ποσότητα του MB.



(α)

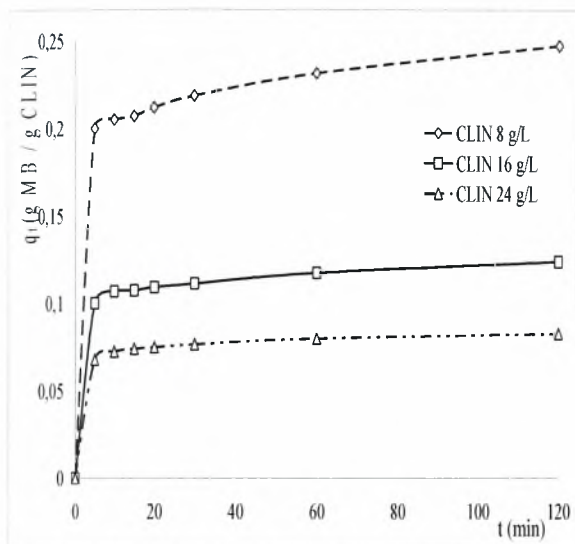
(γ)

Διάγραμμα 2: Απορρόφηση κυανού του μεθυλίου (MB) από υδατικά διαλύματα σε εμπορικό ενεργό άνθρακα (AC) και τροποποιημένο ζεόλιθο (MOD.ZEOL) σε σύγκριση με τον χρόνο (t), για τρεις διαφορετικές αναλογίες των 8, 16 και 24 g προσροφητή ανά λίτρο κυανού του μεθυλίου (MB), όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του MB, q_0 : αρχική ποσότητα του MB.

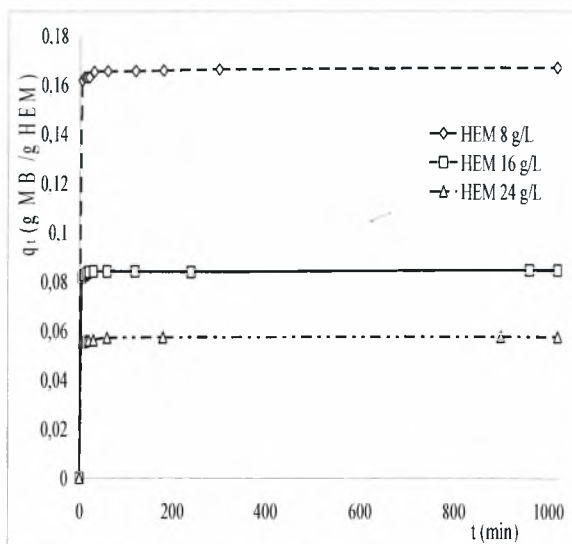
Η απορροφητική ικανότητα των υλικών αυξάνεται με την εξής σειρά:

Αιματίτης < Κλινοπτιλόλιθος < Εμπορικός Ενεργός Άνθρακας < Τροποποιημένος Ζεόλιθος

Τα διαγράμματα 1 (β, δ) και 2 (β, δ) παρουσιάζουν την ποσότητα του MB που απορροφάται από υδατικό διάλυμα ανά μονάδα μάζας του προσροφητή σε χρόνο t για τα τέσσερα υλικά. Συγκρίνοντας τις αντίστοιχες καμπύλες των σχημάτων 1(β, δ) και 2 (β, δ), παρατηρείται μεγαλύτερη προσρόφηση του MB σε ισορροπία με υψηλότερη αναλογία ποσοστού προσροφητικού διαλύματος και χαμηλότερη απορρόφηση του MB σε ισορροπία για χαμηλότερη αναλογία ποσοστού προσροφητικού διαλύματος για όλα τα υλικά.

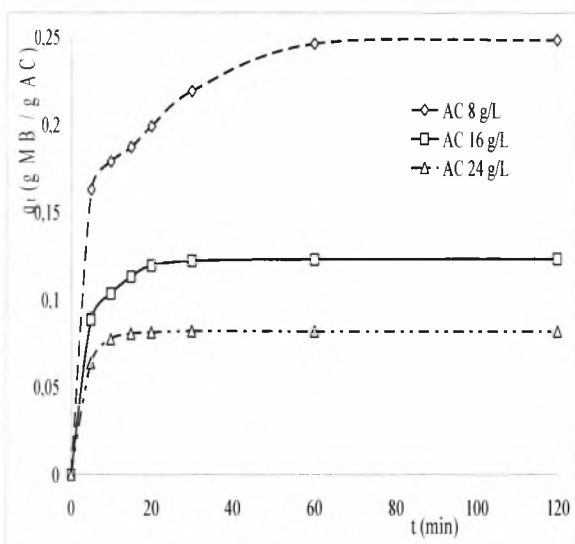


(β)

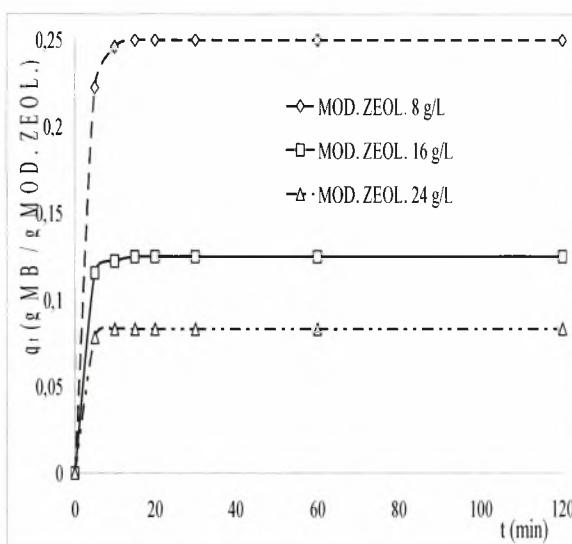


(δ)

Διάγραμμα 1: Απορρόφηση κυανού του μεθυλίου (MB) από υδατικά διαλύματα σε κλινοπτιλόλιθο (CLIN) και αιματίτη (HEM) σε σύγκριση με τον χρόνο (t), για τρεις διαφορετικές αναλογίες των 8, 16 και 24 g προσροφητή ανά λίτρο κυανού του μεθυλίου (MB), όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του MB, q_0 : αρχική ποσότητα του MB.



(β)

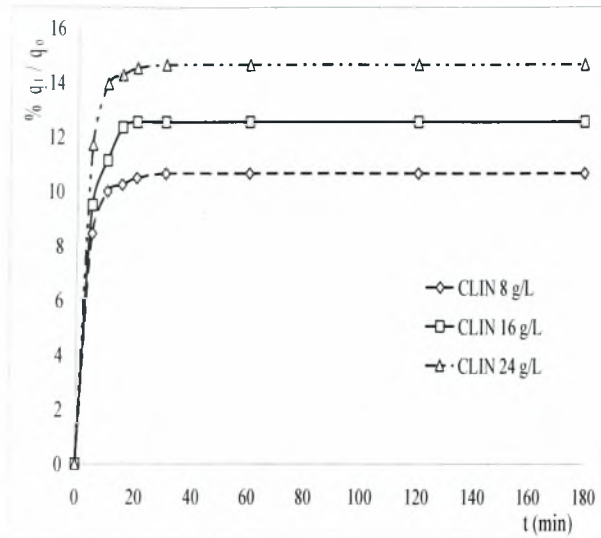


(δ)

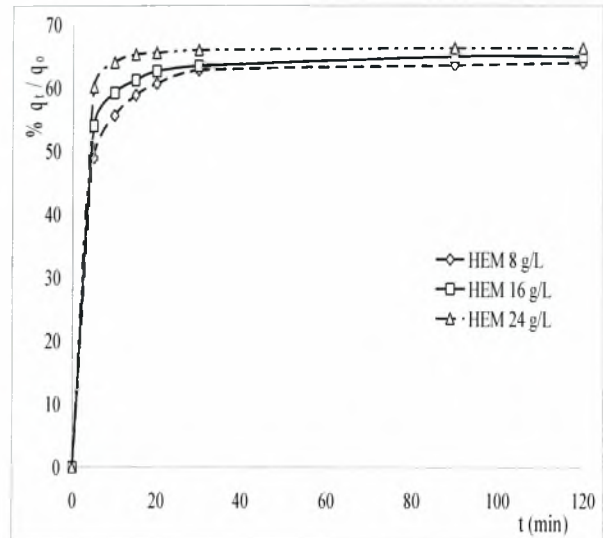
Διάγραμμα 2: Απορρόφηση κυανού του μεθυλίου (MB) από υδατικά διαλύματα σε εμπορικό ενεργό άνθρακα (AC) και τροποποιημένο ζεόλιθο (MOD.ZEOL) σε σύγκριση με τον χρόνο (t), για τρεις διαφορετικές αναλογίες των 8, 16 και 24 g προσροφητή ανά λίτρο κυανού του μεθυλίου (MB), όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του MB, q_0 : αρχική ποσότητα του MB.

Τα διαγράμματα 3 (α, γ) και 4 (α, γ) παρουσιάζουν την κλίση του ποσοστού απορρόφησης του MR από υδατικά διαλύματα σε κλιντολιόλιθο, αιματίτη, εμπορικό ενεργό άνθρακα και τροποποιημένο ζεόλιθο σε συνάρτηση με τον χρόνο για τρεις αναλογίες ποσοστού προσροφητή – διαλύματος ίσες με 8, 16 και 24 g προσροφητικού μέσου ανά λίτρο διαλύματος χρωστικής. Οι καμπύλες απορρόφησης για όλα τα υλικά φθάνουν στην ισορροπία μετά από έναν ορισμένο χρόνο, ο οποίος διαφέρει μεταξύ τους. Παρατηρείται

ότι μόνο ο εμπορικός ενεργός άνθρακας φθάνει στην συνολική απορρόφηση του MR (100% απορρόφηση του MR) όταν ο αιματίτης παρουσιάζει 60 – 65 % απορρόφηση του MR και ο κλινοπτιλόλιθος και ο τροποποιημένος ζεόλιθος παρουσιάζουν απορρόφηση 10 – 16 % η οποία εξαρτάται από την αναλογία του προσροφητή στο διάλυμα.

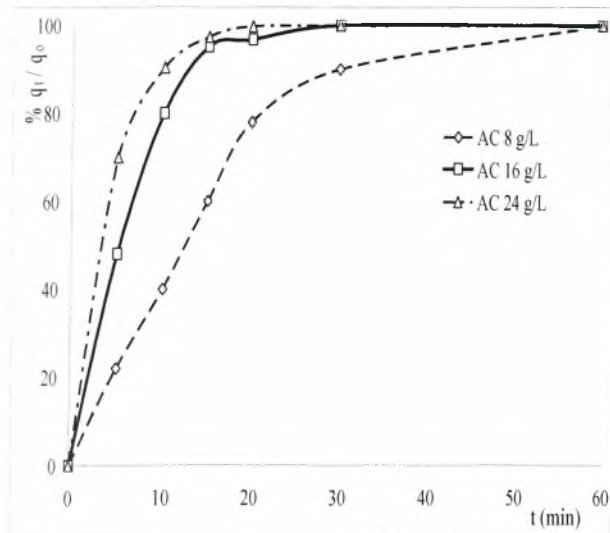


(α)

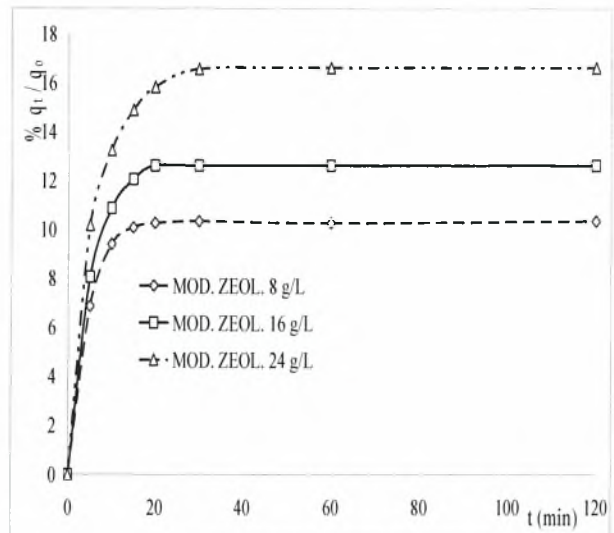


(γ)

Διάγραμμα 3: Απορρόφηση ερυθρού του μεθυλίου (MR) από υδατικά διαλύματα σε κλινοπτιλόλιθο (CLIN) και αιματίτη (HEM) σε σύγκριση με τον χρόνο (t), για τρεις διαφορετικές αναλογίες των 8, 16 και 24 g προσροφητή ανά λίτρο ερυθρού του μεθυλίου (MR), όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του MR, q_0 : αρχική ποσότητα του MR.



(α)



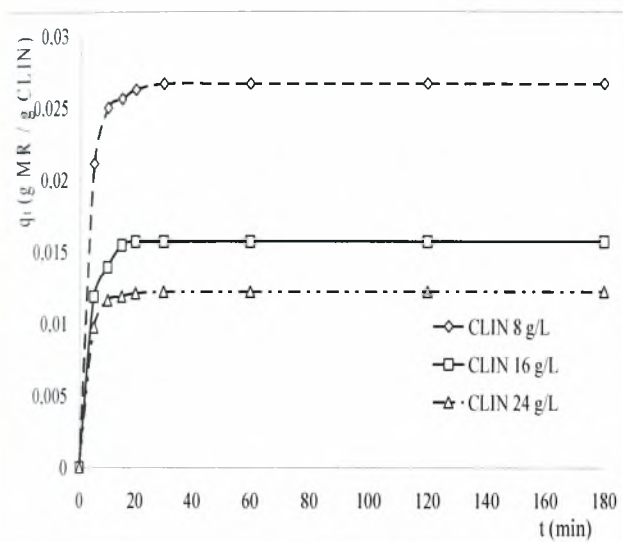
(γ)

Διάγραμμα 4: Απορρόφηση ερυθρού του μεθυλίου (MR) από υδατικά διαλύματα σε εμπορικό ενεργό άνθρακα (AC) και τροποποιημένο ζεόλιθο (MOD.ZEOL) σε σύγκριση με τον χρόνο (t), για τρεις διαφορετικές αναλογίες των 8, 16 και 24 g προσροφητή ανά λίτρο ερυθρού του μεθυλίου (MR), όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του MR, q_0 : αρχική ποσότητα του MR.

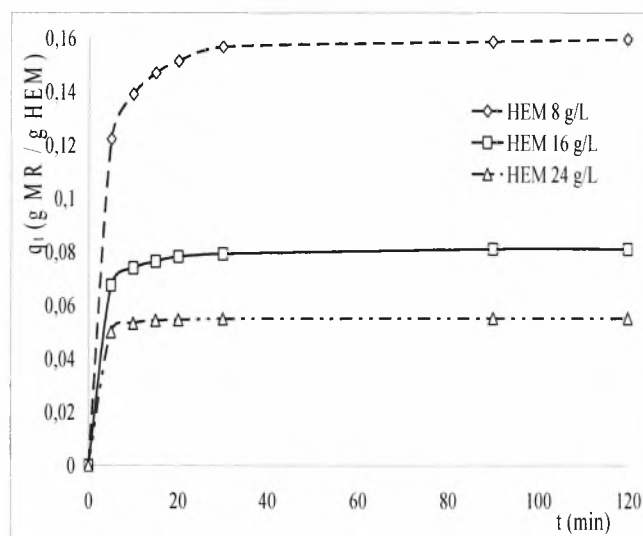
Η απορροφητική ικανότητα των υλικών αυξάνεται με την εξής σειρά:

Κλινοπτιλόλιθος < Τροποποιημένος Ζεόλιθος < Αιματίτης < Εμπορικός Ενεργός Άνθρακας

Τα διαγράμματα 3 (β, δ) και 4 (β, δ) παρουσιάζουν την ποσότητα του MB που απορροφάται από υδατικό διάλυμα ανά μονάδα μάζας του προσροφητή σε χρόνο t για τα τέσσερα υλικά. Συγκρίνοντας τις αντίστοιχες καμπύλες των σχημάτων 3 (β, δ) και 4 (β, δ), παρατηρείται μεγαλύτερη προσρόφηση του MR σε ισορροπία με υψηλότερη αναλογία ποσοστού προσροφητικού διαλύματος (24g/L) και χαμηλότερη απορρόφηση του MB σε ισορροπία για χαμηλότερη αναλογία ποσοστού προσροφητικού διαλύματος για όλα τα υλικά (8g/L).

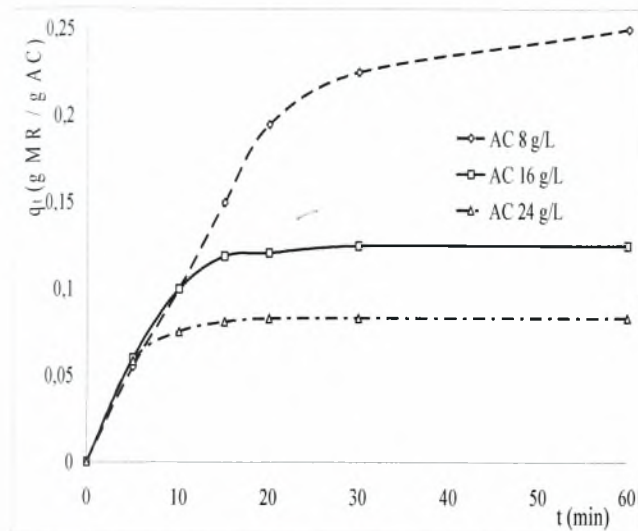


(β)

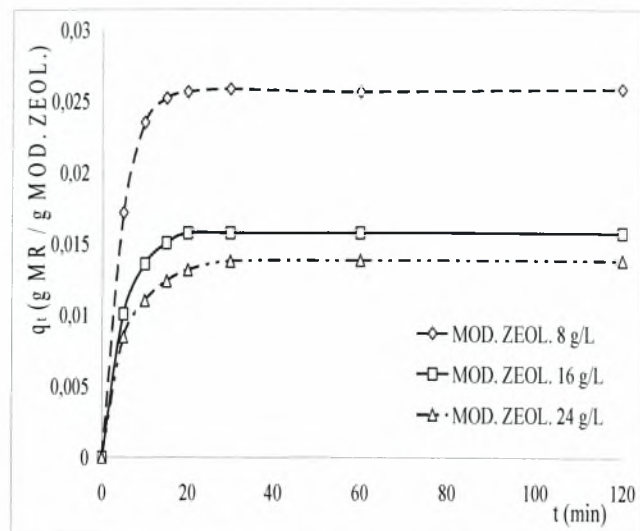


(δ)

Διάγραμμα 3: Απορρόφηση ερυθρού του μεθυλίου (MR) από υδατικά διαλύματα σε κλινοπτιλόλιθο (CLIN) και αιματίτη (HEM) σε σύγκριση με τον χρόνο (t), για τρεις διαφορετικές αναλογίες των 8, 16 και 24 g προσροφητή ανά λίτρο ερυθρού του μεθυλίου (MR), όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του MR, q_0 : αρχική ποσότητα του MR



(β)



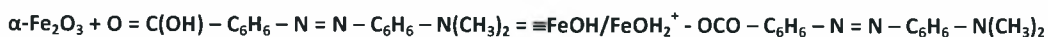
(δ)

Διάγραμμα 4: Απορρόφηση ερυθρού του μεθυλίου (MR) από υδατικά διαλύματα σε εμπορικό ενεργό άνθρακα (AC) και τροποποιημένο ζεόλιθο (MOD.ZEOL.) σε σύγκριση με τον χρόνο (t), για τρεις διαφορετικές αναλογίες των 8, 16 και 24 g προσροφητή ανά λίτρο ερυθρού του μεθυλίου (MR), όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του MR, q_0 : αρχική ποσότητα του MR.

Συγκρίνοντας την απορρόφηση των δύο χρωστικών από κλινοπιτλόλιθο και τροποποιημένο ζεόλιθο, παρατηρείται ότι το MB παρουσιάζει μια μεγαλύτερη συγγένεια με τον φυσικό και τροποποιημένο ζεόλιθο από ότι το MR. Επιπλέον, ο αιματίτης και ο εμπορικός ενεργός άνθρακας παρουσιάζουν παρόμοια προσροφητική ικανότητα για το MB και το MR αντιστοίχως.

Οι τυπικά ενεργοί άνθρακες αποτελούνται από σωματίδια με πορώδη δομή που έχουν ένα δίκτυο διασυνδεδεμένων μακροπόρων, μεσοπόρων και μικροπόρων που έχουν ως αποτέλεσμα την μεγάλη επιφάνεια και την καλή χωρητικότητα. Η χημεία της επιφάνειας των ενεργοποιημένων ή ενεργών ανθράκων και τα χημικά χαρακτηριστικά του προσροφητή, όπως η πολικότητα, η ιονική φύση και οι λειτουργικές ομάδες καθορίζουν τη φύση των μηχανισμών σύνδεσης και την έκταση της απορρόφησης [Aksu and Yener, 2001; Vigayalakshmi et al., 1998; Streat et al., 1995; Calleja et al., 1993]. Η ικανότητα αποχρωματισμού των διαφόρων προσροφητών μπορεί να ερμηνευτεί από την άποψη της έννοιας του δότη – δέκτη ηλεκτρονίου. Το μόριο του MB περιέχει τους αρωματικούς δακτύλιους οι οποίοι περιλαμβάνουν τις λειτουργικές ομάδες του S^+ και του $N^+(CH_3)_2$ (ηλεκτρόνιο δότες). Το μόριο του MR περιέχει τον αρωματικό δακτύλιο που περιλαμβάνει τις λειτουργικές ομάδες του $N=N$, $COOH$ (ηλεκτρόνιο δέκτες) και $N^+(CH_3)_2$ (ηλεκτρόνιο δότες). Επιπλέον, η επιφάνεια των ανθρακούχων υλικών μπορεί να περιέχει βασικές ή όξινες ομάδες [Bansal et al., 1988]. Η συνολική απορρόφηση του MB από εμπορικά ενεργούς άνθρακες καταδεικνύει την παρουσία ομάδων από ηλεκτρόνιο δέκτες στα ανθρακούχα υλικά και η απορρόφηση του MR την παρουσία κυρίως των ηλεκτρονίων δοτών. Το παραπάνω αποτέλεσμα υποδεικνύει ότι η επιφάνεια των ανθρακούχων υλικών περιλαμβάνει τόσο βασικές όσο και όξινες ομάδες.

Η απορρόφηση του MR σε αιματίτη αφορούσε κυρίως δεσμούς υδρογόνου δια μέσω καρβοξυλικών ομάδων της χρωστικής του MR όπως αυτό περιγράφεται ως εξής [Lee and Somasundaran, 1989]:



Η χρωστική MB και το θειϊκό της απορροφά ηλεκτροστατικά στον αιματίτη σε χαμηλή συγκέντρωση διαλύματος, ως εξής [Han et al., 1973]:

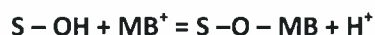


όπου ${}^+\text{S-R}$ είναι το κυανούν του μεθυλίου (MB), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}^+\text{N}_3$

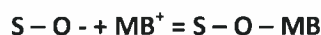
Οι ζεόλιθοι είναι χρήσιμα κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) [Bhatnagar and Minocha, 2006]. Τα τελευταία χρόνια, οι ζεόλιθοι (συμπεριλαμβανομένων φυσικών, εμπορικών και χημικά συντιθέμενων ζεόλιθων) έχουν ερευνηθεί για την αφαίρεση του MB, μιας κατιονικής χρωστικής [Han et al., 2009; Tsai et al., 2009; Jin et al., 2008; Han et al., 2007; Wang and Zhu, 2006; Wang et al., 2006(a); Wang et al., 2006(b)]. Ο τυπικός στοιχειακός τύπος του φυσικού ορυκτού ζεόλιθου, κλινοπτιλόλιθου, δίνεται ως $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] 24\text{H}_2\text{O}$. Η τριών διαστάσεων κρυσταλλική δομή του ζεόλιθου περιλαμβάνει κανάλια δύο διαστάσεων τα οποία ενσωματώνουν μερικά ανταλλάξιμα κατιόντα, όπως Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} . Αυτά τα κατιόντα μπορούν να ανταλλαχθούν με οργανικά και ανόργανα κατιόντα, όπως το MB [Ames, 1960; Barrer et al., 1967; Blanchard et al., 1984]. Ωστόσο οι ερευνητές υποστηρίζουν τον αποκλεισμό των αντιδρώντων ιόντων της χρωστικής από τον κλινοπτιλόλιθο λόγω του μεγάλου μεγέθους τους, δεδομένου ότι ο κλινοπτιλόλιθος περιέχει μικροπόρους. Ωστόσο, αυτοί οι πόροι είναι επιδεκτικοί στην απορρόφηση απλών κατιόντων, ανιόντων και νερού. Συγκεκριμένα η απορρόφηση νερού αυξάνει την φαινομενική συγκέντρωση του όγκου της χρωστικής οδηγώντας σε αρνητική προσρόφηση. Έχει αναφερθεί ότι οι κλινοπτιλόλιθοι και οι μικροπορώδεις ρητίνες αποκλείουν αντιδραστικά χρωστικά ανιόντα, συγκεκριμένα για γεωμετρικούς λόγους [Calzaferri et al., 2000]. Ο φυσικός ζεόλιθος έχει αρνητικό φορτίο σε όλο το φάσμα του pH. Δεδομένου ότι οι αντιδρώντες χρωστικές όπως το MR έχουν αρνητικές ομάδες, απωθούνται από την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του ζεόλιθου. Αυτό συνεπάγεται μια σχετικά χαμηλή ικανότητα απορρόφησης. Συνεπώς, ο φυσικός ζεόλιθος δεν είναι το κατάλληλο προσροφητικό για την πρόσληψη των αντιδρώντων αζωχρωστικών και ακόμη εμφανίζει αρνητική απορρόφηση λόγω του αποκλεισμού των αντιδρώντων ανιόντων χρωστικής από τους πόρους με μια αντίστοιχη αύξηση στην απορρόφηση του νερού εντός των πόρων.

Η πιο γρήγορη απορρόφηση του MB από τον τροποποιημένο ζεόλιθο, ο οποίος αποτελείται από κλινοπτιλόλιθο και αιματίτη, σε σύγκριση με τον κλινοπτιλόλιθο συμβαίνει λόγω μεγαλύτερης δυνατότητας επιφάνειας του τροποποιημένου ζεόλιθου από τον κλινοπτιλόλιθο και τον αιματίτη. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, το pH του διαλύματος φαίνεται να είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τα χαρακτηριστικά απορρόφησης του MB στους πηλούς. Οι ερευνητές έχουν δείξει ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση του MB βρέθηκε να είναι σε αλκαλικές συνθήκες. Η ισχυρή εξάρτηση της απορρόφησης pH οδηγεί στο γεγονός ότι το επιφανειακό φορτίο των πυλών μπορεί να

επηρεαστεί σημαντικά από το διάλυμα pH. Αυξάνοντας το διάλυμα pH έχει ως αποτέλεσμα μια αύξηση του δυναμικού της επιφάνειας επιτρέποντας την απορρόφηση της βασικής MB χρωστικής. Όταν το διάλυμα pH είναι μεγαλύτερο από το pH_{zpc} , η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του πηλού είναι ευνοϊκή για την απορρόφηση της MB χρωστικής. Δεδομένου ότι τα άκρα του ενεργοποιημένου άργιλου (όπως του ζεόλιθου) είναι όμοια με την επιφάνεια ενός μείγματος οξειδίων (όπως του αιματίτη), ενεργεί παρόμοια με αυτές τις επιφάνειες οξειδίου παρέχοντας θέσεις συσχετισμού για την απορρόφηση του MB. Ο βαθμός απορρόφησης θα επηρεάζονταν από την ανάπτυξη του pH – εξαρτώμενη από το φορτίο επί των άκρων λόγω αντιδράσεων όξινων βάσεων των επιφανειακών ομάδων. Έτσι η εξαρτώμενη απορρόφηση του MB από το pH πάνω στον πηλό μπορεί να περιγραφεί ως εξής [Weng and Pan, 2007]:



ή



Όπου το S αντιπροσωπεύει τις δραστικές λειτουργικές ομάδες επιφάνειας και το S – OH και το S – O αναφέρονται σε ουδέτερης και ιονισμένης επιφάνειας λειτουργικές ομάδες υδροξυλίου. Η πρόσθετη απορρόφηση του MR περίπου 2% από τον τροποποιημένο ζεόλιθο σε σύγκριση με τον κλινοπτιλόλιθο μπορεί να συμβαίνει λόγω του θετικού φορτίου του αιματίτη επί της επιφάνειας του τροποποιημένου ζεόλιθου.

7.2.Κινητική ανάλυση της προσρόφησης του κυανού του μεθυλίου (MB) από υδατικά διαλύματα σε κλινοπτιλόλιθο, αιματίτη, εμπορικό ενεργό άνθρακα και τροποποιημένο ζεόλιθο

Η κινητική της απορρόφησης περιγράφει τον βαθμό της προσρόφησης για την πρόσληψη σε κλινοπτιλόλιθο, αιματίτη, εμπορικό ενεργό άνθρακα και τροποποιημένο ζεόλιθο και ελέγχει τον χρόνο ισορροπίας. Η ψευδο – πρώτης τάξης, η ψευδο – δεύτερης τάξης, τα κινητικά μοντέλα Elovich εφαρμόστηκαν για να μελετηθεί η κινητική της διεργασίας απορρόφησης, ενώ το ενδοσωματιδιακό μοντέλο διάχυσης ελέγχθηκε για να καθορίσει τον μηχανισμό διάχυσης του συστήματος απορρόφησης. Οι κινητικές παράμετροι είναι χρήσιμοι για την πρόβλεψη του ποσοστού απορρόφησης και συμβάλλουν στον σχεδιασμό και στο μοντέλο της εν λόγω διεργασίας.

Τα κινητικά μοντέλα εφαρμόστηκαν μόνο στην απορρόφηση του MB λόγω των υψηλών ποσοστών απορρόφησης του MB από όλα τα προσροφητικά σε αντίθεση με την απορρόφηση του MR η οποία παρουσιάζει χαμηλά ποσοστά απορρόφησης στον κλινοπτιλόλιθο και τον τροποποιημένο ζεόλιθο.

Ο πίνακας 1 παρουσιάζει τις κινητικές παραμέτρους από τα τέσσερα μοντέλα για την απορρόφηση του MB από υδατικά διαλύματα στον κλινοπτιλόλιθο, τον αιματίτη, τον εμπορικό ενεργό άνθρακα και τον τροποποιημένο ζεόλιθο σε τρεις διαφορετικές αναλογίες προσροφητή/προσοροφητικού. Σύμφωνα με τη συσχέτιση του παράγοντα συντελεστή r^2 , και την κανονική τυπική απόκλιση, Δq, που εφαρμόστηκαν σε όλα τα μοντέλα, δείχνουν ότι το ψευδο – δεύτερης κινητικής τάξης μοντέλο ταιριάζει καλά για όλα τα προσροφητικά και

όλες τις αναλογίες προσροφητικού/προσροφητή. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η συσχέτιση συντελεστών είναι υψηλότερη από 0,999 και οι κανονικές σταθερές αποκλίσεις χαμηλότερες από 7,5% για το ψευδο – δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο. Επιπλέον, οι υπολογισμένες μέσω της ψευδο – δεύτερης τάξης κινητικού μοντέλου, ποσότητες απορρόφησης MB σε ισορροπία ανά g του προσροφητικού είναι παρόμοιες με την πειραματική ποσότητα απορρόφησης του MB σε ισορροπία ανά g προσροφητή. Αυτό σημαίνει ότι το σύστημα απορρόφησης υπακούει το ψευδο – δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο για όλη την περίοδο της απορρόφησης, υποστηρίζοντας την υπόθεση ότι η απορρόφηση του MB στον κλινοπιτλόλιθο, στον αιματίτη και στον τροποποιημένο ζεόλιθο είναι κυρίως χημειορόφηση [Douliá et al., 2009]. Το ψευδο – δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο έχει αναφερθεί ότι είναι κατάλληλο σε πολλές περιπτώσεις απορρόφησης οργανικών ενώσεων σε μια ποικιλία προσροφητών αποκαλύπτοντας ότι η χημική αντίδραση ήταν σημαντική στο στάδιο ελέγχου του ρυθμού. Σχετικά με τους εμπορικά ενεργούς άνθρακες, οι τιμές των ψευδο – δεύτερης τάξης κινητικών μοντέλων πρέπει να συνδεθούν με την παρουσία, η όχι, πόρων μεταφοράς (μεσοπόρων) στην δομή των ανθράκων.

Παρόμοιες μελέτες εξέτασαν την απορρόφηση του MB επί ενεργοποιημένου άνθρακα βασιζόμενου σε μπαμπού, οι οποίοι προηγουμένως είχαν ενεργοποιηθεί με υδροξείδιο του καλίου και διοξείδιο του άνθρακα στους 850 °C για 2 ώρες [Hameed et al., 2007]. Δύο απλοποιημένα κινητικά μοντέλα όπως οι ψευδο – πρώτης τάξης και ψευδο – δεύτερης τάξης εξίσωσεις εξετάστηκαν, δείχνοντας ότι η ψευδο – δεύτερης τάξης εξίσωση περιγράφει καλύτερα την απορρόφηση του MB για διαφορετική αρχική συγκέντρωση χρωστικής. Παρόμοιες διαδικασίες έχουν παρατηρηθεί για την απορρόφηση των χρωστικών σε ενεργοποιημένους άνθρακες προερχόμενους από πριονίδια [Malik, 2004] και η Congo κόκκινη χρωστική σε ενεργοποιημένο άνθρακα από εσωτερικό κοκοφοίνικα [Namasivayan and Kavitha, 2002]. Επίσης, αλλού μελετήθηκε η απορρόφηση του MR από διάφορα υδατικά διαλύματα με τη χρήση ιών ψευδομίσχου μπανάνας [Rosemal et al., 2009]. Συγκεκριμένες σταθερές ποσοστών των διαδικασιών υπολογίστηκαν με κινητικές μετρήσεις και το ψευδο – δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο απορρόφησης λήφθηκε για όλες τις περιπτώσεις.

7.3.Κινητική και θερμοδυναμική ανάλυση της προσρόφησης του κυανού του μεθυλίου (MB) από υδατικά διαλύματα σε κλινοπιτλόλιθο, αιματίτη, εμπορικό ενεργό άνθρακα και τροποποιημένο ζεόλιθο σε συστήματα συνεχούς και ημι – συνεχούς έργου.

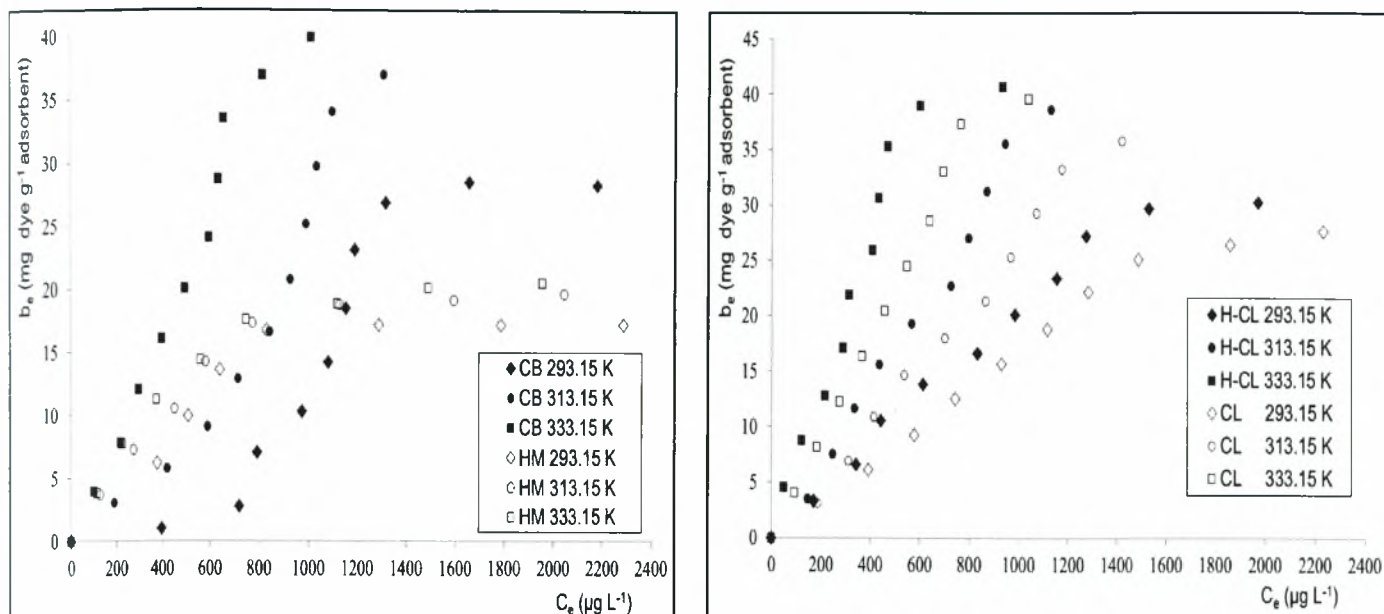
Στη λειτουργία συνεχούς έργου, σύμφωνα με την ισόθερμη καμπύλη (διαγρ.5), φαίνεται ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος (H – CL) παρουσιάζει μεγαλύτερη απορρόφηση του MB στην ισορροπία από ότι ο ενεργός άνθρακας (CB) για όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Απεναντίας, όλες οι πρώτες ύλες του τροποποιημένου ζεόλιθου και ειδικότερα του αιματίτη (HM) παρουσίασαν την χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα του MB (μέγιστη προσρόφηση στην ισορροπία από 17,140 έως 20,470 mg/g μεταξύ 20°C και 60°C). Η προσροφημένη ποσότητα του MB στην ισορροπία ακολουθεί την εξής σειρά:

$$HM < CL < CB < H - CL$$

για όλες τις θερμοκρασίες. Επιπλέον, φαίνεται ότι αύξηση στην θερμοκρασία οδήγησε σε αύξηση της απορρόφησης του MB για όλα τα προσροφητικά υλικά, δηλαδή, για την ισορροπία του MB σε συγκέντρωση των 930 $\mu\text{g/L}$, η προσροφημένη ποσότητα του MB στην ισορροπία πλησίαζε τα 40,679 mg/g στους 60°C, τα 35,575 mg/g στους 40°C και τα 19,140 mg/g στους 20°C. Συνεπώς, η αύξηση της απορρόφησης του MB στην ισορροπία σε σύγκριση με την θερμοκρασία για τα ίδια προσροφητικά υλικά ακολουθεί την εξής σειρά:

$$25^{\circ}\text{C} < 40^{\circ}\text{C} < 60^{\circ}\text{C}$$

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του MB από υδατικά διαλύματα σε διαφορετικά προσροφητικά υλικά στον συνεχούς έργου πείραμα εφαρμόστηκαν στις ισόθερμες των Langmuir, Freundlich και Temkin (Πίν.7.2). Η δυνατότητα εφαρμογής των παραπάνω ισόθερμων εξίσωσεων έχει κριθεί ποσοτικά όχι μόνο από τον συντελεστή συσχέτισης παραλλακτικότητας (r^2) αλλά και από την σύγκριση της τυπικής απόκλισης (Δb %) μεταξύ των μετρούμενων και των πρότυπων αποτελεσμάτων της απορρόφησης στην ισορροπία (b_e). Σύμφωνα με τις τιμές του r^2 και της Δb , βρέθηκε ότι η εξίσωση του Freundlich είναι καταλληλότερη για την περιγραφή της απορρόφησης του MB σε CL και H – CL. Από την άλλη πλευρά, οι ισόθερμες του MB στον HM και CB μπορούν να τοποθετηθούν εξίσου καλά από την εξίσωση του Langmuir. Η ισόθερμη του Freundlich δείχνει πολυστρωματική απορρόφηση του MB στον CL και H – CL, ενώ η ισόθερμη του Langmuir δείχνει μονοστρωματική απορρόφηση του MB στον HM και CB σε όλες τις εφαρμοσμένες θερμοκρασίες. Σύμφωνα με τον πίνακα 1, μια αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε αύξηση της σταθεράς της εξίσωσης του Freundlich, k_f και n για CL και H – CL, η οποία είναι ενδεικτική του βαθμού ετερογένειας της επιφάνειας. Οι τιμές του n είναι χαμηλότερες από την μονάδα. Σύμφωνα με την εξίσωση του Langmuir, έχει βρεθεί ότι η μονοστρωματική απορροφητική ικανότητα του MB σε HM και CB είναι 25,316 και 41,667 mg/g, αντίστοιχα, στους 60°C, η οποία είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη που βρέθηκε στους 20°C και 40°C, η οποία ήταν ίση με 18,904 και 21,692 mg/g για τον αιματίτη και 28,409 και 35,587 mg/g για τον ενεργό άνθρακα, αντίστοιχα. Το γεγονός ότι η ισόθερμη του Langmuir ταιριάζει με τα πειραματικά δεδομένα πολύ καλά επιβεβαιώνει την μονοστρωματική κάλυψη της χρωστικής στον αιματίτη και ενεργό άνθρακα και την ομοιογενή κατανομή των δραστικών θέσεων στα προσροφητικά υλικά, δεδομένου ότι η εξίσωση του Langmuir προϋποθέτει ότι η επιφάνεια είναι ομοιογενής. Οι παράμετροι της ισόθερμης του Temkin δεν εμφανίζονται λόγω των χαμηλών τιμών του r^2 και των υψηλών τιμών της Δb . Και άλλοι ερευνητές έχουν δείξει παρόμοια αποτελέσματα (Ai et al. 2011; Kumar and Sivanesan 2006).



(α)

(β)

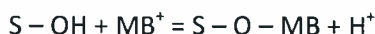
Διάγραμμα 5: Απορρόφηση του κυανού του μεθυλίου (MB) στην ισορροπία ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του κυανού του μεθυλίου στην ισορροπία για τον (α) ενεργό άνθρακα, τον αιματίτη, (β) τον τροποποιημένο ζεόλιθο και τον ζεόλιθο σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (20°C, 40°C και 60°C)

Οι υπολογισμένες τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων δίνονται στον πίνακα 7.3. Η εκτίμηση των θερμοδυναμικών παραμέτρων παρέχει μια εικόνα στην αλληλεπίδραση μεταξύ των επιφανειών του αιματίτη ή του ενεργού άνθρακα και του MB. Η αρνητική ΔG° έδειξε ότι η απορρόφηση ήταν μια αυθόρμητη θερμοδυναμική διαδικασία και η τιμή της ΔG° έγινε περισσότερο αρνητική με την αύξηση της θερμοκρασίας, δείχνοντας ότι η διαδικασία της προσρόφησης ήταν ευνοϊκότερη σε υψηλότερη θερμοκρασία. Οι θετικές τιμές της ΔH° υποδεικνύουν την ενδοθερμική φύση της προσρόφησης. Επιπλέον, το σύμβολο της ΔS° υποδεικνύει την κατεύθυνση του συστήματος της προσρόφησης. Οι ΔS° τιμές ήταν θετικές, υποδεικνύοντας μια αυξημένη διαταραχή/τυχασιότητα στην προσροφητικό/διαλύματος διεπαφή κατά την διάρκεια της απορρόφησης του MB. Και άλλοι ερευνητές έχουν δείξει παρόμοια αποτελέσματα (Theydan and Ahmed 2012).

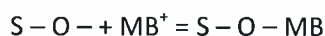
Σύμφωνα με τους Pelekani και Snoeyink (2000), το πλάτος, το βάθος και το πάχος του MB ισούται με 1,43, 0,61 και 0,4 nm, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της ποροσυμετρίας υδραργύρου έδειξαν ότι η πλειοψηφία του όγκου των πόρων του ενεργού άνθρακα (760 nm^3/g) αντιστοιχεί στην ακτίνα του πόρου μεταξύ των 50 και 70 μm (Ioannou et al., 2009). Αυτές οι διαστάσεις επιτρέπουν στην χρωστική να έχει εύκολη πρόσβαση εντός της πορώδους δομής του ενεργού άνθρακα. Επιπλέον, η διαδικασία της προσρόφησης επηρεάζεται από μικρές ποσότητες επιφανειακών λειτουργικών ομάδων που υπάρχουν στον ενεργό άνθρακα. Όπως αποδεικνύεται από την ανάλυση FTIR (Ioannou et al., 2008), οι κύριες κορυφές προσρόφησης του ενεργού άνθρακα αντιστοιχούν σε ομάδες -OH, -CH, -C - O - C - και σε αρωματικούς δακτυλίους. Από την άλλη πλευρά, λόγω των κατιονικών ιδιοτήτων του MB, το φορτίο του είναι μετατοπισμένο σε όλο το χρωμοφορικό σύστημα, αν και είναι πιθανός πιο εντοπισμένο επί των ατόμων αζώτου (Vargas et al., 2011). Άλλα φαινόμενα κατά την προσρόφηση του MB μπορεί να αποτελούνται από τον σχηματισμό

δεσμών υδρογόνου, μηχανισμών δοτών – δεκτών ηλεκτρονίων εξαιτίας των λειτουργικών ομάδων του S^+ και $N^+(CH_3)_2$ του MB οι οποίες δρουν ως δότες ηλεκτρονίων με αποδέκτες ηλεκτρονίων λειτουργικές ομάδες του ενεργού άνθρακα και $\pi - \pi$ μηχανισμούς αλληλεπίδρασης διασποράς μεταξύ του αρωματικού δακτυλίου του MB και της αρωματικής δομής των στρωμάτων γραφενίου (Vargas et al., 2011).

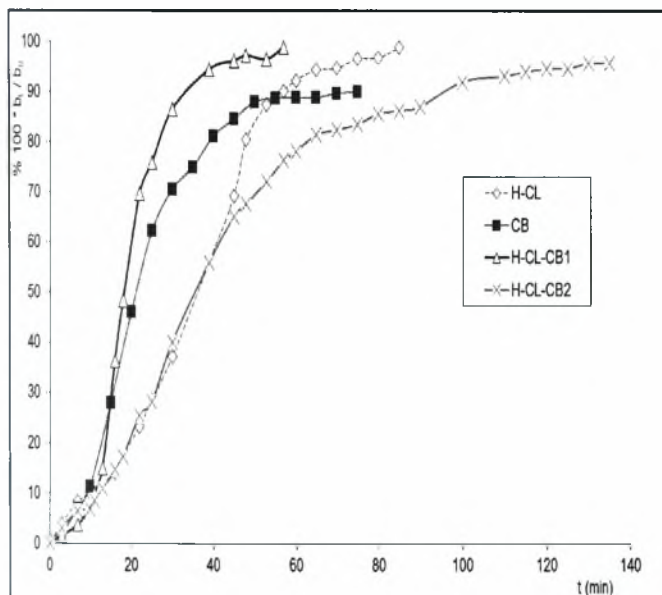
Η προσροφητική διαδικασία του MB από ζεόλιθο και τροποποιημένο ζεόλιθο εξαρτάται κυρίως από το pH του διαλύματος λόγω της επιρροής του στο μη μόνιμο φορτίο της επιφάνειας των κολλοειδών. Κατά συνέπεια, η εξαρτώμενη από το pH απορρόφηση του MB πάνω σε αργιλικά ορυκτά μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



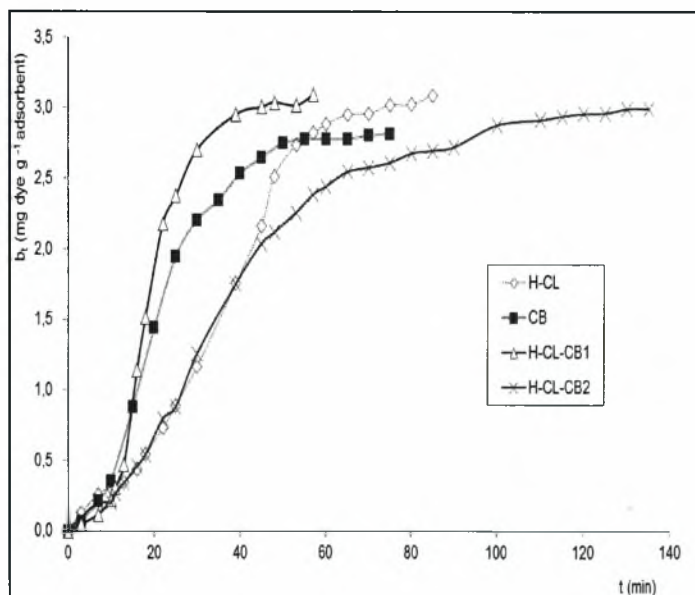
ή



Όπου το S αντιπροσωπεύει τις ενεργές χαρακτηριστικές ομάδες της επιφάνειας και το $S - OH$ και $S - O^-$ αναφέρονται σε ουδέτερες και ιονισμένες επιφανειακές λειτουργικές ομάδες υδροξυλίου. Επιπλέον, σύμφωνα με την μέθοδο BET (Ioannou et al., 2013a), οι ειδικές επιφάνειες του ζεόλιθου και του τροποποιημένου ζεόλιθου είναι 29.400 και 38.430 m^2/g αντίστοιχα. Οι όγκοι των μικροπόρων και των μεσοπόρων αυτών των προσροφητικών ισούνται με 6.500×10^{-3} και $9.238 \times 10^{-3} cm^3/g$ για τον ζεόλιθο και $6,477 \times 10^{-3}$ και $2.830 \times 10^{-2} cm^3/g$ για τον τροποποιημένο ζεόλιθο. Κατά συνέπεια το MB μπορεί να συναφθεί στον ζεόλιθο και στον τροποποιημένο ζεόλιθο, όπως υποδεικνύεται από την κατανομή του μέγεθος των πόρων των προσροφητικών. Από την ανάλυση, φαίνεται ότι η παρουσία ενός οξειδίου του σιδήρου όπως αιματίτη στην επιφάνεια του ζεόλιθου, αυξάνει την ειδική επιφάνεια του ζεόλιθου και συνεπώς και το πορώδες.



(α)



(β)

Διάγραμμα 6: (α) Ποσοστό προσρόφησης του κυανού του μεθυλίου και (β) προσροφητική ποσότητα του κυανού του μεθυλίου από υδατικά διαλύματα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε συνάρτηση με τον χρόνο (t), χρησιμοποιώντας ενεργό άνθρακα (CB), τροποποιημένο ζεόλιθο (H - CL) και μείγματα τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (H - CL - CB1, H - CL - CB2) κάτω από διαδικασία ημι - συνεχούς έργου.

Σύμφωνα με την ανάλυση του συνεχούς έργου, φαίνεται ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος παρουσιάζει καλύτερη ικανότητα απορρόφησης από ότι τις πρώτες ύλες λόγω της τροποποίησης της επιφάνειας του ζεόλιθου με οξειδία του σιδήρου. Τα μείγματα του τροποποιημένου ζεόλιθου με εμπορικό ενεργό άνθρακα (H – CL – CB1 και H – CL – CB2) χρησιμοποιήθηκαν ως φίλτρα στο ημι – συνεχές έργο παρουσιάζοντας καλύτερα μια λειτουργία ημι – βιομηχανικής κλίμακας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (διαγρ. 6α), το H – CL – CB1 παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό απορρόφησης του MB (98,97% σε 57 λεπτά) ενώ το H – CL – CB2 παρουσιάζει το χαμηλότερο ποσοστό απορρόφησης MB (76,32% σε 57 λεπτά). Ο ενεργός άνθρακας και τροποποιημένος ζεόλιθος ακολούθησαν τις ενδιάμεσες τιμές, δηλαδή 88,8% και 90,24% σε 57 λεπτά, αντίστοιχα. Το ποσοστό της απορρόφησης του MB από υδατικά διαλύματα σε διαφορετικά προσροφητικά υλικά σε διεργασία ημι – συνεχούς έργου ακολουθούν την εξής σειρά:

$$H - CL - CB2 < H - CL < H - CL - CB1$$

Επιπλέον, η διαφορά μεταξύ της απορρόφησης του MB από H – CL – CB1 και H – CL – CB2 αυξήθηκε κατά την διάρκεια του χρόνου από 3 λεπτά στα 0,471 mg χρωστικής/g προσροφητικού έως 90 λεπτά σε 2,953 mg χρωστικής/g προσροφητικού (διαγρ. 6β). Όσον αφορά τις πρώτες ύλες, η προσρόφηση του MB από ενεργό άνθρακα ήταν μεγαλύτερη από ότι από τον τροποποιημένο ζεόλιθο για τα πρώτα 50 λεπτά και τότε ο τροποποιημένος ζεόλιθος παρουσίασε καλύτερη προσροφητική ικανότητα του MB από τον ενεργό άνθρακα μέχρι να φτάσει στην ισορροπία.

Ο πίνακας 7.4 παρουσιάζει τις κινητικές παραμέτρους του ψευδο – πρώτης, ψευδο – δεύτερης εξίσωσης, της εξίσωσης Elovich και μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Σύμφωνα με τις τιμές του r^2 και Δq , οι οποίες εφαρμόζονται σε όλες τις εξισώσεις, το ψευδο – δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο ταιριάζει καλύτερα στην πειραματική απορρόφηση του MB από όλα τα προσροφητικά. Η εφαρμογή του ψευδο – δεύτερης τάξης κινητικού μοντέλου έδειξε ότι το H – CL – CB1 παρουσίασε την μεγαλύτερη τιμή του k_2 , δηλαδή την μεγαλύτερη σταθερά ισορροπίας, ενώ το H – CL – CB2 την μικρότερη. Οι ψευδο – πρώτης τάξης εξισώσεις και η Elovich παρουσίασαν σχετικά χαμηλές τιμές r^2 και υψηλές Δq δείχνοντας την ακαταλληλότητα για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της συνολικής διαδικασίας προσρόφησης. Η εμπλοκή του μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης ως μοναδικός μηχανισμός για την αξιολόγηση της κινητικής διαδικασίας μελετήθηκε. Οι τιμές του b_i παραστάθηκαν γραφικά σε συνάρτηση με τον χρόνο $t^{1/2}$ οδηγώντας σε τρεις διαφορετικές γραμμές. Η πρώτη από αυτές τις γραμμές αντιπροσωπεύει την επιφανειακή απορρόφηση, η δεύτερη είναι η ενδοσωματιδιακή διάχυση και η Τρίτη είναι το τελικό στάδιο της ισορροπίας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η απορρόφηση του MB από υδατικά διαλύματα σε ενεργό άνθρακα και H – CL – CB2 με την αναλογία του ενεργού άνθρακα να ισούται με 80% β/β. παρουσιάζει υψηλές τιμές r^2 και χαμηλές Δq δείχνοντας ότι το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης είναι το περιοριστικό στάδιο.

Τα μείγματα του τροποποιημένου ζεόλιθου και ενεργού άνθρακα, δηλαδή H – CL – CB1, H – CL – CB2, εμφανίζουν έναν συνδυασμό απορροφητικών ιδιοτήτων των πρώτων υλών. Πιο συγκεκριμένα, H – CL – CB2, το οποίο αποτελείται από 20% β/β από ζεόλιθο και

80% β/β από ενεργό άνθρακα παρουσιάζει ομοιότητες με τον ενεργό άνθρακα. Σύμφωνα με τον πίνακα 7.4, η προσρόφηση του MB από υδατικά διαλύματα από H – CL – CB2 ακολουθούσαν το ενδοσωματιδιακής διάχυσης μοντέλο ως περιοριστικό στάδιο υποδεικνύοντας ότι η απορρόφηση της χρωστικής είναι κυρίως αποτέλεσμα της “πλήρωσης πόρου”. Αντιθέτως, το H – CL – CB1, το οποίο αποτελείται από 50% β/β, από ζεόλιθο και από 50% από ενεργό άνθρακα, παρουσίασε παρόμοια συμπεριφορά με τον τροποποιημένο ζεόλιθο. Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώνεται και από τον πίνακα 3, όπου η απορρόφηση του MB από τροποποιημένο ζεόλιθο και H – CL – CB1 ακολούθησε το ψευδο – δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο, δείχνοντας ότι η χημειορρόφηση είναι ο επικρατών μηχανισμός.

7.3.1.Συμπεράσματα

Η έρευνα αυτή εξέτασε την ισορροπία και την δυναμική προσρόφηση του MB από διαφορετικά προσροφητικά υλικά, όπως αιματίτη (HM), κλινοπτιλόλιθο (CL), τροποποιημένο ζεόλιθο (H – CL) και μείγματα αυτών (H – CL – CB1, H – CL – CB2) σε συνεχές και ημι – συνεχές έργο. Τα αποτελέσματα έδειξαν τα εξής:

- Η προσροφημένη ποσότητα του MB στην ισορροπία πάνω σε HM, CL, H – CL, CB κάτω από λειτουργία συνεχούς έργου ακολουθούν την σειρά: $HM < CL < CB < H - CL$ για θερμοκρασίες 20, 40 και 60°C.
- Τα δεδομένα της προσρόφησης στην ισορροπία, ταιριάζουν καλά με το ισόθερμο μοντέλο του Langmuir για τον HM και CB και με το μοντέλο του Freundlich για τον CL, H – CL κάτω από συνεχούς έργου λειτουργία.
- Στην λειτουργία συνεχούς έργου, η θερμοδυναμική ανάλυση έδειξε ότι η απορρόφηση του MB σε HM ή CB ήταν ενδοθερμική και αυθόρμητη. Οι αρνητικές τιμές της ΔG° ήταν πιο αρνητικές με τις τιμές να υποδηλώνουν ότι η προσρόφηση ευνοείται με αύξηση της θερμοκρασίας για όλα τα προσροφητικά που μελετήθηκαν.
- Στην λειτουργία ημι – συνεχούς έργου, η απορρόφηση του MB από υδατικά διαλύματα σε H – CL και H – CL – CB1 ακολούθησαν το ψευδο – πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο, ενώ στον CB και H – CL – CB2 ακολούθησαν το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης.
- Τα μείγματα των τροποποιημένων ζεολίθων και εμπορικών ενεργών ανθράκων με αναλογία 50/50 κ.β. H – CL/CB (H – CL – CB1) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα σε ημι – βιομηχανικής κλίμακας λειτουργίες συνδυάζοντας τις απορροφητικές ιδιότητες των ανθράκων και των ζεολίθων.

Πίνακας 7.1: Κινητικές σταθερές από τέσσερα μοντέλα για την απορρόφηση του κυανού του μεθυλίου (MB) από υδατικά διαλύματα σε κλινοπιλλόλιθο, αματίτη, εμπρορικό ενεργό άνθρακα και τροποποιημένο ζεόλιθο σε τρεις διαφορετικές αναλογίες προσροφητή/προσροφητικού (8, 16, 24 g/L)

Adsorbent	g adsorbent / L adsorbate	$q_{e,exp}$ (g/g)	Kinetic Model Parameters							
			Pseudo-First order			Pseudo-Second order				
			k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (g·g ⁻¹)	r^2	Δq (%)	k_2 (g·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (g·g ⁻¹)	r^2	Δq (%)
CLIN	8	0.246	0.034	0.020	0.629	94.487	1.772	0.246	0.999	6.221
	16	0.121	0.046	0.036	0.716	79.010	7.838	0.120	0.999	3.242
	24	0.082	0.109	0.043	0.741	53.500	9.483	0.082	0.999	2.160
HEM	8	0.167	0.009	0.006	0.352	98.970	9.451	0.167	0.999	3.514
	16	0.085	0.008	0.002	0.177	99.124	19.196	0.085	0.999	3.229
	24	0.058	0.016	0.003	0.431	97.193	29.594	0.058	1.000	2.581
AC	8	0.248	0.071	0.181	0.965	39.915	0.831	0.258	0.999	7.431
	16	0.123	0.097	0.050	0.896	65.417	5.347	0.125	0.999	4.163
	24	0.082	0.263	0.070	0.994	14.830	21.505	0.082	0.999	6.153
MOD. ZEOL.	8	0.250	0.414	0.239	0.998	5.288	19.762	0.251	0.999	3.169
	16	0.125	0.398	0.100	0.965	22.351	50.742	0.125	0.999	1.959
	24	0.083	0.570	0.082	0.998	2.235	149.205	0.083	0.999	1.751
Adsorbent	g adsorbent / L adsorbate	$q_{e,exp}$ (g/g)	Elovich equation							
			k_{el} (g·g ⁻¹ ·min ^{-0.5})	C (g·g ⁻¹)	r^2	Δq (%)	β (g·g ⁻¹)	α (g·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	r^2	Δq (%)
CLIN	8	0.246	$2.798 \cdot 10^{-3}$	0.173	0.181	13.529	105.797	$3.484 \cdot 10^6$	0.820	3.047
	16	0.121	$1.277 \cdot 10^{-3}$	0.089	0.148	13.703	262.048	$5.814 \cdot 10^8$	0.734	3.235
	24	0.082	$0.862 \cdot 10^{-3}$	0.061	0.146	13.324	399.089	$1.130 \cdot 10^9$	0.763	2.999
HEM	8	0.167	$6.572 \cdot 10^{-3}$	0.144	0.039	45.943	1001.725	$7.521 \cdot 10^{06}$	0.886	3.928
	16	0.085	$2.862 \cdot 10^{-5}$	0.072	0.047	46.086	2121.014	$8.327 \cdot 10^{71}$	0.726	7.116
	24	0.058	$2.165 \cdot 10^{-5}$	0.048	0.056	35.768	2122.124	$1.009 \cdot 10^{47}$	0.925	6.392
AC	8	0.248	$2.443 \cdot 10^{-3}$	0.140	0.382	25.538	33.150	1.216	0.959	2.951
	16	0.123	$1.005 \cdot 10^{-3}$	0.082	0.230	22.706	94.582	20.832	0.758	5.989
	24	0.082	$0.586 \cdot 10^{-3}$	0.059	0.170	21.071	218.717	5720.349	0.545	6.321
MOD. ZEOL.	8	0.250	$1.602 \cdot 10^{-3}$	0.188	0.134	17.793	154.087	$7.630 \cdot 10^{12}$	0.463	4.512
	16	0.125	$7.818 \cdot 10^{-4}$	0.095	0.127	18.323	424.395	$5.477 \cdot 10^{18}$	0.518	2.593
	24	0.083	$5.072 \cdot 10^{-4}$	0.064	0.120	19.192	951.229	$6.392 \cdot 10^{29}$	0.387	2.626

*όπου $q_{e,exp}$ και $q_{e,cal}$ η πειραματική και υπολογισμένη αντίστοιχα προσροφημένη ποσότητα του MB στην ισορροπία ανά g προσροφητικού

Πίνακας 7.2: Παράμετροι των ισόθερμων στην απορρόφηση του MB από υδατικά διαλύματα ζεολίθου (CL) τροποποιημένου ζεολίθου (H – CL), αματίτη (HM) και εμπορικού ενεργού άνθρακα (CB) σε λειτουργία συνεχούς έργου.

Adsorbents	CB			CL			H-CL			HM					
	Langmuir			Freundlich			Freundlich			Langmuir					
T(K)	b_m	k_L	r^2	$\Delta b(\%)$	k_F	n	r^2	$\Delta b(\%)$	k_F	n	r^2	b_m	k_L	r^2	$\Delta b(\%)$
293.15	28.409	0.408	0.994	9.326	16.252	0.836	0.988	9.124	19.880	0.874	0.962	18.904	5.750	0.997	4.899
313.15	35.587	0.425	1.000	9.307	25.381	0.938	0.991	3.065	33.903	0.970	0.988	6.139	21.692	4.308	0.998
333.15	41.667	0.968	0.999	9.993	43.285	0.972	0.994	7.356	63.752	0.970	0.974	9.472	25.316	2.182	0.993

Όπου k_F (mg g^{-1}) (L mg^{-1}) $^{1/n}$, k_L $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ και b_m mg g^{-1}

Πίνακας 7.3: Θερμodynamικοί παράμετροι στην απορρόφηση του MB από υδατικά διαλύματα αματίτη (HM) και εμπορικού ενεργού άνθρακα (CB) σε λειτουργία συνεχούς έργου.

Adsorbents	CB			HM		
	$\ln K_d$	ΔS ($\mu\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	ΔH (kJ mol^{-1})	$\ln K_d$	ΔS ($\mu\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	ΔH (kJ mol^{-1})
293.15	3.224	55.656	8.455	3.006	39.360	4.210
313.15	3.450			3.119		
333.15	3.640			3.214		

Πίνακας 7.4: Κινητικοί παράμετροι στην απορρόφηση του MB από υδατικά διαλύματα τροποποιημένου ζεολίθου (H – CL), εμπορικού ενεργού άνθρακα (CB) και μιγμάτων τροποποιημένου ζεολίθου – εμπορικού ενεργού άνθρακα (H – CL – CB1, H – CL – CB2) σε λειτουργία ημι - συνεχούς έργου.

Adsorbents	Pseudo-first order						Pseudo-second order						Elovich						Intraparticle diffusion						
	$b_{e,exp} \cdot 10^3$		k_1		r^2		$\Delta b(\%)$		k_2		r^2		$\Delta b(\%)$		β		r^2		k_{if}		r^2		$\Delta b(\%)$		
	$b_{e,theor} \cdot 10^3$	r^2	$b_{e,theor} \cdot 10^3$	r^2	$b_{e,theor} \cdot 10^3$	r^2	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	k_{if}	r^2	k_{if}	r^2	k_{if}	r^2	
CB	2.813	0.083	5.323	0.960	98.780	0.960	98.780	10.092	3.921	0.990	12.078	2.351*10 ⁻⁴	931.357	0.937	40.561	6.635*10 ⁻⁴	0.966	9.842							
H-CL	3.090	0.052	5.500	0.968	88.831	0.984	4.087	9.154	4.087	0.984	28.832	1.665*10 ⁻⁴	836.114	0.860	58.128	4.525*10 ⁻⁴	0.914	45.676							
H-CL-CB1	3.093	0.089	5.767	0.957	98.159	0.980	26.784	12.994	4.190	0.980	26.784	2.427*10 ⁻⁴	722.407	0.879	46.591	9.402*10 ⁻⁴	0.920	20.096							
H-CL-CB2	2.991	0.036	4.464	0.974	62.368	0.995	1.860	6.755	3.907	0.995	1.860	1.497*10 ⁻⁴	964.188	0.931	43.506	4.588*10 ⁻⁴	0.955	12.974							

Βιβλιογραφία

- Ai L., Zhang C., Liaoa F., Wang Y., Li M., Mengb L., Jiang J., (2011) Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis, *J. Hazard. Mater.* 198, 282– 290.
- Aksu Z., Yener J. (2001) *A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents*, *Waste Management*, 21, 695-702
- Ames L.L. (1960) *The cation sieve properties of clinoptilolite*. *Am Min* 45, 689–700
- Bansal R. C., Donnet J-B., Stoeckly F., (1988) *Active Carbon*, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, pp. 27-119
- Barrer R.M., Paradopoulos R and Rees L.V.C. (1967) *Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations*, *J Inorg Nucl. Chem.* 29, 2047–2063
- Bhatnagar A., Minocha A. K., (2006) *Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water- A review*, *Indian Journal of Chemical Technology* 13, 203-217.
- Blanchard G, Maunaye M., and Martin G. (1984) *Removal of Heavy metals from waters by means of natural zeolites*. *Water Res.* 18(12), 1501–1507.
- Calleja G., Serna J., Thirumaleswara S. G. B. (1993) *Kinetics of adsorption of phenolic compounds from wastewater onto activated carbon*, *Carbon*, 31, 691-697.
- Calzaferri G., Bruhwiler D., Megelski S., Pfenniger M., Pauchard M., Hennessy B., Maas H., Devaux A. and Graf U., (2000) *Playing with dye molecules at the inner and outer surface of zeolite L*. *Solid State Sciences* 2, 421–447
- Douliou D., Leodopoulos C., Gimouhopoulos K., Rigas F., *Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite*, *Journal of Colloid and Interface Science* 340 (2009) 131-141.
- Hameed B. H., Din A. T. M., Ahman A. L. (2007) *Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies*. *J. Hazard. Mater.* 141, 819-825.
- Han K. N., Healy T. W., Fuerstenau D. W. (1973) *The mechanism of adsorption of fatty acids and other surfactants at the oxide – water interface*. *J. Colloid Interface Sci.* 44, 407-414.
- Han R.P., Wang Y, Zou W.H., Wang Y.F. and Shi J. (2007) *Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column*. *J Hazard. Mater.* 145, 331–335
- Han R.P., Zhang J.J., Pan H., Wang Y.F., Zhao Z.H., Tang M.S. (2009) *Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite*. *Chem Eng J* 145, 496–504

- Ioannou Z., Karasavvidis Ch., Dimirkou A. and Antoniadis V. (2013a) Adsorption of methylene blue and methyl red dyes from aqueous solutions onto modified zeolites, *Water Sci. Technol.*, 67(5), 1129–1136.
- Ioannou, Z., Simitzis, J. (2008) Novolac resin and lignocellulosic materials as precursors for carbonaceous adsorbents. In: *7th Hellenic Polymer Conference*, Ioannina, Greece, pp. 198–199.
- Ioannou, Z., Simitzis, J. (2009) Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons. *J. Hazard. Mater.* 171, 954–964.
- Jin X.Y., Jiang M. Q., Shan X. Q., Pei Z. G. and Chen Z. L., (2008) *Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant modified zeolite. J Colloid Interface Sci.* 32, 243–247
- Kumar K. V., Sivanesan S., (2006) Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon, *J. Hazard. Mater.* B134, 237–244
- Lee, L. T., Somasundaran P. (1989) *Adsorption of polyacrylamide on oxide minerals.* *Lagmuir*, 5, 854-860
- Malik P. K. (2004) *Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. J. Hazard. Mater.* B113, 81-88
- Namasivayan C., Kavitha D. (2002) *Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. Dyes Pigments* 54, 47-58
- Rosemal M., Haris H. M., Sathasivam K. (2009) *The removal of methyl red from aqueous solutions using banana pseudostem fibers. American Journal of Applied Sciences* 6 (9), 1690-1700
- Streat M., Patrick J. W., Camporro-Perez M. J. (1995) *Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons, Water Research*, 29, 467-472
- Theydan S. K., Ahmed M. J. (2012) Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies *J. Anal. Appl. Pyrol.* 97, 116–122
- Tsai W. T., Hsien K. J., Hsu H. C., (2009) *Adsorption of organic compounds from aqueous solution onto the synthesized zeolite. J Hazard. Mater.* 166, 635–641
- Vargas A. M. M., Cazetta A. L., Kunita M. H., Silva T. L., Almeida V. C. (2011) Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models *Chem. Eng. J.* 168, 722–730

- Vijayalakshmi P. R., Raksh V. J., Rodriguez J. (1998) *Adsorption of phenol, cresol isomers and benzyl alcohol from aqueous solution on activated carbon at 278, 298 and 323 K, Journal of Chemical Tehnology and Biotechnology, 71, 173-179*
- Wang S.B., Li H.T. and Xu L.Y., (2006) *Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. J Colloid Interface Sci. 295, 71–78*
- Wang S.B., Li H.T., Xie S.J., Liu S.L. and Xu L.Y., (2006) *Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment. Chemosphere 65, 82–87*
- Wang S.B., Zhu Z.H., (2006) *Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution, J Hazard. Mater. 136, 946–952*
- Weng C.-H., Pan Y.-F. (2007) *Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay Journal of Hazardous Materials 144, 355–362*



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000123007