



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΟΜΕΑΣ IV:
ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ
ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΛΕΟΝΤΟΠΟΥΛΟΣ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΔΑΝΑΗ ΝΤΟΥΛΙΑ

ΑΘΗΝΑ 2012

Τριμελής συμβουλευτική επιτροπή:

Δανάη Ντούλια, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (επιβλέπουσα)
Όλγα Μαρκοπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Κωνσταντίνος Γιμουχόπουλος, Επίκ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Επταμελής επιτροπή:

Δανάη Ντούλια, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (επιβλέπουσα)
Όλγα Μαρκοπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Ιωάννα Αναστασοπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Δήμητρα Δημοστικάλη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Μαρία Κουή, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Κωνσταντίνος Γιμουχόπουλος, Επίκ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Στυλιανός Πολυμένης, Επίκ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)».

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Διδακτορική διατριβή με τίτλο: «Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας ελληνικού μπεντονίτη» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., με επιβλέπουσα καθηγήτρια την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. κα Δανάη Ντούλια. Τα άλλα μέλη της τριμελούς επιτροπής επίβλεψης ήταν η Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. κα Όλγα Μαρκοπούλου και ο Επίκ. Καθηγητής Ε.Μ.Π. κος Κωνσταντίνος Γιμουχόπουλος.

Το θεωρητικό μέρος της εργασίας περιλαμβάνει τα Κεφάλαια 1-4, με βιβλιογραφική αναφορά στη διεργασία της προσρόφησης, στο προσροφητικό μέσο (μπεντονίτης) και τις εξετασθείσες οργανικές ουσίες (χουμικό οξύ, χρώματα) και με μια λεπτομερή βιβλιογραφική ανασκόπηση (Review) για την προσρόφηση του χουμικού οξέος και χρωμάτων σε μπεντονίτη. Το πειραματικό μέρος αποτελείται από τα Κεφάλαια 5 και 6, όπου περιγράφεται η πειραματική μεθοδολογία, παρουσιάζονται, επεξεργάζονται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα. Έχουν προκύψει τρεις ανακοινώσεις σε συνέδρια, μια δημοσίευση σε διεθνές επιστημονικό περιοδικό και τρεις εργασίες οι οποίες βρίσκονται σε διαδικασία κρίσης.

Πρωτίστως, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες προς την επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα Δανάη Ντούλια για την ανάθεση του θέματος και τη συνεχή και εποικοδομητική επίβλεψη και καθοδήγηση. Θερμά ευχαριστώ τον Επίκ. Καθηγητή κο Κωνσταντίνο Γιμουχόπουλο, ο οποίος ως μέλος του εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας με παρότρυνε να διερευνήσω τις δυνατότητες του ελληνικού μπεντονίτη και παρακολούθησε στενά την εξέλιξη της ερευνητικής προσπάθειας. Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην Καθηγήτρια κα Όλγα Μαρκοπούλου για τις εύστοχες παρατηρήσεις της και την άψογη συνεργασία που είχαμε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας Διατριβής.

Θεωρώ ως υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές του εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. και ειδικότερα τους Εμμανουήλ Κούκιο – Καθηγητή, Φώτιο Ρήγα – Αναπληρωτή Καθηγητή και Δημήτριο Οικονομίδα - Αναπληρωτή Καθηγητή. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής για το χρόνο που αφιέρωσαν στην αξιολόγηση της διατριβής αυτής, καθώς και για τις χρήσιμες υποδείξεις που έκαναν με σκοπό τη βελτίωσή της.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς τους συναδέλφους υποψήφιους διδάκτορες Ευστάθιο Ανάγνο, Μάρκο Δασκαλάκη, Κωνσταντίνο Τζάθα και την Δρ Χημικό Μηχανικό Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου για το άριστο κλίμα συνεργασίας, στο οποίο είχα το προνόμιο να εργαστώ όλα αυτά τα χρόνια. Οφείλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερος το Δρ Χημικό Μηχανικό Θεόδωρο Τριάντη (ερευνητή στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του «Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ») για τη σημαντική βοήθειά του.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένειά μου, στη Σοφία και την οικογένειά της που με υποστήριξαν καθόλη τη διάρκεια της ερευνητικής μου προσπάθειας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το περιβαλλοντικό πρόβλημα της πρόκλησης διαταραχών στο υδάτινο οικολογικό σύστημα από την παρουσία τοξικών ενώσεων, όπως οι χουμικές ενώσεις και τα χρώματα, είναι σημαντικό και σύνθητες και απαιτεί αποτελεσματικές μεθόδους για την επίλυσή του. Μια από τις βασικές διεργασίες απομάκρυνσης των ρυπογόνων ουσιών είναι η προσρόφηση σε διάφορους τύπους ενεργού άνθρακα, η οποία έχει μελετηθεί ευρύτατα με πλήθος εφαρμογών σε εγκαταστάσεις καθαρισμού. Ο μεντονίτης αποτελεί εναλλακτικό προσροφητικό μέσο του ενεργού άνθρακα.

Καθώς η Ελλάδα αποτελεί μια χώρα με υψηλή παραγωγή σε μεντονίτη και η προσροφητική του συμπεριφορά έχει ερευνηθεί σε περιορισμένο βαθμό, είναι προφανής και αναγκαία η διεξοδική διερεύνηση της προσροφητικής του ικανότητας, τόσο σε ερευνητικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο πρακτικών εφαρμογών.

Αντικείμενο της Διδακτορικής διατριβής αποτελεί η μελέτη του ελληνικού μεντονίτη ως προσροφητικού μέσου χουμικού οξέος και χρωμάτων (methyl orange, methylene blue), μεμονωμένων ή σε ανταγωνισμό, από υδατικά διαλύματα.

Η εξέταση της προσρόφησης σε μεντονίτη περιλαμβάνει την προκατεργασία του, το χαρακτηρισμό του και τη μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του ενεργοποιημένου μεντονίτη και των παραγόντων που την επηρεάζουν.

Η προκατεργασία αφορά στην ενεργοποίησή του μεντονίτη με ανόργανα οξέα (H_2SO_4 , HCl). Εξετάσθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του οξέος στην προσροφητική ικανότητα του μεντονίτη και διαπιστώθηκε ότι η επεξεργασία με H_2SO_4 είναι αποτελεσματικότερη από ότι η αντίστοιχη με HCl .

Η κυρίως μελέτη της προσρόφησης περιλαμβάνει την κινητική, την ισορροπία και τη θερμοδυναμική της απομάκρυνσης του χουμικού οξέος ή των χρωμάτων από απλά διαλύματα και την ταυτόχρονη προσρόφηση του χουμικού οξέος και του methyl orange από δυαδικά διαλύματα σε όξινα ενεργοποιημένο μεντονίτη. Επίσης, εξετάζεται η επίδραση παραγόντων όπως το pH και η ιοντική ισχύς στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης.

Ο χαρακτηρισμός του μεντονίτη πριν και μετά την ενεργοποίηση αλλά και μετά την προσρόφηση, ο οποίος βασίζεται στις τεχνικές XRD, FTIR, BET, SEM/EDS και στη μέθοδο προσρόφησης του methylene blue, συμβάλει στη συσχέτιση της δομής του με την προσροφητική του συμπεριφορά.

Εκτιμώνται τα βασικά μεγέθη της κινητικής, της ισορροπίας και της θερμοδυναμικής και προσεγγίζονται οι μηχανισμοί ρόφησης των εξετασθέντων οργανικών μορίων στον μεντονίτη.

Η μαθηματική προσομοίωση των αποτελεσμάτων της προσρόφησης γίνεται με τη γραμμική και μη γραμμική προσαρμογή σε μοντέλα, όπως οι εξισώσεις ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren), ψευδο-δεύτερης τάξης, Elovich, και το μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης (Intra-particle diffusion) για την κινητική και Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson και Toth για την ισορροπία. Στην περίπτωση της ταυτόχρονης προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα: Non-modified competitive Langmuir, Modified Langmuir, Extended Langmuir, Extended Freundlich και SRS. Για την αξιολόγηση της επάρκειας των μοντέλων υπολογίστηκαν τα στατιστικά μεγέθη: συντελεστής προσαρμοστικότητας r^2 , πρότυπος συντελεστής απόκλισης $S.D.$ (Standard Deviation), άθροισμα SSE (Sum of Squared Errors) και $MPSD$ (Marquardt's Percent Standard Deviation).

ABSTRACT

In the present thesis, the behavior of chemically treated Greek bentonite as a clean and cost-effective adsorbent, alternative to more costly materials (like activated carbon) for the removal of humic acid and dyes (methylene blue, methyl orange) from single and binary aqueous solutions is investigated. Taking into account that Greece is one of the largest producers of bentonite in the world, relatively little has been published concerning the Greek montmorillonite as an adsorbent.

The experimental procedure includes pre-treatment and characterization of bentonite and static adsorption experiments of humic acid and dyes onto acid-activated clay.

Bentonite samples were treated with inorganic acids. Acid-activated clays have been prepared by refluxing dried bentonite powder with solutions of H_2SO_4 or HCl with varying strength and the effect of acid strength on bentonite adsorption efficiency was examined. Clay activated with H_2SO_4 possessed higher removal efficiency values than that treated with HCl .

Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on humic acid or dye adsorption onto acid-activated bentonite from single aqueous solutions is reported. A process of simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid, which are frequently encountered together in waste waters, onto bentonite treated with H_2SO_4 is also described and compared to single adsorbate situations. The effect of important factors such as pH and ionic strength on adsorption process was also examined.

XRD, FTIR, BET, SEM/EDS and methylene blue adsorption method were the techniques used for characterization of bentonite samples.

Kinetic, isothermal and thermodynamic parameters were evaluated and the adsorption behavior was explained in accordance with the probable mechanisms which could be developed.

Pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich kinetic equations as well as intraparticle diffusion model were selected to follow the adsorption process. Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson and Toth adsorption models were applied to describe the equilibrium isotherms. A comparison between linear least-squares method and non-linear regression method was examined. In the case of simultaneous adsorption, data were simulated to Non-modified competitive Langmuir, Modified Langmuir, Extended Langmuir, Extended Freundlich and SRS models. Comparison of the adequacy of models was done with the use of: correlation coefficient r^2 , normalized standard deviation $S.D.$, Sum of Squared Errors (SSE) and Marquardt's Percent Standard Deviation ($MPSD$).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	12
1.1	Βασικές αρχές προσροφητικών φαινομένων	12
1.2	Είδη προσρόφησης	13
1.3	Ιοντοανταλλαγή	15
1.4	Πορώδης δομή στερεών – Ενεργά κέντρα	16
1.5	Προσρόφηση από διαλύματα στην επιφάνεια στερεών	18
1.6	Κινητική της προσρόφησης	21
1.6.1	Γενικά	21
1.6.2	Μοντέλα κινητικής	21
1.6.2.1	<i>Εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren)</i>	22
1.6.2.2	<i>Εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης</i>	22
1.6.2.3	<i>Μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης (Intra-particle diffusion)</i>	22
1.6.2.4	<i>Εξίσωση Elovich</i>	23
1.6.2.5	<i>Άλλα μοντέλα κινητικής</i>	23
1.7	Ισορροπία προσρόφησης	26
1.7.1	Γενικά	26
1.7.2	Ισόθερμες ρόφησης	27
1.7.3	Μοντέλα ισοθέρμων μονοσυστατικής προσρόφησης	27
1.7.3.1	<i>Ισόθερμος Langmuir</i>	27
1.7.3.2	<i>Ισόθερμος Freundlich</i>	28
1.7.3.3	<i>Ισόθερμος Temkin</i>	29
1.7.3.4	<i>Ισόθερμος Redlich-Peterson</i>	29
1.7.3.5	<i>Μοντέλο Toth</i>	29
1.7.3.6	<i>Άλλες ισόθερμες</i>	30
1.7.4	Μοντέλα ισοθέρμων πολυσυστατικής προσρόφησης	31
1.7.4.1	<i>Μη-τροποποιημένη ανταγωνιστική ισόθερμος Langmuir (Non-modified competitive Langmuir model)</i>	31
1.7.4.2	<i>Τροποποιημένη ισόθερμος Langmuir (Modified Langmuir isotherm model)</i>	31
1.7.4.3	<i>Ανταγωνιστική ισόθερμος Langmuir (Extended Langmuir isotherm)</i>	31
1.7.4.4	<i>Ανταγωνιστική ισόθερμος Freundlich (Extended Freundlich isotherm)</i>	32
1.7.4.5	<i>Εξίσωση Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)</i>	32
1.7.4.6	<i>Άλλες ισόθερμες</i>	32
1.8	Θερμοδυναμική της προσρόφησης	33
1.8.1	Γενικά	33
1.8.2	Μεταβολή της ενθαλπίας	34
1.8.3	Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs	34
1.8.4	Μεταβολή της εντροπίας	35
2	ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ	36
2.1	Φυλλόμορφοι άργιλοι	36
2.1.1	Γενικά	36
2.1.2	Δομή φυλλόμορφων αργίλων	36
2.1.2.1	<i>Τετραεδρικό φύλλο</i>	36
2.1.2.2	<i>Οκταεδρικό φύλλο</i>	36
2.1.3	Σχηματισμός των φυλλόμορφων αργίλων	37
2.1.4	Ισόμορφη υποκατάσταση	38
2.1.5	Αντισταθμιστικά κατιόντα στους αργίλους	38
2.1.6	Μέγεθος κρυστάλλων – Ειδική επιφάνεια	39
2.1.7	Ενυδάτωση και διόγκωση	39
2.1.8	Οξύτητα – Μετανάστευση κατιόντων	40
2.1.9	Θεωρία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας	41
2.1.10	Κολλοειδής χημεία αργίλων	41
2.1.11	Υποστηλωμένοι φυλλόμορφοι άργιλοι	42
2.1.12	Σμεκτίτες	43
2.1.12.1	<i>Γενικά</i>	43
2.1.12.2	<i>Μοντοριλλονίτης</i>	44
2.2	Μπεντονίτης	45
2.2.1	Γενικά	45
2.2.2	Σχηματισμός του μπεντονίτη	46

2.2.3	Δομή του μπεντονίτη	47
2.2.4	Κατηγορίες του μπεντονίτη	48
2.2.5	Ιδιότητες του μπεντονίτη	49
2.2.5.1	<i>Προσροφητική ικανότητα</i>	49
2.2.5.2	<i>Ιοντοεναλλακτική ικανότητα</i>	51
2.2.5.3	<i>Άλλες ιδιότητες</i>	52
2.2.6	Παραγωγή μπεντονίτη	52
2.2.7	Εφαρμογές μπεντονίτη	54
2.2.7.1	<i>Συμβατικές εφαρμογές</i>	54
2.2.7.2	<i>Ειδικές εφαρμογές</i>	55
2.2.8	Τροποποιήσεις του μπεντονίτη	57
2.2.8.1	<i>Όξινη ενεργοποίηση</i>	57
2.2.8.2	<i>Οργανική τροποποίηση του μπεντονίτη</i>	58
2.2.8.3	<i>Υποσύλωση του μπεντονίτη με μεταλλικά πολυκατιόντα</i>	61
2.2.8.4	<i>Θερμική κατεργασία – Ενεργοποίηση με μικροκύματα</i>	62
2.2.8.5	<i>Ανοργανο-οργανο-μπεντονίτες</i>	63
2.2.8.6	<i>Άλλες μέθοδοι</i>	63
2.3	Μέθοδοι χαρακτηρισμού του μπεντονίτη	64
2.3.1	Περίθλαση ακτινών-X (XRD)	64
2.3.2	Φασματοσκοπία Υπέρυθρου-Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	67
2.3.3	Μέτρηση ειδικής επιφάνειας – Μέθοδος B.E.T.	70
2.3.4	Μέθοδος προσρόφησης του MB – Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας	72
2.3.5	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Ηλεκτρονική ανάλυση Διασποράς των ακτινών-X (SEM – EDX)	72
2.3.6	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	74
2.3.7	Θερμική ανάλυση	74
2.3.8	Χημική Ανάλυση με Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-AES)	76
2.3.9	Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών-X (XRF)	76
2.3.10	Μέτρηση πυκνότητας με τη μέθοδο της άνωσης (ASTM)	77
2.3.11	Ποτενσιομετρία	77
2.3.12	Μέθοδοι προσδιορισμού της κατιοντοαλλακτικής ικανότητας (CEC)	77
2.3.12.1	<i>Μέθοδος διαγωγιμετρίας (Conductimetric method)</i>	77
2.3.12.2	<i>Μέθοδοι τιτλοδότησης (Titration methods)</i>	77
2.3.12.3	<i>Άλλες μέθοδοι</i>	78
3	ΠΡΟΣΡΟΦΟΥΜΕΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	79
3.1	Χουμικές ενώσεις	79
3.1.1	Γενικά	79
3.1.2	Σχηματισμός και αποσύνθεση των χουμικών ουσιών	80
3.1.3	Διασπορά των χουμικών ενώσεων	81
3.1.4	Μοντέλα περιγραφής χουμικών ουσιών	82
3.1.5	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των χουμικών δομών	84
3.1.6	Αλληλεπιδράσεις μεταξύ χουμικών δομών και ανόργανων εδαφικών συστατικών	89
3.1.7	Επιπτώσεις των χουμικών οξέων στο νερό	91
3.1.8	Απομάκρυνση των χουμικών οξέων από το νερό - Προσρόφηση	92
3.2	Χρώματα	93
3.2.1	Γενικά	93
3.2.2	Σχέση χρώματος-δομής	94
3.2.3	Θεωρία των μοριακών τροχιακών	95
3.2.4	Ταξινόμηση	96
3.2.5	Επιπτώσεις διάθεσης χρωστικών ουσιών στο περιβάλλον - Όρια εκπομπής	97
3.2.6	Μέθοδοι απομάκρυνσης χρωστικών από το νερό	99
3.2.7	Επιλογή ρύπων στην παρούσα διατριβή	101
3.2.7.1	<i>Πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου</i>	101
	<i>Αζωχρώματα</i>	101
3.2.7.2	<i>Κυανούν του μεθυλενίου</i>	103
4	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ	105
4.1	Προσρόφηση χουμικού οξέος σε μοντμοριλλονίτη	105
	Βιβλιογραφικές αναφορές	108
4.2	Προσρόφηση χρωμάτων σε μοντμοριλλονίτη	109

Βιβλιογραφικές αναφορές	169
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	173
5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	174
5.1 Υλικά και όργανα	174
5.1.1 Υλικά	174
5.1.2 Όργανα	175
5.2 Μεθοδολογία	176
5.2.1 Ενεργοποίηση του μπεντονίτη	176
5.2.1.1 Ενεργοποίηση του μπεντονίτη με H_2SO_4	176
5.2.1.2 Ενεργοποίηση του μπεντονίτη με HCl	176
5.2.2 Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη	176
5.2.2.1 Μέθοδος BET – Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας	176
5.2.2.2 Μέθοδος προσρόφησης του MB – Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας	177
5.2.2.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου-Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	177
5.2.2.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – Φασματοσκοπία διασπειρόμενης ενέργειας (SEM-EDS)	177
5.2.3 Κινητική της προσρόφησης	178
5.2.3.1 Προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 .	178
5.2.3.2 Προσρόφηση του MO σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 .	178
5.2.3.3 Ταυτόχρονη προσρόφηση των MO και HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 .	178
5.2.3.4 Προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl .	179
5.2.4 Ισορροπία της προσρόφησης	179
5.2.4.1 Προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 .	179
5.2.4.2 Προσρόφηση του MO σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 .	179
5.2.4.3 Ταυτόχρονη προσρόφηση των MO και HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 .	180
5.2.4.4 Προσρόφηση του MB σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 .	180
5.2.4.5 Προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl .	181
6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	182
6.1 Ενεργοποίηση μπεντονίτη με H_2SO_4 και χαρακτηρισμός	182
6.1.1 Ενεργοποίηση μπεντονίτη με H_2SO_4	182
6.1.2 Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη	182
6.1.2.1 Μέθοδος BET – Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας	182
6.1.2.2 Μέθοδος προσρόφησης του MB – Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας	183
6.1.2.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου-Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	184
6.1.2.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	185
6.2 Προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4.	190
6.2.1 Κινητική της προσρόφησης	190
6.2.1.1 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του HA και της θερμοκρασίας	190
6.2.1.2 Μοντέλα κινητικής	190
Γραμμική προσαρμογή	190
Μη γραμμική προσαρμογή	199
6.2.2 Ισορροπία της προσρόφησης	208
6.2.2.1 Επίδραση της ποσότητας του μπεντονίτη	208
6.2.2.2 Ισοθερμες προσρόφησης - Επίδραση της θερμοκρασίας	208
6.2.2.3 Μοντέλα ισοθερμών	209
Γραμμική προσαρμογή	209
Μη γραμμική προσαρμογή	214
6.2.2.4 Επίδραση του pH	219
6.2.2.5 Επίδραση της ιοντικής ισχύος	220
6.2.2.6 Μηχανισμός της προσρόφησης	222
6.2.3 Θερμοδυναμική μελέτη	223
6.2.4 Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη μετά την προσρόφηση του HA	226
6.2.4.1 SEM-EDS μετά την προσρόφηση του HA	226
6.2.4.2 Μελέτη FTIR του μπεντονίτη μετά την προσρόφηση του HA	228
6.2.5 Συμπεράσματα	229
6.3 Προσρόφηση του MO σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4.	232
6.3.1 Κινητική μελέτη	232

6.3.1.1	<i>Επίδραση του χρόνου επαφής</i>	232
6.3.1.2	<i>Μοντέλα κινητικής</i>	232
	<i>Γραμμική προσαρμογή</i>	233
	<i>Μη γραμμική προσαρμογή</i>	233
6.3.2	<i>Μελέτη ισορροπίας</i>	235
6.3.2.1	<i>Ισόθερμος προσρόφησης</i>	235
6.3.2.2	<i>Μοντέλα ισοθέρμων</i>	235
	<i>Γραμμική προσαρμογή</i>	235
	<i>Μη γραμμική προσαρμογή</i>	237
6.3.3	<i>Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη μετά την προσρόφηση του MO</i>	238
6.3.3.1	<i>SEM-EDS μετά την προσρόφηση του MO</i>	238
6.3.4	<i>Συμπεράσματα</i>	239
6.4	Ταυτόχρονη προσρόφηση των MO και HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H₂SO₄.	240
6.4.1	<i>Μελέτη κινητικής</i>	240
6.4.1.1	<i>Επίδραση του χρόνου επαφής</i>	240
6.4.1.2	<i>Μοντέλα κινητικής</i>	241
	<i>Γραμμική προσαρμογή</i>	241
	<i>Μη γραμμική προσαρμογή</i>	242
6.4.2	<i>Μελέτη ισορροπίας</i>	245
6.4.2.1	<i>Ισόθερμες προσρόφησης</i>	245
6.4.2.2	<i>Μοντέλα ισοθέρμων πολύ-συστατικής προσρόφησης</i>	247
6.4.2.3	<i>Επίδραση του pH</i>	253
6.4.2.4	<i>Επίδραση της ιοντικής ισχύος</i>	254
6.4.2.5	<i>Μηχανισμός της προσρόφησης</i>	256
6.4.3	<i>Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση</i>	258
6.4.3.1	<i>SEM-EDS μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση των MO και HA</i>	258
6.4.4	<i>Συμπεράσματα</i>	259
6.5	Προσρόφηση του MB σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H₂SO₄.	261
6.5.1	<i>Μελέτη ισορροπίας - Ισόθερμος προσρόφησης</i>	261
6.5.2	<i>Μοντέλα ισοθέρμων</i>	261
6.5.3	<i>Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη μετά την προσρόφηση του MB</i>	262
6.5.3.1	<i>SEM-EDS μετά την προσρόφηση του MB</i>	262
6.5.3.2	<i>Μελέτη FTIR του μπεντονίτη μετά την προσρόφηση</i>	264
6.5.4	<i>Συμπεράσματα</i>	264
6.6	Ενεργοποίηση μπεντονίτη με HCl και χαρακτηρισμός	265
6.6.1	<i>Ενεργοποίηση του μπεντονίτη με HCl</i>	265
6.6.2	<i>Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη</i>	265
6.6.2.1	<i>Μέθοδος BET – Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας</i>	265
6.6.2.2	<i>Φασματοσκοπία Υπέρυθρου-Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)</i>	266
6.6.2.3	<i>Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)</i>	266
6.7	Προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl.	268
6.7.1	<i>Κινητική μελέτη</i>	268
6.7.1.1	<i>Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του HA και της θερμοκρασίας</i>	268
6.7.1.2	<i>Μοντέλα κινητικής</i>	268
	<i>Γραμμική προσαρμογή</i>	268
	<i>Μη γραμμική προσαρμογή</i>	274
6.7.2	<i>Μελέτη ισορροπίας</i>	275
6.7.2.1	<i>Επίδραση της ποσότητας του μπεντονίτη</i>	275
6.7.2.2	<i>Ισόθερμες προσρόφησης - Επίδραση της θερμοκρασίας</i>	275
6.7.2.3	<i>Μοντέλα ισοθέρμων</i>	276
	<i>Γραμμική προσαρμογή</i>	276
	<i>Μη γραμμική προσαρμογή</i>	279
6.7.2.4	<i>Επίδραση του pH</i>	284
6.7.2.5	<i>Επίδραση της ιοντικής ισχύος</i>	284
6.7.3	<i>Θερμοδυναμική μελέτη</i>	285
6.7.4	<i>Συμπεράσματα</i>	286
	ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	288
	Βιβλιογραφικές αναφορές	290

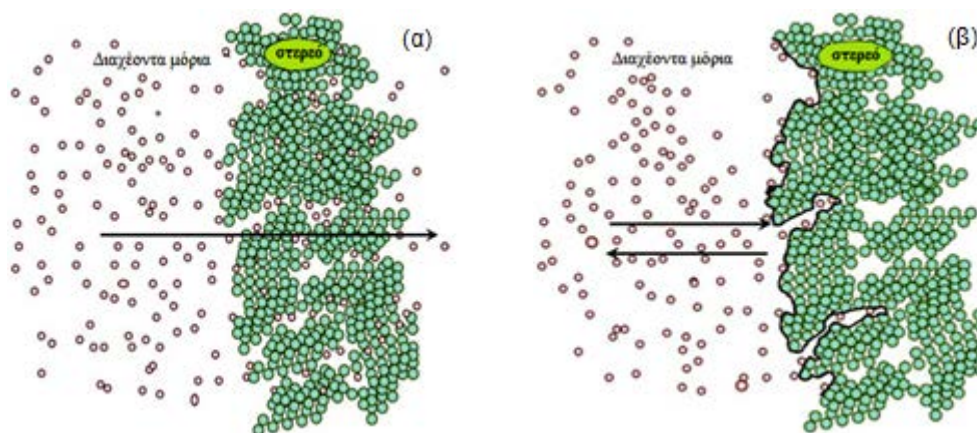
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

1.1 Βασικές αρχές προσροφητικών φαινομένων

Ο όρος ρόφηση περιλαμβάνει κάθε είδος συγκράτησης ουσιών από την εξωτερική επιφάνεια στερεών, υγρών ή μεσομόρφων και από την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους ή υγρών. Στο διαφασικό σύστημα ρευστών-στερεών η διαχωριστική επιφάνεια αποτελεί ιδιαίτερη φάση και όχι μια οριακή γεωμετρική επιφάνεια, όπου οι φυσικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες της κάθε φάσης μεταβάλλονται συνεχώς μεταξύ των δύο ομοιογενών φάσεων. Ως “προσρόφηση” ορίζεται η διαφοροποίηση της συγκέντρωσης του ρευστού στη διαχωριστική επιφάνεια των δύο φάσεων σε σχέση με την τιμή της στο υπόλοιπο αέριο ή υγρό όγκο του συστήματος. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται στη διεπιφάνεια καλείται προσροφούμενο υλικό, ενώ η επιφάνεια πάνω στην οποία λαμβάνει χώρα συσσώρευση καλείται προσροφητής. Η προσρόφηση σε στερεά προσροφητικά υλικά έχει εφαρμογή ως μέθοδος διαχωρισμού σε παραγωγικές διαδικασίες με τεχνοοικονομική και περιβαλλοντική σημασία (Γαλιατσάτου, 1994; Μέλλιος, 2007).

Η ρόφηση αναφέρεται στις διεργασίες που είναι γνωστές ως απορρόφηση (absorption) και προσρόφηση (adsorption), ενώ χρησιμοποιείται για να περιγράψει και την ιοντοανταλλαγή (ion-exchange). Το φυσικό ή χημικό φαινόμενο πίσω από τις δύο πρώτες διεργασίες σχετίζεται με άτομα, μόρια ή ιόντα τα οποία είτε εισέρχονται στον κυρίως όγκο μιας άλλης φάσης (αέριας, υγρής ή στερεάς) είτε προσκολλώνται στην επιφάνεια (εξωτερική ή εσωτερική) ενός στερεού, σε ένα πολύ λεπτό στρώμα. Στην πρώτη περίπτωση η διεργασία ονομάζεται απορρόφηση ενώ στη δεύτερη, στην οποία το στερεό είναι πορώδες, ονομάζεται προσρόφηση (Βογιατζής, 2009; Γαλιατσάτου, 1994; Καλαντζόπουλος, 1999). Σχηματική αναπαράσταση της απορρόφησης δίνεται στο Σχήμα 1.1(α), όπου φαίνεται ότι πρόκειται είτε για μια διεργασία κατά την οποία τα σωματίδια της προσροφούμενης ουσίας διεισδύουν μεταξύ των ατόμων, των ιόντων ή των μορίων του προσροφητικού μέσου, είτε για μια διεργασία κατά την οποία τα μόρια ή άτομα από μια φάση διεισδύουν σχεδόν ομοιόμορφα ανάμεσα στα μόρια μιας άλλης φάσης για να σχηματίσουν ένα διάλυμα με τη φάση αυτή.

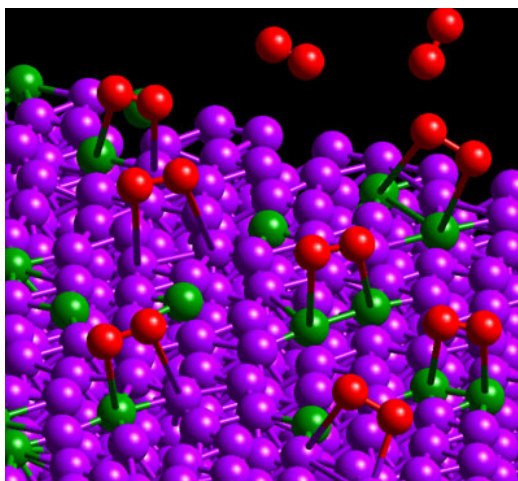


Σχήμα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση (α) της απορρόφησης και (β) της προσρόφησης [1].

Η προσρόφηση (Σχήμα 1.1(β)) συγκρατεί το χημικό είδος μόνο στην επιφάνεια και όχι σε ολόκληρη τη μάζα του υποστρώματος όπως η απορρόφηση, με την οποία δεν πρέπει να συγχέεται. Σε πολλές περιπτώσεις έχει διαπιστωθεί ότι η προσρόφηση συνοδεύεται μερικώς και από απορρόφηση, ενώ σε άλλες περιπτώσεις τα δύο φαινόμενα δε διαφέρουν μεταξύ τους γιατί και στο εσωτερικό του στερεού προσροφητικού υλικού η απορρόφηση των σωματιδίων του προσροφηθέντος χημικού είδους γίνεται μέσω προσρόφησης τους στην επιφάνεια των τριχοειδών ή των πόρων των στερεών σωμάτων που βρίσκονται στην κατάσταση της κατατμήσεως (Almeida et al., 2009; Βαγή, 2007; Ceyhan and Demet, 2001; Hu et al., 2006; Özcan et al., 2004; Qiao et al., 2009; Vimonses et al., 2010).

1.2 Είδη προσρόφησης

Η προσρόφηση μιας ουσίας σε μια επιφάνεια οφείλεται κυρίως στη δράση των δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια, άτομα ή ιόντα της προσροφούμενης ουσίας και τη στερεή επιφάνεια. Ανάλογα με τη φύση των δυνάμεων αυτών διακρίνονται δύο σημαντικές κατηγορίες προσρόφησης: η φυσική, και η χημική προσρόφηση. Η φυσική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από σχετικά ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως τύπου Van der Waals ως και ηλεκτροστατικές δυνάμεις πολώσεως. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού δεν υπερβαίνει το 0,1 eV ανά μόριο. Αντίθετα κατά τη χημική προσρόφηση (χημειορρόφηση) η φύση των δυνάμεων είναι χημική. Εμφανίζονται ανακατατάξεις μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος με αποτέλεσμα την ανάπτυξη χημικών δεσμών και το σχηματισμό ενός χημικού συστατικού που συνίσταται από το στερεό υλικό και από ένα πρωτογενές στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. Επομένως στη χημειορρόφηση λαμβάνει χώρα πραγματική χημική αντίδραση που συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας. Ωστόσο, η χημική προσρόφηση (Σχήμα 1.2) διακρίνεται από τη χημική αντίδραση, αφού περιορίζεται σε επιφανειακές δράσεις. Αντίθετα η χημική αντίδραση επεκτείνεται σε όλη τη μάζα των αντιδρώντων. Η ενέργεια μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και της επιφάνειας του στερεού είναι της τάξης του 1 eV ανά μόριο και η απόσταση μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας του στερεού είναι πολύ μικρότερη της αντίστοιχης κατά τη φυσική προσρόφηση (Σαμαράς, 1995; Σιπητάνος, 1963).



Σχήμα 1.2 Προσρόφηση μορίων οξυγόνου (κόκκινο χρώμα) σε διμεταλλική επιφάνεια πλατίνας (μωβ χρώμα) και κοβάλτιου (πράσινο χρώμα) [2].

Τα παρακάτω γενικά κριτήρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταξινόμηση της συμπεριφοράς ενός συστήματος σε ένα είδος προσρόφησης.

1. Τα μόρια μιας ουσίας που έχει προσροφηθεί με φυσικό τρόπο δε εντοπίζονται σε ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας, αλλά είναι ελεύθερα να καλύπτουν ολόκληρη την επιφάνεια του στερεού κάτι που επιτρέπει τον υπολογισμό της επιφάνειας των πόρων σε στερεά προσροφητικά μέσα. Αντίθετα, κατά τη χημική ρόφηση τα προσροφούμενα μόρια σχηματίζουν χημικούς δεσμούς σε ορισμένες μόνο θέσεις (ενεργές θέσεις) στην επιφάνεια και δεν έχουν δυνατότητα μετακίνησης. Επομένως, όταν η επιφάνεια του στερεού προσροφητή καλυφθεί πλήρως από μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας, η ικανότητα για προσρόφηση εξαντλείται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια, εξασθενούν όταν η απόσταση από την επιφάνεια είναι μεγαλύτερη από τα μήκη των συνήθων μοριακών δεσμών. Το φαινόμενο αυτό χρησιμοποιείται συχνά για τον υπολογισμό των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια ενός καταλύτη, με απλή μέτρηση της ποσότητας της χημικά προσροφούμενης ουσίας (Γιαννακόπουλος, 2007; Σαμαράς, 1995).

2. Κατά τη φυσική προσρόφηση δε συμβαίνει μεταφορά ή ανταλλαγή ηλεκτρονίων και επομένως τα αλληλεπιδρώντα στοιχεία διατηρούν τα ατομικά χαρακτηριστικά τους. Η φυσική προσρόφηση συνεπώς είναι πλήρως αντιστρεπτή και υπάρχει δυνατότητα εκρόφησης της προσροφημένης ουσίας στην ίδια θερμοκρασία. Η χημική προσρόφηση όμως είναι μη αντιστρεπτή διεργασία αφού περιλαμβάνει το σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ των μορίων. Ένα χημειορροφημένο μόριο μπορεί να διασπαστεί λόγω της αλληλεπίδρασης με τα τροχιακά σθένους της επιφάνειας. Η διαφοροποίηση της χημικής φύσης των προσροφούμενων μορίων λόγω επιφανειακής διάστασης ή εξαιτίας μιας αντίδρασης είναι συνήθως ριζική στις χημειορροφήσεις, καθιστώντας ανέφικτη την ανάκτηση των αρχικών ειδών κατά την εκρόφηση. Υπάρχουν, βέβαια περιπτώσεις φυσικών προσροφήσεων, οι οποίες είτε έχουν μικρή ταχύτητα εκροφίσεως, είτε είναι μη αντιστρεπτές (Καλαντζόπουλος, 1999; Μπακογιαννάκης, 1990).
3. Η φυσική προσρόφηση δεν απαιτεί ενέργεια ενεργοποίησης και γι' αυτό η ισορροπία προσεγγίζεται ταχέως. Εξάιρεση αποτελεί η φυσική προσρόφηση σε υλικά που περιέχουν πόρους με διαστάσεις συγκρίσιμες με τις διαστάσεις των προσροφημένων μορίων (μικροπόρους), όπου η διάχυση περιορίζει το ρυθμό του φαινομένου. Για την πραγματοποίηση του πρωταρχικού σταδίου της χημειορρόφησης απαιτείται ενεργοποίηση που εκφράζεται ποσοτικά από την ενέργεια ενεργοποίησης. Στις περιπτώσεις που η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγάλη, η πραγματική ισορροπία επιτυγχάνεται πολύ αργά. Επιπρόσθετα, όταν η ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης είναι μεγάλη, η απομάκρυνση των προσροφημένων μορίων από την επιφάνεια είναι δυνατή είτε μόνο κάτω από έντονες συνθήκες θερμοκρασίας ή υψηλού κενού είτε μετά από κατάλληλη επεξεργασία της επιφάνειας, προκειμένου να διασπαστούν οι δεσμοί μεταξύ του στερεού και του προσροφούμενου συστατικού (Καλαντζόπουλος, 1999; Μπακογιαννάκης, 1990; Σαμαράς, 1995; Σταυρόπουλος, 1994).
4. Η φυσική προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε υψηλές θερμοκρασίες περιορίζεται η έκταση του φαινομένου αφού οι ασθενείς σχετικά ελκτικές δυνάμεις δεν είναι ικανές να συγκρατήσουν τα προσροφημένα μόρια υψηλής κινητικής ενέργειας στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου.
5. Στη φυσική προσρόφηση, υπό τις κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, το υλικό που προσροφάται μπορεί να εμφανίσει συμπυκνωμένη διάταξη, έτσι ώστε να σχηματισθεί πολυμοριακή επικάλυψη στην επιφάνεια του προσροφητικού. Έτσι, οι πόροι ενός στερεού υλικού μπορούν να γεμίσουν πλήρως με προσροφημένα μόρια και να υπολογιστεί ο όγκος που καταλαμβάνουν. Αντίθετα, η έκταση της χημικής ρόφησης περιορίζεται σε ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια, λόγω του σχηματισμού χημικών δεσμών.
6. Από θερμοδυναμικής απόψεως, η φυσική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι είναι πάντα φαινόμενο εξώθερμο. Κατά συνέπεια, αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται ελάττωση της απόδοσης της προσρόφησης. Η θερμότητα, η οποία εκλύεται κατά τη φυσική προσρόφηση είναι μικρότερη των 20 kJ mol^{-1} , ενώ το μέγεθος της ενέργειας προσρόφησης στις περιπτώσεις χημειορρόφησης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με εκείνο της ενέργειας των χημικών αντιδράσεων μεταξύ στερεών και ρευστών, που βρίσκεται συνήθως μεταξύ 40 και 800 kJ mol^{-1} (Özcan et al., 2004). Η χημική προσρόφηση, όπως γενικά όλες οι χημικές αντιδράσεις είναι δυνατό να είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη (Καλαντζόπουλος, 1999; Μπακογιαννάκης, 1990; Σιπητάνος, 1963).

Η διάκριση μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης είναι σε πολλές των περιπτώσεων σχετικά δύσκολη και απαντώνται συστήματα με ενδιάμεση συμπεριφορά. Κανένα από τα παραπάνω χαρακτηριστικά δεν μπορεί να χαρακτηρίσει μονοσήμαντα τον τύπο μιας ρόφησης και πάντοτε χρησιμοποιείται συνδυασμός τους. Η φυσική προσρόφηση και η χημειορρόφηση, λοιπόν δεν είναι δύο διαδικασίες εντελώς ανεξάρτητες καθώς συνήθως η φυσική προσρόφηση προηγείται της χημικής. Η ουσία δηλαδή αρχικά προσροφάται μέσω δυνάμεων Van der Waals και στη συνέχεια συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού με χημικές δυνάμεις σχηματίζοντας δεσμούς (Γιαννακόπουλος, 2007).

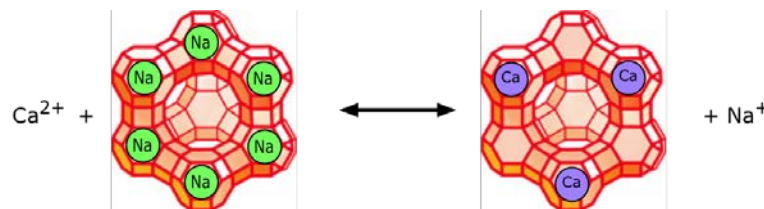
1.3 Ιοντοανταλλαγή

Η προσρόφηση ανταλλαγής χαρακτηρίζεται από ελκτικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεάς επιφάνειας. Η αποκαλούμενη “ιοντοανταλλαγή” αποτελεί το πιο συνηθισμένο είδος προσρόφησης ανταλλαγής και ορίζεται ως η εσωτερική αντικατάσταση κάποιων ιόντων της φορτισμένης στερεάς επιφάνειας, από ιόντα του διαλύματος. Κατά την ιοντοανταλλαγή τα ιόντα της διαλυμένης ουσίας συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου (ιοντοεναλλάκτη) σαν αποτέλεσμα ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ αυτών και των σημείων της επιφάνειας με αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του ιόντος, συμπεριλαμβανομένων και μορίων νερού που πιθανώς το περιβάλλουν, τόσο μεγαλύτερη είναι η ελκτική δύναμη που παρατηρείται (Γιαννακόπουλος, 2007).

Η ανταλλαγή ιόντων μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τόσο του διαλύματος, όσο και του πορώδους υλικού. Σημαντικός είναι ο ρόλος της συγκέντρωσης των ιόντων ανταλλαγής στο διάλυμα και το στερεό και της πιθανής ύπαρξης ανταγωνιστικών ιόντων στο διάλυμα. Το σχήμα, το μέγεθος, το φορτίο και η πολωσιμότητα των ιόντων, η ενδοκρυσταλλική χημεία των πόρων, οι διαστάσεις του πορώδους υλικού καθώς και οι ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος είναι παράγοντες που επίσης επηρεάζουν το φαινόμενο.

Το γενικό κοινό χαρακτηριστικό μεταξύ των διεργασιών της ιοντοανταλλαγής και της προσρόφησης είναι ότι και στις δύο περιπτώσεις ιόντα που βρίσκονται στο διάλυμα παραλαμβάνονται από το στερεό. Η βασική όμως διαφορά μεταξύ των δύο φαινομένων έγκειται στο γεγονός ότι η ιοντοανταλλαγή, σε αντίθεση με την προσρόφηση είναι στοιχειομετρική διαδικασία (Σχήμα 1.3). Κάθε ποσότητα ιόντος που απομακρύνεται από το διάλυμα του, αντικαθίσταται από ισοδύναμη ποσότητα ενός άλλου ιόντος προερχόμενου από τη στερεά φάση. Από την άλλη μεριά στην προσρόφηση, η προσροφούμενη ουσία παραλαμβάνεται από το διάλυμα χωρίς να επέρχεται αντικατάστασή της.

Η μέγιστη ποσότητα ιόντος που δύναται να ανταλλαχθεί για ένα συγκεκριμένο ιοντοεναλλάκτη, ονομάζεται εναλλακτική ικανότητα. Στις περιπτώσεις που τα ανταλασσόμενα ιόντα είναι κατιόντα, ονομάζεται εναλλακτική ικανότητα σε κατιόντα, που χάριν συντομίας αναφέρεται ως CEC (Cation Exchange Capacity). Η CEC ενός ιοντοεναλλάκτη εκφράζεται συνήθως σε meq (χιλιοστογραμμαμμοίσοδύναμα) εναλλαχθέντος ιόντος ανά g ή 100 g ιοντοεναλλάκτη. Η χρήση γραμμοίσοδυνάμων ποσοτήτων στην στερεά και την υγρή φάση διευκολύνει μελέτες που αφορούν στη διατήρηση της αρχής της ηλεκτροουδετερότητας της στερεάς φάσης, που αποτελεί βασική αρχή στην ιοντοανταλλαγή. Αυτό σημαίνει ότι ένα meq κατιόντος στη στερεά φάση αντικαθίσταται από ένα meq κατιόντος από την υγρή φάση, ανεξαρτήτως του σθένους αυτών. Η προτίμηση ενός ορισμένου τύπου ιοντοεναλλάκτη ως προς ένα συγκεκριμένο κατιόν εκφράζει την εκλεκτικότητά του ως προς αυτό.



Σχήμα 1.3 Ανταλλαγή των ιόντων νατρίου από ιόντα ασβεστίου σε αρνητικά φορτισμένο ζεόλιθο [3].

Η γενική ποσοτική περιγραφή της κατιοντοανταλλαγής είναι σχετικά δύσκολη παρότι ο μηχανισμός είναι γνωστός. Αυτό οφείλεται στην εξάρτηση του φαινομένου από παράγοντες όπως το ηλεκτρικό δυναμικό που δημιουργείται κατά τη διάχυση κατιόντων διαφορετικής κινητικότητας, η εκλεκτικότητα για συγκεκριμένα κατιόντα, οι ειδικές ηλεκτροστατικές

αλληλεπιδράσεις σε συγκεκριμένα υλικά ανταλλαγής ιόντων κλπ. (Bujdák, 1997; Γιαννακόπουλος, 2007; Ma, 2004; Σικαλίδης, 1991).

1.4 Πορώδης δομή στερεών – Ενεργά κέντρα

Οι εφαρμογές της ρόφησης αφορούν κυρίως σε πορώδη στερεά ροφητικά μέσα με μεγάλη επιφάνεια, τα οποία αποτελούνται από σωματίδια ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων και/ή παρουσιάζουν εκτεταμένο σύστημα πόρων. Στην πράξη, τα σωματίδια μιας λεπτόκοκκης κόνεως, “πρωτογενή σωματίδια”, συσσωματώνονται, λόγω επιφανειακών δυνάμεων και σχηματίζουν “δευτερογενή σωματίδια” μεγαλύτερων διαστάσεων, τα οποία ανάλογα με τις συνθήκες συσσωμάτωσης συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς ή ισχυρές δυνάμεις. Τα κενά που δημιουργούνται τόσο μεταξύ των πρωτογενών σωματιδίων όσο και μεταξύ των συσσωματωμάτων αποτελούν ένα δίκτυο πόρων, με μέγεθος και σχήμα που εξαρτάται κυρίως από το είδος των σωματιδίων που τους σχηματίζουν (Σχήμα 1.4).



Σχήμα 1.4 Προσρόφηση σε πόρους ενεργού άνθρακα [2].

Αν και οποιοδήποτε σχήμα πρωτογενών σωματιδίων είναι δυνατό, τα συνηθέστερα είναι η σφαίρα και η πλάκα. Σαν πορώδες μέσο, λοιπόν ορίζεται η περιοχή του χώρου η οποία καταλαμβάνεται από ετερογενή (πολλών φάσεων) ύλη. Μια τουλάχιστον από τις φάσεις αντιστοιχεί σε στερεό (στερεά πορώδης μήτρα) και μια τουλάχιστο σε ρευστό (πόροι). Η στερεά φάση είναι κατανομημένη σε όλη την περιοχή που καταλαμβάνει το πορώδες σώμα και ένα ποσοστό των πόρων είναι αλληλοσυνδεδεμένοι. Άμεση συνέπεια των παραπάνω είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια των πορώδων μέσων, χαρακτηριστικό που τους παρέχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιούνται σε διεργασίες διαχωρισμών και ετερογενών καταλυτικών δράσεων (Καινουργιάκης, 2000).

Η προσρόφηση είναι επιφανειακό φαινόμενο και συνεπώς τα προσροφητικά υλικά για να έχουν τη δυνατότητα να συγκρατούν μεγάλες ποσότητες προσροφούμενου υλικού πρέπει να διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια. Μελετώντας τις επιφανειακές ιδιότητες στερεών, ιδιαίτερη σημασία αποκτούν οι όροι “εσωτερική” και “εξωτερική” επιφάνεια. Αν και η απόλυτη διάκριση μεταξύ των δύο αυτών όρων είναι αδύνατη, ως εξωτερική επιφάνεια μπορεί να οριστεί αυθαίρετα η επιφάνεια των ρωγμών και των προεξοχών των πρωτογενών σωματιδίων που το πλάτος τους είναι μεγαλύτερο από το βάθος τους και ως εσωτερική επιφάνεια η επιφάνεια ρωγμών (πόρων και σπηλαιώσεων), που το βάθος τους είναι μεγαλύτερο από το πλάτος τους. Δεδομένου ότι στα περισσότερα πορώδη στερεά η εσωτερική επιφάνεια είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την εξωτερική, είναι κατανοητό ότι όλες οι ιδιότητες του στερεού που σχετίζονται με την επιφάνεια αφορούν σχεδόν αποκλειστικά στην εσωτερική επιφάνεια. Στα στερεά με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια, εκτός της συσσωμάτωσης σωματιδίων υπάρχουν και άλλες διαδικασίες που είναι δυνατό να συμβάλλουν στο σχηματισμό της πορώδους δομής, όπως η απομάκρυνση μέρους του αρχικού στερεού με εκλεκτική διάλυση ή εξάτμιση ενός συστατικού. Είναι προφανές ότι η εσωτερική επιφάνεια αφορά στους πόρους, που επικοινωνούν με την εξωτερική επιφάνεια

και όχι σε αυτούς που είναι απομονωμένοι από την εξωτερική επιφάνεια των συσσωματωμάτων. Η ύπαρξη στερεών μόνο με εξωτερική επιφάνεια είναι δυνατή όταν αυτά τεμαχίζονται με μηχανικό τρόπο σε σωματίδια χωρίς ρωγμές και σχισμές, τα οποία συγκρατούνται ως συσσωματώματα με σχετικά ασθενείς δυνάμεις. Τα συσσωματώματα αυτά διαλύονται όταν το στερεό χρησιμοποιηθεί σε πείραμα ρόφησης και έχει ιδιότητες ενός εντελώς μη πορώδους στερεού (Γαλιατσάτου, 1994).

Το σχήμα και το μέγεθος των πόρων διαφέρει μεταξύ διαφορετικών στερεών αλλά και μέσα στο ίδιο στερεό. Ένα εξαιρετικής σημασίας μέγεθος, για το χαρακτηρισμό της πορώδους δομής ενός υλικού είναι το “εύρος” των πόρων δηλαδή η διάμετρος στην περίπτωση κυλινδρικών πόρων, η απόσταση μεταξύ των πλακών στην περίπτωση στερεών που αποτελούνται από παράλληλες πλάκες ή η απόσταση μεταξύ των πλευρών σχισμοειδών πόρων. Η IUPAC έχει υιοθετήσει μια ταξινόμηση των πόρων ανάλογα με το μέσο εύρος τους (Σχήμα 1.5):

- πόροι διαμέτρου έως 20 Å αποκαλούνται μικροπόροι,
- πόροι διαμέτρου μεταξύ 20 και 500 Å, μεσοπόροι και
- πόροι διαμέτρου μεγαλύτερης των 500 Å, μακροπόροι.



Σχήμα 1.5 Σχηματική απεικόνιση ενός πορώδους στερεού [4].

Βάση της ταξινόμησης αποτέλεσε το γεγονός ότι κάθε κατηγορία μεγέθους παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά κατά την προσρόφηση, με συνέπεια διαφορετική φυσικοχημική συμπεριφορά. Στους μικροπόρους το δυναμικό αλληλεπίδρασης είναι σημαντικά υψηλότερο λόγω μικρής αποστάσεως των τοιχωμάτων, με αποτέλεσμα τη γρήγορη πλήρωσή τους. Στους μεσοπόρους λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης, που συνοδεύεται από χαρακτηριστικό βρόχο υστέρησης στην ισόθερμο προσροφήσεως. Τέλος οι μακροπόροι, λόγω μεγάλου μεγέθους πληρούνται σε σχετικές πιέσεις πολύ κοντά στη μονάδα. Η διάκριση μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών πόρων δεν είναι απόλυτη γιατί τα παρατηρούμενα φαινόμενα ρόφησης δεν εξαρτώνται μόνο από το σχήμα των πόρων, αλλά και από τη φύση (κυρίως πολωσιμότητα) του στερεού ροφητικού μέσου και τη σχέση του εύρους του πόρου προς τη διάμετρο του μορίου της ροφούμενης ουσίας (Chen and Wu, 2004; Han et al., 2003; Καιουουργιάκης, 2000; Στεριώτης, 1998).

Σε πολλά στερεά σώματα, ανεξάρτητα αν αυτά έχουν ιοντικό, ατομικό ή μοριακό πλέγμα, παρατηρούνται χαρακτηριστικές αποκλίσεις από την περιοδικότητα και την τάξη. Οι πραγματικές στερεές επιφάνειες χαρακτηρίζονται από διαφορετική κατανομή ατόμων (μορίων) στην επιφάνεια, διαφορετική χημική σύνθεση από το εσωτερικό του στερεού καθώς επίσης και από κρυσταλλογραφική αταξία. Οι περισσότερες επιφάνειες παρουσιάζουν ένα ενδιάμεσο ή μικρό βαθμό επιφανειακής ταξινόμησης των ατόμων, ακόμα και αν το εσωτερικό της στερεάς φάσης, χαρακτηρίζεται από τέλεια ταξινόμηση κρυσταλλογραφικής δομής. Οι “αταξίες” αυτές έχουν σα συνέπεια την τοπική ή ολική αύξηση της στάθμης της ελεύθερης ενέργειας του αντιστοιχού σώματος. Μια μορφή αταξίας δομής είναι αυτή που οφείλεται στην ίδια την ύπαρξη ελεύθερης επιφάνειας στα στερεά. Σύμφωνα με αυτή την παρατήρηση, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η ελεύθερη επιφάνεια των στερεών μπορεί να προκαλέσει την ύπαρξη επιφανειακής δραστηριότητας και την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας στην επιφάνεια. Η επιφανειακή δραστηριότητα των στερεών αυξάνεται, όσο μεγαλύτερες και περισσότερες είναι οι ανωμαλίες στην επιφάνειά τους. Ένα άλλο πιθανό αίτιο πρόκλησης αταξιών δομής στα στερεά είναι το γεγονός ότι τα επιφανειακά μόρια και ιόντα τους είναι μονόπλευρα κορεσμένα. Η ύπαρξη ελευθέρων μονάδων συγγένειας στην

επιφάνεια διευκολύνει την κατακράτηση ατόμων ή μορίων άλλων ουσιών που βρίσκονται σε επαφή με αυτά, καθιστώντας έτσι τις επιφάνειες των στερεών ουσιών λίγο ως πολύ πηγές ελκτικών δυνάμεων. Η τάση των συστημάτων για αυθόρμητη υποβάθμιση της στάθμης της ελεύθερης ενέργειας συνεπάγεται και τάση ελάττωσης της επιφάνειας. Αυτό είναι δυνατό να συμβεί με τη συγκράτηση πάνω στην επιφάνεια των κόκκων του στερεού άλλων μορίων ή ιόντων. Η συγκράτηση αυτή έχει σα συνέπεια την ελάττωση των ελευθέρων μονάδων συγγένειας συνοχής και την ελάττωση της στάθμης της ελεύθερης ενέργειας (Αγγελακοπούλου, 2008; Βαγή, 2007).

Η γεωμετρική αταξία και η ετερογενής χημική δομή των πραγματικών στερεών επιφανειών έχουν επίδραση στις προσροφητικές διεργασίες. Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, η επιφάνεια του στερεού μπορεί να θεωρηθεί ως ένα επίπεδο, η δυναμική ενέργεια του οποίου διαφέρει από σημείο σε σημείο. Συνεπώς, τα προσροφηθέντα μόρια συγκρατούνται με μεγαλύτερη δύναμη σε κάποια κέντρα από ότι σε κάποια άλλα. Η ένταση των προσροφητικών δυνάμεων είναι ανάλογη με την επιφανειακή τάση. Η ύπαρξη αταξιών δομής στην εξωτερική ή εσωτερική επιφάνεια οδηγεί στην εμφάνιση τοπικών κέντρων, που αντιστοιχούν στο μέγιστο της δυναμικής ενέργειας και ονομάζονται ενεργά κέντρα (active sites). Μικρόποροι οι οποίοι υπάρχουν στις στερεές επιφάνειες μπορούν να θεωρηθούν ως ενεργά κέντρα πολύ υψηλής δυναμικής ενέργειας. Η επιφάνεια καλείται ομογενής (homogeneous surface) εάν όλα τα ενεργά κέντρα έχουν την ίδια δυναμική ενέργεια. Συνήθως όμως υπάρχουν κέντρα διαφόρων επιπέδων ενέργειας, τυχαία κατανομημένα στην επιφάνεια, η οποία τότε καλείται ετερογενής επιφάνεια (heterogeneous surface). Στις περιπτώσεις που τα προσροφημένα μόρια είναι δεσμευμένα μόνο στα ενεργά κέντρα, τότε γίνεται “εντοπισμένη” προσρόφηση (localized adsorption), ενώ αντίθετα όταν τα προσροφημένα μόρια είναι συνδεδεμένα και με άλλα σημεία της επιφάνειας του στερεού λαμβάνει χώρα “μη-εντοπισμένη” προσρόφηση (non-localized adsorption) (Καλαντζόπουλος, 1999; Ρηγανάκος, 1991).

1.5 Προσρόφηση από διαλύματα στην επιφάνεια στερεών

Η προσρόφηση μιας ουσίας από ένα διάλυμα στην επιφάνεια στερεού διαφέρει από την προσρόφηση των αερίων επειδή στο διάλυμα υπάρχουν τουλάχιστο δύο συστατικά (διαλυμένη ουσία και διαλύτης), που είναι δυνατό να προσροφηθούν στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Στην περίπτωση αυτή, η προσρόφηση επηρεάζεται από την παρουσία των μορίων του δεύτερου συστατικού (διαλύτης) και από τις ιδιότητες του συστήματος. Είναι φανερό ότι και τα δύο συστατικά του διαλύματος θα συνυπάρχουν στη διεπιφάνεια και οι αλλαγές της σύστασης της υγρής φάσης είναι το αποτέλεσμα της μεταφοράς και των δυο συστατικών αυτής προς τη στερεά φάση. Όταν η διαλυμένη ουσία προσροφάται σχετικά περισσότερο από το διαλύτη, με συνέπεια την ελάττωση της συγκέντρωσης του διαλύματος μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, η προσρόφηση χαρακτηρίζεται ως θετική. Όταν, αντίθετα η διαλυμένη ουσία προσροφάται σχετικά λιγότερο από το διαλύτη, με συνέπεια την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος, η προσρόφηση χαρακτηρίζεται ως αρνητική. Είναι δυνατόν να υπάρξουν περιπτώσεις κατά τις οποίες διαλυμένη ουσία και διαλύτης προσροφούνται με την αναλογία με την οποία απαντώνται στο διάλυμα, διατηρώντας αμετάβλητη την τελική συγκέντρωση του διαλύματος (Σαμαράς, 1995; Σιπητάνος, 1963).

Οι δρώσες δυνάμεις της προσρόφησης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Σε αυτές που υποκινούνται από το διαλυτικό μέσο, οι οποίες επηρεάζονται από παράγοντες όπως η υδροφοβικότητα και η διαλυτότητα και τις υποκινούμενες από το προσροφητικό μέσο, όπως η συνάφεια του προσροφητή προς τη διαλυμένη ουσία (δυνάμεις Van der Waals, ηλεκτρική έλξη, χημικοί δεσμοί). Στην προσρόφηση η κρίσιμη ιδιότητα είναι η διαφορά συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα και στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου (Γεωργαντάς, 2006).

Η προσρόφηση ουσιών από υδατικά διαλύματα στην επιφάνεια ενός στερεού εξαρτάται από ορισμένους παράγοντες που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου, καθώς επίσης και με τις ιδιότητες

του διαλύματος. Οι παράγοντες αυτοί επιδρούν στην έκταση και την ταχύτητα της προσρόφησης της ουσίας στη στερεή επιφάνεια.

1. Φύση του προσροφητικού μέσου

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του στερεού επιδρούν σε μεγάλο βαθμό στην προσρόφηση μιας ουσίας από υδατικό διάλυμα. Οι φυσικές ιδιότητες του προσροφητικού μέσου σχετίζονται με την ειδική επιφάνειά, το μέγεθος των σωματιδίων του, αλλά και με το μέγεθος και το σχήμα των πόρων στο εσωτερικό των σωματιδίων. Καθεμιά από τις τρεις ομάδες πόρων ενός στερεού (μακροπόροι, μεσοπόροι και μικροπόροι) έχει μια ορισμένη λειτουργία κατά τη διάρκεια της προσρόφησης. Οι μικροπόροι, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζουν, καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την προσροφητική ικανότητα ενός πορώδους στερεού. Οι διαστάσεις των μικροπόρων είναι συγκρίσιμες με τις διαστάσεις των προσροφημένων μορίων και συνεπώς το μέγεθος των μικροπόρων καθορίζει την έκταση της επιφάνειας που διατίθεται για την προσρόφηση μιας ουσίας από την υγρή φάση. Ο ρόλος των μεσοπόρων στην προσρόφηση είναι διπλός, καθώς ένα μέρος της επιφάνειάς τους διατίθεται για την προσρόφηση της ουσίας, ενώ παράλληλα οι πόροι αυτοί δρουν σαν πρόδρομοι μεταφοράς των μορίων στους μικροπόρους. Οι μακροπόροι έχουν μια ανάλογη συνεισφορά στο φαινόμενο, επιτρέποντας την πρόσβαση της ουσίας στο εσωτερικό των στερεών σωματιδίων. Συνεπώς, το ποσοστό των μικροπόρων καθορίζει την έκταση της προσρόφησης μιας ουσίας, ενώ η κατανομή των μεσοπόρων και των μακροπόρων επηρεάζει την ταχύτητα μεταφοράς της ουσίας στους μικροπόρους. Σε στερεά υλικά με μη ανεπτυγμένη πορώδη δομή, η ειδική επιφάνεια αυξάνεται με ελάττωση του μεγέθους των στερεών σωματιδίων με αποτέλεσμα η προσροφητική ικανότητα αυτών των στερεών να αυξάνεται με τη μείωση της διαμέτρου των σωματιδίων. Αντίθετα, σε υλικά με ανεπτυγμένη πορώδη δομή, η προσροφητική ικανότητα είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος των σωματιδίων.

Οι χημικές ιδιότητες του προσροφητικού μέσου σχετίζονται με την παρουσία λειτουργικών μονάδων στην επιφάνεια του στερεού, το βαθμό ιονισμού των μονάδων αυτών, καθώς και από το βαθμό στον οποίο οι ιδιότητες αυτές μεταβάλλονται κατά την επαφή με το διάλυμα. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες είναι υπεύθυνες για την ανάπτυξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων της ουσίας και του στερεού και οδηγούν στη χημική προσρόφηση της ουσίας. Κατά την επαφή της στερεάς ουσίας με το διάλυμα ο ιονισμός των ομάδων αυτών μπορεί να προκαλέσει μεταβολή σε ιδιότητες του συστήματος όπως το pH, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται θετικά ή αρνητικά το φαινόμενο της προσρόφησης (Σαμαράς, 1995).

2. Φυσικοχημικές ιδιότητες προσροφούμενης ουσίας

Η προσρόφηση σε στερεά από υδατικά διαλύματα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των ουσιών που πρόκειται να προσροφηθούν. Τα χαρακτηριστικά των μορίων επηρεάζουν με πολλούς τρόπους την προσρόφηση και συνήθως δε λειτουργούν ανεξάρτητα, αλλά το μέγεθος της προσρόφησης είναι αποτέλεσμα συνεργιστικών αλληλεπιδράσεων περισσότερων του ενός παραγόντων. Οι παράγοντες που καθορίζουν το ρόλο του χημικού χαρακτήρα στην προσρόφηση είναι η φύση των ενεργών ομάδων, η φύση των υποκαταστατών, η θέση των υποκαταστατών σε σχέση με τις ενεργές ομάδες και η παρουσία και έκταση της υγρασίας στο μόριο. Η φύση και η θέση των ενεργών ομάδων καθώς και η θέση και το μήκος των αλκυλικών τμημάτων του μορίου, προσδιορίζουν το λυοφοβικό ή λυοφιλικό χαρακτήρα των ενώσεων, γεγονός που δηλώνει το βαθμό συγγένειας των ουσιών με τα πολικά ή μη πολικά στερεά υποστρώματα. Η μορφή και το σχήμα των μορίων καθορίζουν τη δυνατότητα περιστροφής του μορίου στην επιφάνεια των σωματιδίων του στερεού κάτι που μπορεί να έχει επίδραση στο μηχανισμό και την ισχύ της προσρόφησης.

Η διαλυτότητα στο νερό φαίνεται να επηρεάζει το βαθμό προσρόφησης ορισμένων ομάδων ενώσεων. Υψηλή διαλυτότητα μιας ουσίας στο νερό αντιστοιχεί σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαλυμένης ουσίας και διαλύτη και έχει σαν αποτέλεσμα τη μειωμένη απόδοση της ρόφησης. Στις περιπτώσεις προσρόφησης οργανικών μορίων, η

αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας προκαλεί μείωση της διαλυτότητας, αύξηση του υδρόφοβου χαρακτήρα της ένωσης και συνεπώς οδηγεί σε αυξημένη προσρόφηση.

Το μέγεθος των μορίων και το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας επιδρούν στη ρόφηση ποικιλοτρόπως. Η προσρόφηση των μορίων μεγάλων διαστάσεων λαμβάνει χώρα σε μικρή έκταση, αφού για τη συγκράτησή τους απαιτείται μεγάλο τμήμα της επιφάνειας του στερεού. Επιπλέον, το μέγεθος των μορίων επηρεάζει και το ρυθμό μεταφοράς τους διαμέσου της πορώδους δομής του προσροφητικού μέσου. Είναι φανερό ότι η παρουσία διακλαδώσεων στην αλυσίδα μιας ένωσης καθώς επίσης και η εισαγωγή υποκαταστατών σε ορισμένες θέσεις, μεταβάλλουν το βαθμό προσρόφησής τους. Συγκεκριμένα για οργανικές ενώσεις που ανήκουν στην ίδια ομόλογη σειρά και είναι μη ηλεκτρολύτες, η προσρόφηση σε μη πολικά υποστρώματα αυξάνει με την αύξηση του μοριακού βάρους. Η προσρόφηση παρεμποδίζεται όταν δεν υπάρχει η κατάλληλη διαμόρφωση του μορίου (στερεοχημική παρεμπόδιση) και η συνολική ενέργεια των δυνάμεων Van der Waals αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους της ένωσης και ιδιαίτερα με την αύξηση του αριθμού των διπλών και τριπλών δεσμών.

Η συμπεριφορά των μορίων μιας ουσίας κατά την προσρόφησης της από υδατικά διαλύματα εξαρτάται, επίσης, από την πολικότητά τους. Μέτρο της πολικότητας είναι η διπολική ροπή και η διηλεκτρική σταθερά. Οι ιδιότητες αυτές επιδρούν με διάφορους τρόπους στο σχηματισμό δεσμών και καθορίζουν το είδος, την ισχύ και τη θέση των δεσμών αυτών κατά τη διαδικασία της προσρόφησης. Η πολικότητα μιας ένωσης επιδρά, επίσης στη διαλυτότητα της ένωσης και κατ' επέκταση στην προσρόφησης της. Η σχετική πολικότητα της διαλυμένης ουσίας, του διαλύτη και του προσροφητικού μέσου εμφανίζεται να έχει ρυθμιστικό ρόλο στο βαθμό της προσρόφησης. Γενικά, τα μόρια μιας πολικής ουσίας επιδεικνύουν προτίμηση προς τη φάση εκείνη που παρουσιάζει πολικά χαρακτηριστικά. Εάν, για παράδειγμα η προσροφούμενη ουσία είναι μη πολική και το προσροφητικό μέσο είναι λιγότερο πολικό από το διαλύτη, τότε η διαλυμένη ουσία παρουσιάζει μεγαλύτερη συνάφεια προς το προσροφητικό μέσο από ότι προς το διαλύτη (Δρίλλια, 2005; Σαμαράς, 1995).

3. *Ιδιότητες του διαλύματος*

Το pH, η θερμοκρασία και η παρουσία άλλων συστατικών που δρουν ανταγωνιστικά, είναι οι χαρακτηριστικές ιδιότητες ενός διαλύματος που επηρεάζουν την προσρόφηση μιας ουσίας. Η επίδραση που έχει στην προσροφητική ικανότητα η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου, έχει αποδοθεί στη μεταβολή των χαρακτηριστικών της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή, που λαμβάνει χώρα κατά τη μεταβολή του pH του διαλύματος. Αφού το pH καθορίζει το βαθμό ιονισμού, η έκταση στην οποία ο ιονισμός των μορίων ενός συστατικού (όξινου ή βασικού) επηρεάζει την προσρόφηση μιας ουσίας καθορίζει και την έκταση που η μεταβολές του pH επηρεάζουν την προσρόφηση της ουσίας. Μεταβολές του pH είναι δυνατό να επιφέρουν αλλαγές στη διαλυτότητα της διαλυμένης ουσίας, διαλυτοποίηση συστατικών του στερεού υποστρώματος καθώς και ιζηματοποίηση κάποιων διαλυμένων συστατικών. Επιπρόσθετα, τα ιόντα υδρογόνου και τα υδροξυλίου σε ένα διάλυμα είναι δυνατό να προσροφώνται σε ορισμένες θέσεις στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, έτσι ώστε να επηρεάζουν επιφανειακές ομάδες του στερεού και παράλληλα να δρουν ανταγωνιστικά στην προσρόφηση άλλων ιόντων. Επιπλέον, το pH του διαλύματος παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση αφού καθορίζει τη φόρτιση της επιφάνειας του στερεού. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου είναι δυνατό να προκαλεί εξουδετέρωση των αρνητικών φορτίων στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων με αποτέλεσμα μεγαλύτερο τμήμα της επιφάνειας να είναι διαθέσιμο για την προσρόφηση αδιάστατων μορίων.

Η θερμοκρασία ενός διαλύματος από το οποίο λαμβάνει χώρα η προσρόφηση μιας ουσίας, επηρεάζει την έκταση του φαινομένου. Η προσρόφηση μπορεί να είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη και επομένως ο βαθμός προσρόφησης αυξάνεται με ελάττωση ή αύξηση της θερμοκρασίας, αντίστοιχα. Γενικά, η φυσική προσρόφηση εξαρτάται από τη θερμοκρασία πολύ περισσότερο απ' ότι η χημική. Ένας άλλος τρόπος με τον οποίο μπορεί να επιδράσει έμμεσα η θερμοκρασία στην προσρόφηση είναι επηρεάζοντας τη διαλυτότητα και την τάση ατμών. Συνήθως, η αύξηση της θερμοκρασίας συνδέεται με την αύξηση της διαλυτότητας μιας ουσίας προκαλώντας μείωση του βαθμού προσρόφησης της. Επιπλέον, η θερμοκρασία επηρεάζει και το ρυθμό προσρόφησης μιας ουσίας αφού επιδρά στην κινητική ενέργεια των

μορίων της προσροφούμενης ουσίας και συνεπώς μεταβάλλει την ταχύτητα μεταφοράς των μορίων διαμέσου της πορώδους δομής του στερεού.

Η προσρόφηση μιας ουσίας από ένα διάλυμα επηρεάζεται, επίσης από την παρουσία άλλων συστατικών στο ίδιο διάλυμα. Όλες οι ουσίες ενός διαλύματος που μπορούν να προσροφηθούν, θα ανταγωνίζονται για ένα σταθερό αριθμό θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του στερεού. Η ανταγωνιστική δράση κατά την προσρόφηση διαφόρων ουσιών εξαρτάται από τη σχετική συγγένεια κάθε ουσίας με το στερεό προσροφητή και από τις συγκεντρώσεις τους στο διάλυμα. Η παρουσία συστατικών με μεγάλη συνάφεια προς το προσροφητικό μέσο είναι δυνατό να προκαλέσει απομάκρυνση των ήδη προσροφημένων μορίων μιας ουσίας με μικρότερη συγγένεια ως προς το στερεό υλικό (Δρίλλια, 2005; Σαμαράς, 1995).

1.6 Κινητική της προσρόφησης

1.6.1 Γενικά

Για την κατανόηση του φαινομένου της προσρόφησης εκτός από τη μελέτη της ισορροπίας είναι απαραίτητη και η μελέτη του ρυθμού προσέγγισης στην ισορροπία, οποίος ρυθμίζεται από τη ταχύτητα με την οποία τα μόρια της διαλυμένης ουσίας μεταφέρονται από την υγρή φάση στο εσωτερικό των σωματιδίων του στερεού. Η μεταφορά των μορίων επηρεάζεται από παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού και της προσροφούμενης ουσίας, τις διαστάσεις των πόρων και τις ρευστοδυναμικές συνθήκες.

Η προσρόφηση σε ένα στερεό επιτελείται σε τρία στάδια (Γιαννακόπουλος 2007; Μέλλιος 2007):

1. *Μακροσκοπική μεταφορά (εξωτερική διάχυση)*: κατά το στάδιο αυτό, η διαλυμένη ουσία μετακινείται εντός του διαλύτη προς τη διεπιφάνεια στερεού-υγρού μέσω του μηχανισμού διάχυσης, λόγω διαφοράς συγκέντρωσης από θέση σε θέση. Συγκεκριμένα, η κίνηση αυτή γίνεται από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης προς περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης, έως ότου τελικώς σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα οι συγκεντρώσεις εξισωθούν παντού. Ουσιαστικά, τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας διαχέονται από τη ρευστή φάση μέσω ενός οριακού στρώματος γύρω από κάθε προσροφητικό σωματίδιο, στην εξωτερική επιφάνεια του στερεού.
2. *Μικροσκοπική μεταφορά (εσωτερική διάχυση)*: η διαλυμένη ουσία μεταφέρεται στο εσωτερικό του σωματιδίου λόγω μετακίνησης των προσροφούμενων μορίων από τη σχετικά μικρή εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού στις επιφάνειες των πόρων μέσα σε κάθε σωματίδιο ή/και λόγω διάχυσης των προσροφούμενων μορίων μέσα από τους πόρους των στερεών κόκκων.
3. *Προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή*: τελικά επιτελείται η προσρόφηση της διαλυμένης ουσίας μέσα στους πόρους από το διάλυμα στη στερεή φάση. Λόγω δε της κατά πολύ μεγαλύτερης επιφάνειας των μικρότερων κόκκων, η προσρόφηση συμβαίνει ως επί το πλείστον σε επιφάνειες των μικρότερων πόρων. Αυτό το στάδιο είναι σχετικά γρήγορο συγκρινόμενο με τα δύο πρώτα βήματα, επομένως θεωρούμε συνήθως ότι έχουμε τοπική ισορροπία μεταξύ των δύο αυτών φάσεων.

1.6.2 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.

1.6.2.1 Εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren)

Θεωρώντας ότι η συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου παραμένει πρακτικά σταθερή μπορούμε να υποθέσουμε κινητική ψευδο-πρώτης τάξης και να εκφράσουμε το ρυθμό ρόφησης σύμφωνα με την εξίσωση Lagergren:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.1)$$

όπου k_1 (min^{-1}) η φαινόμενη σταθερά κινητικής πρώτης τάξης. Έπειτα από ολοκλήρωση της σχέσης για συνθήκες $t=0$ έως $t=t$ και $q_t=0$ έως $q_t=q_t$, λαμβάνουμε:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (1.2)$$

Η μη γραμμική και η γραμμική μορφή της εξίσωσης ψευδο-πρώτης τάξης εκφράζονται κατά σειρά ως εξής (Ho, 2004a; Khenifi et al., 2009; Lagergren and Sven, 1898):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{και} \quad \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.3)$$

1.6.2.2 Εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης

Το συγκεκριμένο μοντέλο προβλέπει τη συμπεριφορά καθόλη τη διάρκεια της προσρόφησης και εκφράζεται ως εξής:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.4)$$

όπου k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) η σταθερά κινητικής της δράσης. Η μη γραμμική και η γραμμική μορφή της εξίσωσης είναι κατά σειρά (Ho and Mckay, 1998; Ho and Mckay, 1999):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{και} \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.5)$$

1.6.2.3 Μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης (Intra-particle diffusion)

Ο μηχανισμός της προσρόφησης περιλαμβάνει τη μεταφορά της διαλυμένης ουσίας από την υδατική φάση στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου και τη διάχυση στο εσωτερικό των πόρων, η οποία συνήθως αποτελεί το αργό στάδιο της διεργασίας. Μια γενική εξίσωση που υποδηλώνει εξάρτηση από τη διάχυση είναι η εξής:

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} \quad (1.6)$$

όπου k_{int} ο συντελεστής της ταχύτητας διάχυσης ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$). Αν η γραφική παράσταση q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ είναι ευθεία, τότε η κινητική της προσρόφησης ελέγχεται από την

ενδο-σωματιδιακή διάχυση (Chang and Juang, 2004; Chen and Wu, 2004; Κωβαίος, 2007; Lorenc-Grabowska and Gryglewicz, 2005).

1.6.2.4 Εξίσωση Elovich

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε για περιπτώσεις χημειορρόφησης αερίων σε στερεά αλλά εφαρμόζεται επιτυχώς και σε προσροφήσεις υγρών ρύπων (Bulut et al., 2008b). Η μη γραμμική και η γραμμική μορφή της εξίσωσης εκφράζονται κατά σειρά ως εξής :

$$q_t = \ln(\alpha_E \beta_E t)^{\beta_E} \quad \text{και} \quad q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(a_E \beta_E) + \frac{1}{\beta_E} \ln t \quad (1.7)$$

1.6.2.5 Άλλα μοντέλα κινητικής

Παρουσιάζονται εν συντομία τα μοντέλα κινητικής που αναφέρονται στη βιβλιογραφική ανασκόπηση της προσρόφησης χρωμάτων σε μπεντονίτη (Κεφ. 4, παραγρ. 4.2). Οι παράμετροι των μοντέλων συγκεντρώνονται στον πίνακα της ονοματολογίας της παραγρ. 4.2.

- Εξίσωση DEE (Double exponential equation):

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{w} \exp(-K_{D_1} t) - \frac{D_2}{w} \exp(-K_{D_2} t) \quad (1.8)$$

Περιγράφει μηχανισμό δύο σταδίων και θεωρείται μοντέλο διάχυσης. Το K_{D_1} καλύπτει την εξωτερική και την εσωτερική διάχυση ενώ το K_{D_2} λαμβάνει υπόψη την ενδο-σωματιδιακή διάχυση. Οι συντελεστές εξωτερικής και εσωτερικής μεταφοράς μάζας k_e και k_i υπολογίζονται από τις εξισώσεις:

$$K_{D_1} = (k_e + k_i) S_e w \frac{C_o}{C_o - C_e} \quad (1.9)$$

$$K_{D_2} = k_i S_i w \frac{C_o}{C_o - C_e} \quad (1.10)$$

όπου S_e and S_i η εξωτερική και η εσωτερική επιφάνεια του προσροφητικού, αντίστοιχα. Η εξίσωση DEE μπορεί να περιγράψει την προσρόφηση που λαμβάνει χώρα σε δύο διαφορετικά σημεία προσρόφησης. Εάν $D_1 = D_2$ και $K_{D_1} = K_{D_2}$ η προσρόφηση γίνεται σε ένα σημείο προσρόφησης. Μια τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης (modified DEE) εκφράζεται ως εξής:

$$q_t = q_e - \frac{D_T}{w} \exp(-K_D t) \quad (1.11)$$

όπου οι συντελεστές K_D και D_T αναφέρονται στη συνολική προσροφητική διεργασία ($D_T = 2 D_1$ ή $2 D_2$). Θεωρώντας μία φαινόμενη ειδική επιφάνεια S_T , από τις Εξισώσεις (1.9) και (1.10) λαμβάνουμε:

$$K_{DT} = k_{DEE} S_T w \frac{C_o}{C_o - C_e} \quad (1.12)$$

Από την Εξ. (1.11) υπολογίζεται η σταθερά του ρυθμού της συνολικής διεργασίας:

$$r_T = \frac{dq_t}{dt} = \frac{D_T}{w} K_{DT} \exp(-K_{DT}t) \quad (1.13)$$

Κατά τη χρονική στιγμή $t = 0$, το r_{T0} δίνεται από την εξίσωση (Weng and Pan 2007):

$$r_{T0} = \frac{D_T}{w} K_{DT} \quad (1.14)$$

- Η εξίσωση του ρυθμού προσρόφησης Langmuir εκφράζεται ως εξής (Ma et al., 2004):

$$\log_{10}\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k_{LAR}t}{2.303} \quad (1.15)$$

- Οι Lin et al., (2004) χρησιμοποιούν την ακόλουθη εξίσωση που αναπτύχθηκε αρχικά από τους Bohart και Adams για προσρόφηση σε σταθερές κλίνες:

$$\ln\left(\frac{C_0 - C}{C}\right) = \ln\left[\exp\left(\frac{k_1 Q_e W}{F}\right) - 1\right] - k_1 C_0 t \quad (1.16)$$

όπου C και C_0 η συγκέντρωση εξόδου και εισόδου, αντίστοιχα, k_1 η σταθερά του ρυθμού, Q_e το ποσό της προσρόφησης ισορροπίας, F ο ρυθμός ροής και W το βάρος του προσροφητικού που χρησιμοποιήθηκε. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο εκθετικός όρος στο δεξί σκέλος είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από τη μονάδα, εξάγεται η γραμμική μορφή της Εξ. (1.16):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = -\left(\frac{k_1 Q_e W}{F}\right) + k_1 C_0 t \quad (1.17)$$

Εάν $k_{MT} = k_1 C_0$ και $\tau = \frac{Q_e W}{F}$, λαμβάνουμε το μοντέλο μεταφοράς μάζας (mass transfer model) που παρέχεται από την έκφραση:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = k_{MT} (t - \tau) \quad (1.18)$$

ή

$$t = \tau + \frac{1}{k_{MT}} \ln\left[\frac{C/C_0}{1 - (C/C_0)}\right] \quad (1.19)$$

Οι παράμετροι τ και k_{MT} υπολογίζονται με τη χρήση του διαγράμματος $\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right)$ vs t σύμφωνα με την Εξ. (1.18) (Lin et al., 2004).

- Σε περιπτώσεις κατά τις οποίες θεωρείται ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται σε περισσότερα από ένα στρώματα στην επιφάνεια του στερεού μέσου, η κινητική τείνει να υπακούσει την εξίσωση:

$$q_t = q_0 + q_{t,1}(1 - e^{-k_1(t-s)t}) + q_{t,2}(1 - e^{-k_2(t-s)t}) \quad (1.20)$$

όπου q_0 το ποσό προσρόφησης τη στιγμή $t = 0$ (συνήθως το q_0 ισούται με 0). Τα $k_{1(t-s)}$, $k_{2(t-s)}$ και $q_{t,1}$ and $q_{t,2}$ αναφέρονται σε διαφορετικά στάδια κινητικής. Η Εξ. (1.20) μετασχηματίζεται:

$$q_t = q_0 + q_{t,1} + q_{t,2} - q_{t,1}e^{-k_1(t-s)t} - q_{t,2}e^{-k_2(t-s)t} \quad (1.21)$$

Όταν η ισορροπία έχει αποκατασταθεί, για το ποσό προσρόφησης ισχύει $q_e = q_0 + q_{t,1} + q_{t,2}$, και προκύπτει η εξίσωση ρυθμού δύο-σταδίων (Two-step kinetic rate equation) (Li et al., 2009):

$$q_t = q_e - q_{t,1}e^{-k_1(t-s)t} + q_{t,2}e^{-k_2(t-s)t} \quad (1.22)$$

- Ο συντελεστής διάχυσης της οργανικής ένωσης στο μοντμοριλλονίτη, D , μπορεί να υπολογιστεί από την Εξ. (1.23), η οποία αφορά στο μηχανισμό ενδο-σωματιδιακής (ενδοστρωματικής) διάχυσης:

$$U = Q_t / Q_\infty = 1 - (6 / \pi^2) e^{-\pi^2 D t / r^2} \quad (1.23)$$

όπου Q_t και Q_∞ το ποσό διάχυσης σε χρόνο t και στην ισορροπία, αντίστοιχα και r η ακτίνα ισοδύναμης σφαίρας του μοντμοριλλονίτη. Η Εξ. (1.23) γράφεται στην ακόλουθη μορφή:

$$-\ln(1 - U) = -\ln(6 / \pi^2) + \pi^2 D t / r^2 \quad (1.24)$$

όπου $(1 - U)$ ο βαθμός κατιοντοανταλλαγής. Για χαμηλές τιμές του U , η Εξ. (1.24) γίνεται:

$$U = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1.25)$$

Η τιμή του D λαμβάνεται από το διάγραμμα U vs \sqrt{t} . Από το διάγραμμα $\ln \bar{D}$ vs $1/T$, που προκύπτει από την ακόλουθη εξίσωση υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας της διάχυσης, E_D :

$$\bar{D} = D_0 e^{-E_D / RT} \quad (1.26)$$

όπου, D_0 σταθερά (Gemeay et al., 2002).

- Οι Gemeay et al., (2002) εκφράζουν το νόμο του ρυθμού της προσρόφησης οργανικών ενώσεων σε $Na^+ - MMT$, με τη χρήση της εξίσωσης:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][Na^+ - MMT]^n \quad (1.27)$$

Θεωρώντας ότι $k_1 = k[Na^+ - MMT]^n$ η Εξ. (1.27) μετατρέπεται:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (1.28)$$

όπου k_1 η σταθερά ρυθμού ψευδο-πρώτης τάξης:

$$\ln k_1 = \ln k + n \ln[Na^+ - MMT] \quad (1.29)$$

Οι τιμές των k και n μπορούν να υπολογιστούν από το διάγραμμα $\ln k_1$ vs $\ln[Na^+ - MMT]$ (Gemeay et al., 2002).

- Η εξίσωση που εκφράζει το μοντέλο Urano and Tachikawa (U-T) έχει τη μορφή:

$$f\left(\frac{q_t}{q_e}\right) = -\log\left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right] = \frac{4\pi^2 D_i t}{2.3d^2} \quad (1.30)$$

όπου d η διάμετρος των σωματιδίων. Το D_i προσδιορίζεται από το διάγραμμα

$$\log\left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right] \text{ vs } t \text{ (Vinod and Anirudhan, 2003).}$$

1.7 Ισορροπία προσρόφησης

1.7.1 Γενικά

Σε ένα σύστημα στερεάς επιφάνειας-ρευστού, τα μόρια του τελευταίου προσκρούουν συνεχώς στην επιφάνεια, αλλά μόνο ένα μέρος αυτών προσροφάται σε αυτή. Τα μόρια με μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο εγκαταλείπουν διαρκώς την επιφάνεια εξαιτίας της κινητικής, της περιστροφικής και της δονητικής ενέργειας που περιέχουν. Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας αυξάνει μέχρι μια ορισμένη τιμή. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση κάποιων από τα ήδη προσροφημένα. Όταν μετά την πάροδο ορισμένου χρόνου ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια προσκρούουν στην επιφάνεια και συγκρατούνται πάνω σε αυτή εξισωθεί με το ρυθμό με τον οποίο τα μόρια εγκαταλείπουν την επιφάνεια, το σύστημα φτάνει σε ισορροπία. Η ισορροπία αυτή είναι μια δυναμική κατάσταση μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης. Μετά την επίτευξη της ισορροπίας δεν παρατηρείται αλλαγή στη συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα και τη στερεή επιφάνεια. Η κατανομή της ουσίας

ανάμεσα στο διάλυμα και το στερεό αποτελεί ένα μέτρο της ισορροπίας και είναι συνάρτηση της φύσης και των ιδιοτήτων του διαλύματος, της συγκέντρωσης και της φύσης άλλων συστατικών στο διάλυμα, της συγκέντρωσης της προσροφημένης ουσίας και της θερμοκρασίας του συστήματος (Γεωργαντάς, 2006; Δρίλλια, 2005; Σαμαράς, 1995).

1.7.2 Ισόθερμες ρόφησης

Στη μελέτη μιας διεργασίας προσρόφησης, η εύρεση μιας σχέσης που εκφράζει την ποσοτική κατανομή μιας ουσίας μεταξύ υδατικής και στερεάς φάσης είναι ιδιαίτερα σημαντική. Για να περιγραφούν οι καταστάσεις ισορροπίας σε ένα σύστημα προσρόφησης, ο συνηθέστερος τρόπος είναι η κατασκευή της ισόθερμης προσρόφησης, που ορίζεται ως η γραφική απεικόνιση της μεταβολής της ποσότητας της ουσίας η οποία προσροφάται ανά μονάδα μάζας ή επιφάνειας του προσροφητικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ουσίας στην παρακείμενη ομογενή φάση, με την οποία η πρώτη βρίσκεται σε ισορροπία για σταθερή θερμοκρασία. Η μορφή των ισόθερμων προσρόφησης για κάθε εξεταζόμενο σύστημα παρέχει ποιοτικές πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό ρόφησης, το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται, καθώς και το ποσοστό της επικάλυψης της επιφάνειας του στερεού από την προσροφούμενη ουσία (Βαγή, 2007; Κατσογιάννης, 2002; Σαμαράς, 1995).

Οι ισόθερμες προσρόφησης, περιγράφονται συνήθως με μαθηματικές σχέσεις που προκύπτουν από τη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας σε εμπειρικές ή θεωρητικές σχέσεις. Η σύνδεση με τον προσροφητή είναι δυνατό να αφορά σε μία ή και περισσότερες ουσίες. Μπορούμε, δηλαδή, να αναφερθούμε σε μονοσυστατική (monocomponent) και πολυσυστατική (multicomponent) προσρόφηση. Στη συνέχεια αναπτύσσονται συνοπτικά τα μοντέλα ισόθερμων που χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη, για την περιγραφή της ισορροπίας κατά την προσρόφηση οργανικών ρύπων από απλά και δυαδικά υδατικά διαλύματα στην επιφάνεια στερεών υλικών.

1.7.3 Μοντέλα ισόθερμων μονοσυστατικής προσρόφησης

1.7.3.1 Ισόθερμος Langmuir

Μια από τις απλούστερες αλλά και ευρύτερα χρησιμοποιούμενες εξισώσεις ισόθερμων είναι αυτή του Langmuir. Διατυπώθηκε αρχικά για την περιγραφή της προσρόφησης των αερίων από στερεά και βασίζεται στις εξής παραδοχές:

- Η προσρόφηση εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες ομογενείς επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων και μπορούν να κρατήσουν μόνο ένα μόριο ανά θέση. Το μέγιστο της προσρόφησης προκύπτει από τη μονοστοιβαδική κάλυψη.
- Η προσρόφηση είναι αναστρέψιμη.
- Η δέσμευση του μορίου μπορεί να είναι φυσική ή χημική αλλά οπωσδήποτε αρκετά ισχυρή ώστε να μην παρατηρείται πλευρική μετατόπιση των μορίων πάνω στην επιφάνεια (“εντοπισμένη” προσρόφηση).
- Όλες οι θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια είναι ενεργειακά και στερεοχημικά ανεξάρτητες από την ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Οι δυνάμεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων είναι αμελητέες σε σχέση με τις δυνάμεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων και της επιφάνειας, μην επιτρέποντας την ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων. Αυτό σημαίνει ότι τα ήδη προσροφημένα ποσά δεν επηρεάζουν το ρυθμό προσρόφησης ανά ενεργό κέντρο.

Η εξίσωση Langmuir για ένα σύστημα υγρού-στερεού έχει τη μορφή:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (1.31)$$

όπου K_L (1 mg^{-1}) σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης και q_m (mg g^{-1}) η συγκέντρωση της ουσίας στη στερεή φάση ανά μονάδα μάζας του στερεού, κατά τη συμπλήρωση ενός μονομοριακού στρώματος. Οι σταθερές K_L και q_m υπολογίζονται από την κλίση και την τεταγμένη επί τη αρχή αντίστοιχα, της γραφικής παράστασης της γραμμικής μορφής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{ή} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (1.32)$$

Στο μοντέλο Langmuir η μάζα της ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας του προσροφητή αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης στην υδατική φάση σε χαμηλή επιφανειακή κάλυψη και φτάνει ασυμπτωτικά σε μια συγκεκριμένη τιμή, που εκφράζει την ικανότητα ρόφησης όταν υπάρχει κορεσμός των θέσεων προσέγγισης. Οι παραδοχές στις οποίες στηρίζεται η εξίσωση του Langmuir σπάνια ισχύουν στα περισσότερα συστήματα προσρόφησης υγρού-στερεού. Η απόκλιση από τις παραδοχές περιορίζει την εφαρμογή των σταθερών K_L και q_m για τον υπολογισμό της τελικής επιφάνειας και της ενέργειας προσρόφησης. Ωστόσο οι αποκλίσεις αυτές δεν αναιρούν την αξία της εξίσωσης αφού τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ποιοτική σύγκριση μεταξύ διαφορετικών συστημάτων προσρόφησης ή μεταξύ διαφορετικών συνθηκών στο ίδιο σύστημα (Βαγή, 2007; Γεωργαντάς, 2006; Δρίλλια, 2005; Κωβαίος, 2007; Langmuir, 1918; Σαμαράς, 1995).

1.7.3.2 Ισόθερμος Freundlich

Μια βελτιωμένη μορφή του μοντέλου Langmuir προτάθηκε από τον Freundlich, ο οποίος θεώρησε ότι η ισόθερμος σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια αποτελούμενη από ετερογενή κέντρα. Στην περίπτωση αυτή, το ολικό ποσό που προσροφάται είναι ίσο με το άθροισμα των ισοθέρμων Langmuir, το καθένα με τη δική του θερμότητα προσρόφησης. Η εξίσωση Freundlich έχει την εξής μορφή:

$$q_e = k_F C_e^n \quad (1.33)$$

όπου οι παράμετροι k_F και n σχετίζονται με την ικανότητα και την ένταση της προσρόφησης αντίστοιχα. Η παραπάνω εμπειρική εξίσωση αποτελεί την πιο γνωστή μαθηματική έκφραση της προσρόφησης από υδατικά διαλύματα και λαμβάνει υπόψη την κατανομή της ενέργειας στις διάφορες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του στερεού. Χρησιμοποιείται συνήθως για την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας στη γραμμικοποιημένη λογαριθμική της μορφή:

$$\ln q_e = \ln k_F + n \ln C_e \quad (1.34)$$

Η γραφική παράσταση των πειραματικών δεδομένων σε ένα διάγραμμα $\ln q_e$ ως προς $\ln C_e$ είναι μια ευθεία γραμμή με κλίση n και τεταγμένη επί τη αρχή $\ln k_F$. Η ισόθερμος Freundlich, λόγω της ευελιξίας που επιδεικνύει, έχει την ικανότητα να περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα για ένα σημαντικό εύρος συγκεντρώσεων και βρίσκει εφαρμογή σε στερεά με ιδιότητες ετερογενούς επιφάνειας. Όταν ο συντελεστής k_F λαμβάνει μικρές τιμές, η συγκέντρωση της ουσίας στη στερεά φάση διατηρείται σταθερή ανεξάρτητα από τις μεταβολές στη συγκέντρωση C_e . Στην περίπτωση αυτή αναπτύσσονται

ισχυρές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μόρια της ουσίας και τη στερεή επιφάνεια και η διεργασία είναι μη αντιστρεπτή. Αντίθετα, για υψηλές τιμές του k_F , η συγκέντρωση στη στερεή φάση μεταβάλλεται σημαντικά ακόμα και για μικρές μεταβολές του C_e . Η παράμετρος n αποτελεί ένδειξη της απόκλισης της προσρόφησης από τη γραμμικότητα. Εάν η τιμή του n είναι μικρότερη, ίση ή μεγαλύτερη της μονάδας η προσρόφηση χαρακτηρίζεται ως ευνοϊκή, γραμμική ή μη ευνοϊκή αντίστοιχα (Özcan et al., 2005). Από το μοντέλο Freundlich δεν προβλέπεται μια μέγιστη τιμή στην προσροφητική ικανότητα του στερεού αφού από την εξίσωση προκύπτει ότι η συγκέντρωση στη στερεά φάση q_e αυξάνεται συνεχώς με αύξηση της συγκέντρωσης C_e (Γεωργαντάς, 2006; Freundlich, 1906; Ρηγανάκος, 1991; Σαμαράς, 1995).

1.7.3.3 Ισόθερμος Temkin

Η εξίσωση Temkin χρησιμοποιείται για να προσομοιώσει αποτελέσματα προσρόφησης σε ανομοιογενείς επιφάνειες. Εξάγεται με την παραδοχή ότι η ελάττωση της διαφορικής θερμότητας προσρόφησης με το βαθμό επικάλυψης είναι πολύ πιο πιθανό να ακολουθεί γραμμική παρά λογαριθμική εξάρτηση:

$$Q = Q_o(1 - aq_e) \quad (1.35)$$

όπου Q_o η διαφορική θερμότητα προσρόφησης για μηδενική κάλυψη ($q = 0$) και a μία σταθερά. Με εφαρμογή της ισόθερμης του Langmuir σε αυτή την κατανομή των ενεργειών και για μέση περιοχή κάλυψης μεταξύ $q = 0$ και $q = 1$ οδηγούμαστε στη σχέση:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e) \quad \text{ή} \quad q_e = \frac{RT}{b} \ln k_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (1.36)$$

όπου T η απόλυτη θερμοκρασία (K), R η σταθερά των αερίων, k_T ($l \text{ mg}^{-1}$) μια σταθερά ισορροπίας η οποία αντιστοιχεί στην μέγιστη ενέργεια δέσμευσης και b (kJ mol^{-1}) η σταθερά Temkin που σχετίζεται με τη θερμότητα προσρόφησης σύμφωνα με τη σχέση $b = aQ_o$. Η ίδια μαθηματική έκφραση λαμβάνεται αν η ελάττωση της θερμότητας προσρόφησης οφείλεται σε απωστικές δυνάμεις σε ομοιόμορφη επιφάνεια ή σε επιφανειακή ετερογένεια (Βασιλάκος, 1996; Bulut et al., 2008b; Khenifi et al., 2007; Μπακογιαννάκης, 1990).

1.7.3.4 Ισόθερμος Redlich-Peterson (R-P)

Η ισόθερμος R-P συνδυάζει τα χαρακτηριστικά των μοντέλων Langmuir και Freundlich και έχει τη μορφή (Hu et al., 2007):

$$q_e = \frac{K_{1(R-P)} C_e}{1 + K_{2(R-P)} C_e^p} \quad (1.37)$$

1.7.3.5 Μοντέλο Toth (Mouzdahir et al., 2010):

$$q_e = \frac{q_T k_T C_e}{[1 + (k_T C_e)^{m_T}]^{1/m_T}} \quad (1.38)$$

1.7.3.6 Άλλες ισόθερμες

Παρουσιάζονται εν συντομία τα μοντέλα ισοθέμων που αναφέρονται στη βιβλιογραφική ανασκόπηση της προσρόφησης χρωμάτων σε μεντονίτη (Κεφ. 4, παραγρ. 4.2). Οι παράμετροι των μοντέλων συγκεντρώνονται στον πίνακα της ονοματολογίας της παραγρ. 4.2.

- Εξίσωση Dubinin–Radushkevich (D-R):

$$q_e = q_{m(D-R)} e^{-\beta \varepsilon^2} \quad \text{ή} \quad \ln q_e = \ln q_{m(D-R)} - \beta \varepsilon^2 \quad (1.39)$$

Η τιμή της μέσης ελεύθερης ενέργειας προσρόφησης ανά μόριο προσροφούμενης ουσίας, $E = 1/\sqrt{2\beta}$, χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του μηχανισμού της διεργασίας. Εάν $E < 8$ kJ/mol, πρόκειται για φυσική ρόφηση, ενώ στις περιπτώσεις κατά τις οποίες το E είναι μεταξύ 8–16 kJ/mol κυριαρχεί η ιοντοανταλλαγή. Όταν $E > 16$ kJ/mol επικρατεί ο μηχανισμός της διάχυσης (Bulut et al. 2008b; Ceyhan and Baybaş, 2001)

- Εξίσωση Langmuir-Freundlich (L-F) (Shiau and Pan, 2005):

$$C_e^n q_e = \left(\frac{1}{K_{LF} q_{m(LF)}} \right) + \left(\frac{1}{q_{m(LF)}} \right) C_e^n \quad (1.40)$$

- Εξίσωση Harkins–Jura (H-J) για πολύ-στρωματική προσρόφηση σε μέσο που χαρακτηρίζεται από ετερογενή κατανομή πόρων (Hajjaji and El Arfaoui, 2009):

$$q_e = \left(\frac{B'}{A_{H-J}} - \frac{1}{A_{H-J}} \log C_e \right)^{-1/2} \quad \text{ή} \quad \frac{1}{q_e^2} = \frac{B'}{A_{H-J}} - \frac{1}{A_{H-J}} \log C_e \quad (1.41)$$

- Η ισόθερμος προσρόφησης που πραγματοποιείται σε πολλαπλά στρώματα (Multilayer adsorption) μπορεί να εκφραστεί από την εξίσωση (Weng and Pan, 2007):

$$q = \frac{q_m K_1 C_e}{(1 - K_2 C_e)[1 + (K_1 - K_2) C_e]} \quad (1.42)$$

Εάν το K_2 στη συνολική προσροφητική διεργασία είναι αμελητέο, η εξίσωση μετατρέπεται στην εξίσωση του μοντέλου Langmuir.

- Το μοντέλο Elovich είναι κινητικής φύσεως μπορεί να εφαρμοστεί σε περιπτώσεις χημειορρόφησης πολλαπλών στρωμάτων (Bouberka et al., 2009):

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_E q_{\max(E)}) - \frac{1}{q_{\max(E)}} q_e \quad (1.43)$$

- Η ισόθερμος B.E.T. για προσρόφηση στην υγρή φάση δίνεται ως (Ma et al. 2004):

$$\frac{C_r}{C_a(C_0 - C_r)} = \frac{b-1}{ab} \frac{C_r}{C_0} + \frac{1}{ab} \quad (1.44)$$

1.7.4 Μοντέλα ισοθέρμων πολυσυστατικής προσρόφησης

Το φαινόμενο της ανταγωνιστικής προσρόφησης είναι ένα θέμα πρωταρχικής σημασίας καθώς οι περισσότερες ουσίες προς απομάκρυνση βρίσκονται σε μίγματα. Εξαρτάται από τη φύση των αλληλεπιδράσεων των μορίων τόσο στην υδατική φάση όσο και στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Η έκταση του ανταγωνισμού για τις ενεργές θέσεις καθορίζεται από παράγοντες όπως η συγκέντρωσή, τα σχετικά μεγέθη και η ισχύς του δεσμού προσρόφησης των ανταγωνιζόμενων μορίων, το είδος και οι ιδιότητές του προσροφητικού μέσου

1.7.4.1 Μη-τροποποιημένη ανταγωνιστική ισόθερμος Langmuir (Non-modified competitive Langmuir model)

Γράφοντας τη βασική εξίσωση του μοντέλου Langmuir για το συστατικό i , σε ένα σύστημα N συστατικών όπου λαμβάνει χώρα ανταγωνιστική προσρόφηση, λαμβάνουμε:

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} k_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N k_{L,j} C_{e,j}} \quad (1.45)$$

όπου τα $q_{m,i}$ και $k_{L,i}$ εκτιμώνται εφαρμόζοντας το μοντέλο Langmuir στη ρόφηση κάθε συστατικού ξεχωριστά, από απλά διαλύματα (Bellot and Condoret, 1993; Sağ et al., 1998; Srivastava et al., 2006).

1.7.4.2 Τροποποιημένη ισόθερμος Langmuir (Modified Langmuir isotherm model)

Η τροποποιημένη ισόθερμος Langmuir εκφράζεται ως:

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} k_{L,i} (C_{e,i} / n_i)}{1 + \sum_{j=1}^N k_{L,j} (C_{e,j} / n_j)} \quad (1.46)$$

όπου τα $q_{m,i}$ και $k_{L,i}$ υπολογίζονται από την εφαρμογή της εξίσωσης Langmuir για μονοσυστατική προσρόφηση. Ο συντελεστής αλληλεπίδρασης n_j είναι χαρακτηριστικός για κάθε συστατικό του διαλύματος και προκύπτει από τη βέλτιστη προσαρμογή της εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της ταυτόχρονης προσρόφησης (Bellot and Condoret, 1993; Sağ et al., 1998; Srivastava et al., 2006).

1.7.4.3 Ανταγωνιστική ισόθερμος Langmuir (Extended Langmuir isotherm)

Η ισόθερμος αυτού του τύπου προτείνεται για περιπτώσεις προσρόφησης, κατά τις οποίες τα μόρια ανταγωνίζονται για όμοιες, από ενεργειακής απόψεως, θέσεις δέσμευσης σε ομογενείς επιφάνειες και είναι της μορφής:

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max} k_i C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N k_j C_{e,j}} \quad (1.47)$$

Οι τιμές των q_{\max} και K_f προκύπτουν από τη βέλτιστη προσαρμογή της εξίσωσης στα δεδομένα ισορροπίας της ταυτόχρονης προσρόφησης στο πολυσυστατικό σύστημα (Atun et al., 2009; Fritz and Schluender, 1974).

1.7.4.4 Ανταγωνιστική ισόθερμος Freundlich (Extended Freundlich isotherm)

Η εμπειρική μορφή της ανταγωνιστικής εξίσωσης Freundlich για δυαδικά μίγματα δίνεται ως:

$$q_{e,1} = \frac{k_{F,1} C_{e,1}^{n_1 + x_1}}{C_{e,1}^{x_1} + y_1 C_{e,2}^{z_1}} \quad (1.48)$$

$$q_{e,2} = \frac{k_{F,2} C_{e,2}^{n_2 + x_2}}{C_{e,2}^{x_2} + y_2 C_{e,1}^{z_2}} \quad (1.49)$$

όπου τα $k_{F,1}$, $k_{F,2}$, n_1 και n_2 υπολογίζονται εφαρμόζοντας το μοντέλο Freundlich στη ρόφηση κάθε συστατικού ξεχωριστά από απλά διαλύματα και οι υπόλοιπες έξι παράμετροι (x_1 , y_1 , z_1 και x_2 , y_2 , z_2) αποτελούν τις σταθερές της ανταγωνιστικής εξίσωσης Freundlich για τα δύο συστατικά του διαλύματος (Bellot and Condoret, 1993; Fritz and Schluender, 1974).

1.7.4.5 Εξίσωση Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch (SRS)

Το μοντέλο SRS για ανταγωνιστική προσρόφηση, προϋποθέτει ότι η προσρόφηση κάθε συστατικού ξεχωριστά εκφράζεται από την ισόθερμο Freundlich και περιγράφεται, γενικά για το συστατικό i σε ένα σύστημα N συστατικών από την εξίσωση:

$$q_{e,i} = k_{F,i} C_{e,i} \left(\sum_{j=1}^N \alpha_{ij} C_{e,j} \right)^{n_i - 1} \quad (1.50)$$

όπου $k_{F,i}$, n_i οι σταθερές της εξίσωσης Freundlich για μονοσυστατική προσρόφηση, και α_{ij} ο συντελεστής ανταγωνισμού του συστατικού i παρουσία του συστατικού j , ο οποίος προσδιορίζεται από τα πειραματικά δεδομένα της ρόφησης από το δυαδικό διάλυμα (Sheindorf et al., 1981; Sheindorf et al., 1982; Remenárová et al., 2009).

1.7.4.6 Άλλες ισόθερμες

Παρουσιάζονται εν συντομία τα μοντέλα ισοθέρμων πολυσυστατικής προσρόφησης που αναφέρονται στη βιβλιογραφική ανασκόπηση της προσρόφησης χρωμάτων σε μεντονίτη (Κεφ. 4, παραγρ. 4.2). Οι παράμετροι των μοντέλων συγκεντρώνονται στον πίνακα της ονοματολογίας της παραγρ. 4.2.

- Η θεωρία IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory) είναι περιγραφικής φύσεως και απαιτεί πειραματικά δεδομένα ισορροπίας στη φάση του διαλύματος για να προβλέψει τις ροφημένες ποσότητες στη στερεά φάση. Η θερμοδυναμική ισοδυναμία της κατανεμημένης πίεσης (spreading pressure) σε ένα σύστημα N συστατικών οδηγεί στη σχέση:

$$\int_0^{q_1^*} \frac{d \log C_1}{d \log q_1} dq_1 = \int_0^{q_2^*} \frac{d \log C_2}{d \log q_2} dq_2 = \dots = \int_0^{q_N^*} \frac{d \log C_N}{d \log q_N} dq_N \quad (1.51)$$

Άλλες εξισώσεις που σχετίζονται με τους υπολογισμούς στην IAST είναι:

$$C_{m,i} = z_{i(IAST)} C_i^*, \quad \sum_{i=1}^N z_{i(IAST)} = 1, \quad q_i^* = f(C_i^*), \quad (1.52)$$

$$\frac{1}{q_{T(IAST)}} = \sum_{i=1}^N \frac{z_{i(IAST)}}{q_i^*}, \quad q_{m,i} = z_{i(IAST)} q_{T(IAST)} = \frac{V(C_{m,i}^0 - C_{m,1})}{W}$$

Τα $z_{i(IAST)}$, C_i^* και q_i^* αναφέρονται στην απλή προσρόφηση του συστατικού i από διάλυμα, στην ίδια θερμοκρασία και πίεση που λαμβάνει χώρα και η πολυσυστατική ρόφηση. Η συνάρτηση f στην έκφραση $q_i^* = f(C_i^*)$ υποδηλώνει το μονοσυστατικό μοντέλο ρόφησης για το συστατικό i . Με την ταυτόχρονη επίλυση των παραπάνω εξισώσεων καθίσταται δυνατή η πρόβλεψη της ισορροπίας, $q_{m,i}$ vs $C_{m,1}$, στο πολυσυστατικό σύστημα (Bae et al., 2000).

- Η γραμμική μορφή μιας διευρυμένης έκφρασης της ισόθερμης Langmuir (Expanded Langmuir (EX-L)) που αναφέρεται σε δυαδικά προσροφητικά συστήματα εκφράζεται ως:

$$\frac{C_{e,1}}{q_{e,1}} = \frac{1}{k_{L,1} Q_{\max,1}} + \frac{C_{e,1}}{Q_{\max,1}} + \frac{q_{e,2} C_{e,1}}{q_{e,1} Q_{\max,2}} \quad (1.53)$$

Αν η προσρόφηση υπακούει την ισόθερμη Langmuir υπάρχει γραμμική σχέση του $C_{e,1}/q_{e,1}$ με τα $C_{e,1}$ και $(q_{e,2} C_{e,1})/(q_{e,1} Q_{\max,2})$ και δίνεται η δυνατότητα υπολογισμού των παραμέτρων της εξίσωσης. Παρομοίως σε προσροφητικά συστήματα τριών συστατικών η εξίσωση λαμβάνει τη μορφή (Shen et al., 2009):

$$\frac{C_{e,1}}{q_{e,1}} = \frac{1}{k_{L,1} Q_{\max,1}} + \frac{C_{e,1}}{Q_{\max,1}} + \frac{q_{e,2} C_{e,1}}{q_{e,1} Q_{\max,2}} + \frac{q_{e,3} C_{e,1}}{q_{e,1} Q_{\max,3}} \quad (1.54)$$

1.8 Θερμοδυναμική της προσρόφησης

1.8.1 Γενικά

Για την εφαρμογή των αρχών της θερμοδυναμικής σε ένα σύστημα ρόφησης, σημαντικό θεωρείται το γεγονός ότι η ροφημένη ουσία πάνω στη στερεή επιφάνεια αποτελεί μια ξεχωριστή φάση του συστήματος. Ο συνδυασμός της ροφημένης ουσίας και του ροφητή είναι δυνατό να θεωρηθεί ως ένα υποσύστημα και η ισορροπία ρόφησης μπορεί να θεωρηθεί ως ισορροπία φάσεων αυτού του υποσυστήματος και της ελεύθερης προσροφούμενης ουσίας. Με άλλα λόγια, προσρόφηση μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι η κατανομή ενός χημικού είδους μεταξύ μιας φάσης και μιας διεπιφάνειας η οποία δημιουργείται στα όρια που η φάση διαχωρίζεται από μια άλλη. Η θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης αποσκοπεί στην εύρεση των μεταβολών της πρότυπης ενθαλπίας ΔH^o , της πρότυπης ενέργειας Gibbs ΔG^o και της πρότυπης εντροπίας ΔS^o , κατά τη ρόφηση μιας ουσίας. Ο υπολογισμός των

θερμοδυναμικών παραμέτρων είναι χρήσιμος για τη διευκρίνιση του μηχανισμού της ρόφησης. Παρέχει ποσοτικά στοιχεία για το φαινόμενο και πληροφορίες για τις μεταβολές του προσροφητή κατά τη διάρκεια της πορείας της προσρόφησης (Βογιατζής, 2009; Μπακογιαννάκης, 1990).

1.8.2 Μεταβολή της ενθαλπίας

Η ενέργεια της ρόφησης μπορεί να χαρακτηριστεί από την πρότυπη ενθαλπία ρόφησης ΔH° (kJ mol⁻¹), η οποία αποτελεί το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη διάρκεια της προσρόφησης και σχετίζεται άμεσα με την ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας με τα κέντρα προσρόφησης του στερεού. Παρέχει πληροφορίες για το εξώθερμο ή το ενδόθερμο της αλληλεπίδρασης (Ρηγανάκος, 1991). Θετικές τιμές της ενθαλπίας ρόφησης δηλώνουν απορρόφηση θερμότητας από το σύστημα ενώ αρνητικές τιμές δηλώνουν έκλυση θερμότητας στο περιβάλλον. Ένας τρόπος για το προσδιορισμό της ΔH° είναι η εύρεση της εξάρτησης από τη θερμοκρασία του συντελεστή κατανομής K_d , χρησιμοποιώντας την εξίσωση Van't Hoff:

$$\frac{\partial \ln K_d}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1.55)$$

όπου R (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) η παγκόσμια σταθερά του νόμου των αερίων και $K_d = \frac{q_e}{C_e}$ ο συντελεστής κατανομής της ουσίας μεταξύ των φάσεων του στερεού και του υγρού. Ολοκληρώνοντας τη Εξ. (1.55) προκύπτει:

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + c \quad (1.56)$$

Το ΔH° υπολογίζεται από τη κλίση της ευθείας που προκύπτει από τη γραφική παράσταση του $\ln K_d$ έναντι του $1/T$ και είναι ανεξάρτητο των μονάδων του K_d .

1.8.3 Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

Η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης είναι ένα ποσοτικό μέτρο της αλληλεπίδρασης προσροφητή και προσροφούμενης ουσίας και ως εκ τούτου αποτελεί τη βασική θερμοδυναμική παράμετρο στην εκτίμηση της τάσεως της αλληλεπίδρασης αυτής. Αποτελεί κριτήριο για το αν η ρόφηση είναι αυθόρμητη ή μη αυθόρμητη διεργασία. Αρνητικές τιμές της ΔG° δηλώνουν αυθόρμητη ρόφηση. Όσο αρνητικότερες είναι οι τιμές της τόσο ισχυρότερη είναι η τάση προσρόφησης. Αντίστροφα, θετικές τιμές της ΔG° είναι ενδεικτικές μη αυθόρμητης διεργασίας. Όταν το σύστημα είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία ισχύει $\Delta G^\circ = 0$. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG° (kJ mol⁻¹) σε οποιαδήποτε θερμοκρασία υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (1.57)$$

Η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης σε σχέση με την ενθαλπία και την εντροπία προσρόφησης δίνεται από την εξίσωση Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (1.58)$$

Η σχέση αυτή δείχνει ότι η ενθαλπία και η εντροπία εξαρτώνται από τις αλλαγές της ελεύθερης ενέργειας στο σύστημα (Ρηγγανάκος, 1991).

1.8.4 Μεταβολή της εντροπίας

Ο όρος εντροπία προσρόφησης ΔS° περιγράφει τις μεταβολές στην τάξη ή την αταξία σε ένα σύστημα κατά την πορεία της προσρόφησης. Μεταβολές στις συνθήκες του συστήματος προκαλούν αλλαγές στη δομή του προσροφητικού μέσου με αποτέλεσμα την αύξηση ή την ελάττωση της εντροπίας. Αρνητικές τιμές της εντροπίας προσρόφησης σχετίζονται με την ελάττωση της αταξίας του συστήματος, ενώ θετικές τιμές της ΔS° δηλώνουν αύξηση της αταξίας του συστήματος. Η μεταβολή της πρότυπης εντροπίας της ρόφησης ΔS° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) σε κάθε θερμοκρασία υπολογίζεται από τις τιμές των ΔH° και ΔG° με τη χρήση της εξίσωσης Gibbs-Helmholtz (Bulut et al., 2008b; Κωβαίος, 2007; Özcan et al., 2005; Salman et al., 2007; Seki and Yurdakoc, 2006; Tahir and Rauf, 2003; Zhao et al., 2008).

2. ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ

2.1 Φυλλόμορφοι άργιλοι

2.1.1 Γενικά

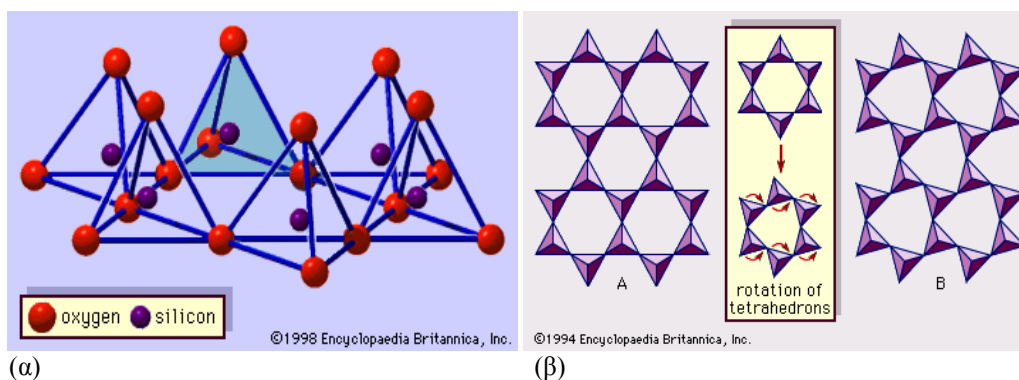
Φυλλόμορφοι άργιλοι (clays) θεωρούνται τα κρυσταλλικά ορυκτά που περιέχουν ως κύρια συστατικά το αργίλιο και το πυρίτιο. Σε μερικά από τα σώματα αυτά, το αργίλιο υποκαθίσταται ολικά ή εν μέρει από μαγνήσιο ή σίδηρο και μερικά περιέχουν αλκάλια ή αλκαλικές γαίες ανάμεσα στα φύλλα τους. Αποτελούν συστατικά 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 (Καραμάνης, 1997; Σκαρίμπας, 1992).

2.1.2 Δομή φυλλόμορφων αργίλων

Η δομική μονάδα των υλικών αυτών αποτελείται κυρίως από φύλλα τετραέδρων $\text{Si}(\text{O}, \text{OH})_4$ και οκταέδρων ενός μετάλλου $\text{M}(\text{O}, \text{OH})_6$, όπου $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} ή $\text{Fe}^{2+,3+}$. Σε όλα αυτά τα ορυκτά, εκτός των παλυγορσκήτων και των μελών της ομάδας των σερπεντινών, οι κορυφές των τετραέδρων έχουν την ίδια διεύθυνση ενώ οι βάσεις αυτών είναι ομοεπίπεδες (Σκαρίμπας, 1992).

2.1.2.1 Τετραεδρικό φύλλο

Κύρια δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το τετραεδρικό φύλλο οξειδίου του πυριτίου (SiO_4) (Σχήμα 2.1(α)). Το ιόν του πυριτίου (ακτίνα 0,24 Å) βρίσκεται εγκλωβισμένο μεταξύ των τεσσάρων οξυγόνων (ακτίνα 1.4 Å) του τετραέδρου. Κάθε τετράεδρο μοιράζεται τα τρία οξυγόνα του με τα γειτονικά του τετράεδρα με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός δισδιάστατου φύλλου εξαγωνικών δακτυλίων με εσωτερική ακτίνα περίπου 1.4 Å (Σχήμα 2.1(β)). Το τέταρτο ασύνδετο οξυγόνο ή OH είναι κάθετο στο επίπεδο που δημιουργούν τα οξυγόνα της βάσης και μπορεί να συνδέεται ή όχι με το οκταεδρικό φύλλο.

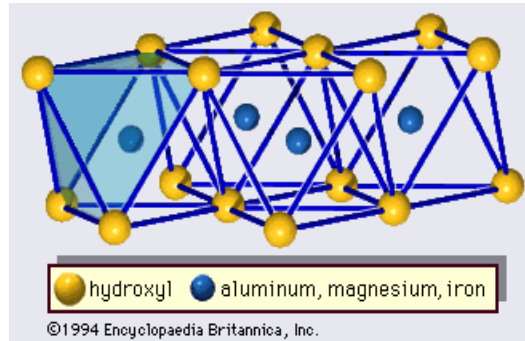


Σχήμα 2.1 (α) Φύλλο τετραέδρων πυριτίου και (β) μορφή του φύλλου εξαγωνικών δακτυλίων τετραέδρων πυριτίου: (Α) σε ιδανικό σχηματισμό και (Β) μετά από περιστροφή των τετραέδρων [5].

2.1.2.2 Οκταεδρικό φύλλο

Η δεύτερη σημαντική δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το οκταεδρικό φύλλο (Σχήμα 2.2). Αποτελείται κυρίως από οκτάεδρα Al^{3+} , Mg^{2+} ή $\text{Fe}^{2+,3+}$. Τα μέταλλα αυτά βρίσκονται στο κέντρο του οκταέδρου και συνδέονται με έξι άτομα O^{2-} ή OH^- που βρίσκονται στις κορυφές. Κάθε οκτάεδρο μοιράζεται τέσσερα οξυγόνα με τα γειτονικά του, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός οκταεδρικού φύλλου. Τα υπόλοιπα δύο είναι

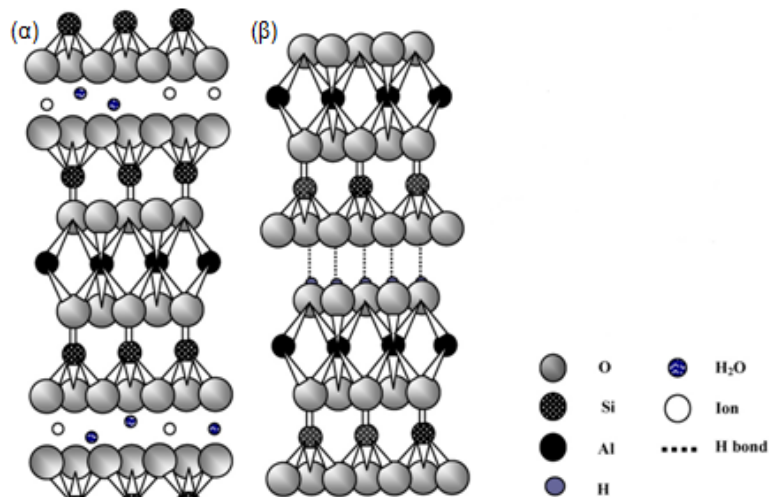
ασύνδετα και βρίσκονται πάνω και κάτω από το φύλλο αντίστοιχα, με αποτέλεσμα να προσδίδουν σε κάθε οκτάεδρο αρνητικό φορτίο ίσο με δύο. Εάν το μεταλλοκατιόν είναι δισθενές, όπως το Mg^{2+} , τότε όλες οι οπές των οκταέδρων είναι κατειλημμένες από αυτό. Στην περίπτωση αυτή δημιουργείται το ονομαζόμενο τριοκταεδρικό επίπεδο, επειδή και οι τρεις κατιοντικές θέσεις σε μισή μοναδιαία κυψελίδα πρέπει να καλυφθούν ώστε να εξουδετερωθεί το αρνητικό φορτίο. Στην περίπτωση κάλυψης των οκταεδρικών θέσεων από τρισθενή κατιόντα μετάλλων (π.χ. Al^{3+}), καταλαμβάνονται μόνο τα 2/3 των κατιοντικών θέσεων και το φύλλο ονομάζεται διοκταεδρικό (Γιαννακάς, 2009; Λοισίου-Περράκη, 1987).



Σχήμα 2.2 Φύλλο οκταέδρων Al^{3+} , Mg^{2+} ή $Fe^{2+,3+}$ [5].

2.1.3 Σχηματισμός των φυλλόμορφων αργίλων

Η τελική μορφή των φυλλόμορφων αργίλων είναι το αποτέλεσμα της συμπύκνωσης των τετραεδρικών πυριτικών φύλλων με τα οκταεδρικά αργιλικά φύλλα. Η συμπύκνωση αυτή πραγματοποιείται μέσω ασύνδετων οξυγόνων των φύλλων. Στην απλή περίπτωση σχηματισμού ενιαίας δομής, από ένα φύλλο τετράεδρων πυριτίου και ένα φύλλο οκταέδρων αργιλίου, δημιουργείται η δομή του επονομαζόμενου 1:1 αργίλου (Σχήμα 2.3(β)). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ορυκτά της ομάδας των καντιτών (καολίνη, δισκίτης, νακρίτης και αλλουσίτης). Είναι επίσης δυνατή η σύνδεση δύο τετραεδρικών φύλλων με ένα οκταεδρικό, οπότε δημιουργείται μια τριπλή στιβάδα (δομή 2:1) με το οκταεδρικό στρώμα στο κέντρο (Σχήμα 2.3(α)).



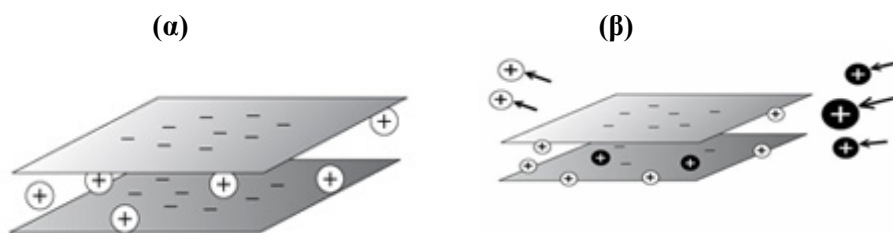
Σχήμα 2.3 Φυλλόμορφοι άργιλοι μοριακής δομής (α) 2:1 και (β) 1:1 (Vimonses et al., 2009a).

Στην περίπτωση της δομής 2:1 ένα πολύ σημαντικό μέγεθος είναι η απόσταση μεταξύ των αργιλοπυριτικών φύλλων (d-space, d_{001}), η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε υλικό και μπορεί να μετρηθεί με περίθλαση των ακτίνων X. Εδώ ανήκουν τα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών και των μαρμαρυγιών, καθώς και οι βερμικουλίτες. Τέλος έχει παρατηρηθεί ότι οι

άργιλοι που κρυσταλλώνουν σε περιβάλλον με περίσσεια αργιλίου έχουν ένα επιπλέον φύλλο από οκτάεδρα αργιλίου, ανάμεσα από τα 2:1 φύλλα. Η δομή αυτή σχηματίζεται από την κανονικά επαναλαμβανόμενη εναλλαγή ενός πακέτου, που αποτελείται από δύο στρώσεις τετραέδρων που περικλείουν μια στρώση οκταέδρων, όπως στην περίπτωση της δομής του τύπου 2:1 και μιας στρώσης οκταέδρων. Η κατηγορία αυτή των ορυκτών χαρακτηρίζεται δομής 2:1:1 ή 2:2 και κύρια μέλη της είναι οι χλωρίτες (Γιαννακάς, 2009; Δήμος, 2009; Λοισίου-Περράκη, 1987) .

2.1.4 Ισόμορφη υποκατάσταση

Τα κατιόντα των τετραέδρων ή των οκταέδρων είναι δυνατό να υποκατασταθούν από κατιόντα μικρότερου φορτίου, τα οποία όμως θα πρέπει να έχουν το κατάλληλο μέγεθος ώστε να μπορούν να προσαρμοσθούν στη δομή του αργίλου. Το φαινόμενο αυτό που καλείται ισόμορφη υποκατάσταση είναι υπεύθυνο για μερικές πολύ σημαντικές ιδιότητες των αργίλων. Έτσι η ισόμορφη υποκατάσταση του Si^{4+} από Al^{3+} στα τετράεδρα ή του Al^{3+} από Mg^{2+} , $Fe^{2+,3+}$, Li στα οκτάεδρα έχει σα συνέπεια την αρνητική φόρτιση των αντιστοίχων φύλλων. Το φορτίο αυτό συνήθως εξουδετερώνεται είτε με δέσμευση διαφόρων κατιόντων (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} κλπ.) όπως συμβαίνει στα ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών, είτε με προσρόφιση κατιόντων σε ανταλλάξιμη μορφή στο χώρο ανάμεσα στα αργιλοπυριτικά φύλλα, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη και βερμικουλίτη (Σκαρίμπας, 1992) (Σχήμα 2.4(α)). Τα κατιόντα αυτά μπορεί να είναι ενυδατωμένα, αφυδατωμένα ή σύμπλοκα κατιόντα (Γιαννακάς, 2009).



Σχήμα 2.4 (α) Αντισταθμιστικά κατιόντα ανάμεσα στα αργιλοπυριτικά φύλλα και (β) ανταλλαγή των αντισταθμιστικών κατιόντων από άλλα κατιόντα [6].

Όταν η ισόμορφη υποκατάσταση λαμβάνει χώρα στο οκταεδρικό φύλλο τότε το αρνητικό φορτίο δεν εντοπίζεται σε συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του φύλλου αλλά μοιράζεται σε δώδεκα οξυγόνα της επιφάνειας. Στη περίπτωση αυτή το φύλλο είναι αρνητικά φορτισμένο με ομοιογένεια (π.χ. στο μοντμοριλλονίτη). Εάν η υποκατάσταση λάβει χώρα στο τετραεδρικό φύλλο, τότε το αρνητικό φορτίο είναι εντοπισμένο και μάλιστα βρίσκεται κυρίως στη θέση του κατιόντος μικρότερου σθένους όπως π.χ. στον μπειντιλίτη όπου γίνεται αντικατάσταση πυριτίου από αργίλιο (Γούρνης, 1998; Καραμάνης, 1997).

2.1.5 Αντισταθμιστικά κατιόντα στους αργίλους

Όπως προαναφέρθηκε, το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται στα φύλλα της αργίλου λόγω της ισόμορφης υποκατάστασης, αντισταθμίζεται από την είσοδο ανάμεσα στα αργιλοπυριτικά φύλλα διαφόρων τύπων κατιόντων. Η ποσότητα του φορτίου που βρίσκεται ανάμεσα στα φύλλα της αργίλου μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί. Είναι χαρακτηριστική για κάθε είδος αργίλου, ονομάζεται κατιονανταλλακτική ικανότητα (Cation Exchange Capacity, ή CEC) και εκφράζεται σε meq ανταλλάξιμων κατιόντων ανά ποσότητα μάζας του αργίλου (Σχήμα 2.4(β)). Η CEC οφείλεται εκτός από την ισόμορφη υποκατάσταση στα αργιλοπυριτικά φύλλα και σε σπασμένους δεσμούς στις άκρες των φύλλων καθώς επίσης και στην πρωτονίωση και αποπρωτονίωση των υδροξυλομάδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Έτσι θα μπορούσαμε να πούμε ότι υπάρχει ένα μέρος της CEC ανεξάρτητο από το pH και οφείλεται στην ισόμορφη υποκατάσταση και ένα μέρος το οποίο εξαρτάται άμεσα από το pH του μέσου και οφείλεται στους άλλους δύο λόγους. Το μέρος της CEC το οποίο εξαρτάται

από το pH αποτελεί περίπου το 10% της συνολικής CEC. Γενικά η CEC ενός αργίλου εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα του κρυστάλλου, το pH, τη θερμοκρασία, τον τύπο των αντισταθμιστικών κατιόντων, καθώς και από τη μέθοδο υπολογισμού της.

Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι για τον προσδιορισμό της CEC ενός αργίλου, είτε μέσω χημικής ανάλυσης απ' όπου προσδιορίζεται ο δομικός τύπος του αργίλου είτε μέσω ιοντοανταλλαγής προσδιορίζοντας τον αριθμό των ιόντων που εισέρχονται ή εξέρχονται από τον άργιλο. Μερικές από τις ενώσεις που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό είναι τα κατιόντα Ba^{2+} , χρώματα όπως το methylene blue, οργανικά κατιόντα αλκυλαμμωνίου ή ραδιενεργοί ιχνηθέτες όπως $^{22}Na^{+}$ (Γιαννακάς, 2009; Γούρνης, 1998).

2.1.6 Μέγεθος κρυστάλλων – Ειδική επιφάνεια

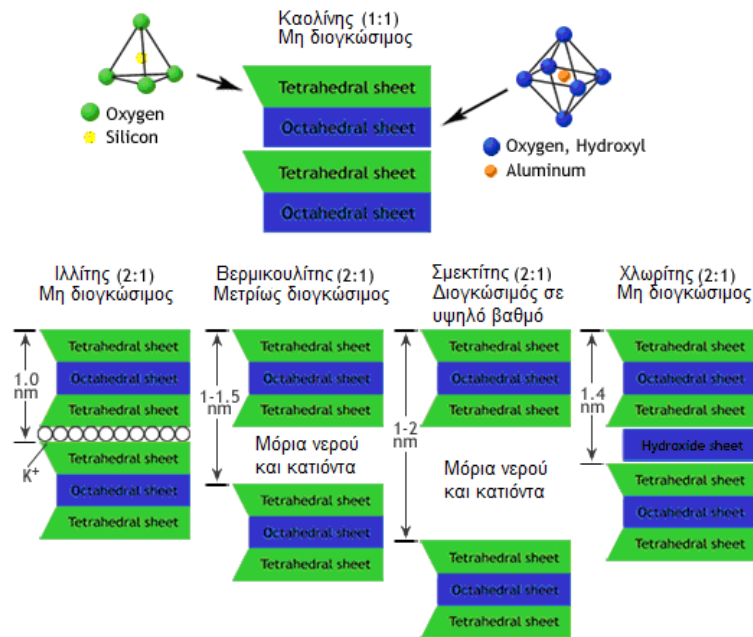
Τα μεμονωμένα αργιλοπυριτικά φύλλα διατηρούνται σε παράλληλη διάταξη, λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των φύλλων αυτών και των θετικά φορτισμένων ανταλλάξιμων ιόντων του ενδιάμεσου των φύλλων χώρου. Με τη διάταξη αυτή σχηματίζονται μικροσκοπικοί κρύσταλλοι μεγέθους μερικών μm ($< 2 \mu m$). Οι κρύσταλλοι αυτοί μπορούν να ενωθούν για τη δημιουργία συσσωματωμάτων - τακτοειδών. Ο σχηματισμός των τακτοειδών μπορεί να ληφθεί ως απόρροια της αλληλεπίδρασης μεταξύ των επιφανειών και των ακμών των φύλλων των αργίλων. Οι τρεις δυνατοί τρόποι σύνδεσης είναι: επιφάνεια-επιφάνεια (μικροπορώδες), ακμή-ακμή (μεσοπορώδες) και επιφάνεια-ακμή (μεσοπορώδες). Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται πορώδεις διατάξεις μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Για σωματίδια της τάξης των $2 \mu m$, η υπολογιζόμενη θεωρητική ειδική επιφάνεια (specific surface area ή SSA) που ορίζεται ως η επιφάνεια ανά g του πορώδους υλικού κυμαίνεται μεταξύ 750 και $800 m^2 g^{-1}$. Η θεωρητική αυτή τιμή επιφάνειας διαφέρει από τη διαθέσιμη ειδική επιφάνεια που πειραματικά προσδιορίζεται από την προσρόφηση διαφόρων μορίων αερίου (π.χ. προσρόφηση αζώτου στους $77 K$). Η ασυμφωνία αυτή οφείλεται κατά κύριο λόγο στο γεγονός ότι πολλές επιφάνειες του αργιλοπυριτικού υλικού δεν είναι διαθέσιμες για προσρόφηση, λόγω της κατακρήμνισης του ενδοστρωματικού χώρου, όταν αυτό ξηραίνεται και απαερώνεται πριν την προσρόφηση. Για την αποφυγή της κατακρήμνισης αυτής μπορούν να εισαχθούν ισχυροί υποστηλωτές στον ενδοστρωματικό χώρο των αργιλοπυριτικών φύλλων με αποτέλεσμα την αύξηση της διαθέσιμης ειδικής επιφάνειας και τη δημιουργία μόνιμου πορώδους υλικού (Γούρνης, 1998; Καραμάνης, 1997).

2.1.7 Ενυδάτωση και διόγκωση

Ο σχηματισμός των αργίλων σε συσσωματώματα αργιλοπυριτικών φύλλων με παράλληλη διάταξη οφείλεται στην ανάπτυξη δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσης. Εάν ο άργιλος τοποθετηθεί σε έναν πολικό διαλύτη, όπως το νερό, τα πολωμένα μόρια του διαλύτη εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου, προκαλώντας την ενυδάτωση των κατιόντων με αποτέλεσμα τη διόγκωση (swelling) του αργίλου (Σχήμα 2.5). Για να λάβει χώρα αυτή η διεργασία θα πρέπει το άθροισμα των απωστικών δυνάμεων να είναι μεγαλύτερο από το άθροισμα των ελκτικών. Η διαδικασία της διόγκωσης εξαρτάται από το είδος του αντισταθμιστικού κατιόντος καθώς και από την πυκνότητα του φορτίου του αργίλου. Στην περίπτωση της μίκας για παράδειγμα, εξαιτίας του μεγάλου αρνητικού της φορτίου τα αντισταθμιστικά κατιόντα καλίου δεν ενυδατώνονται και συνεπώς δεν προκαλείται διόγκωση. Αντίθετα, όταν ο μοντμοριλλονίτης τοποθετηθεί σε νερό διογκώνεται λόγω της ενυδάτωσης των κατιόντων του και η διόγκωση αυτή μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη αποφυλλοποίηση (delamination) (Γούρνης, 1998).

Η διαδικασία της διόγκωσης είναι αντιστρέψιμη μέσω της αφυδάτωσης του αργίλου. Ο τρόπος αφυδάτωσης παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της τελικής κατάστασης του υλικού και του πορώδους χαρακτήρα του. Υπάρχουν δύο δυνατές καταστάσεις διατάξεων ανάλογα με τον τρόπο αφυδάτωσης. Στην περίπτωση που το υπόστρωμα ξηραίνεται στον αέρα (air drying), η διαδικασία είναι αργή και τα μεμονωμένα φύλλα καταβυθίζονται σε παράλληλη διάταξη επιφάνειας-επιφάνειας. Με αυτόν τον τρόπο προκύπτει ένα μικροπορώδες υλικό με καλή κρυσταλλική δομή. Στην περίπτωση της λυοφιλικής (freeze

drying), η διαδικασία είναι ταχεία και τα φύλλα διατηρούν την τυχαία τους κατανομή. Δημιουργούνται με αυτόν τον τρόπο σχηματισμοί δεσμών επιφάνειας-επιφάνειας αλλά και επιφάνειας-ακμής που οδηγούν σε μικροπορώδες και μεσοπορώδες υλικό με μεγάλη ειδική επιφάνεια (Καραμάνης, 1997).



Σχήμα 2.5 Σχέση μεταξύ δομής και διογκωσιμότητας των φυλλόμορφων αργίλων [7].

2.1.8 Οξύτητα – Μετανάστευση κατιόντων

Η παρουσία ατόμων αργιλίου στο πλέγμα των φυλλόμορφων αργίλων θεωρείται ως η αιτία εμφάνισης οξύτητας στην επιφάνεια αυτών. Τα κατιόντα Al^{3+} που αντικαθιστούν άτομα πυριτίου στο τετραεδρικό φύλλο δημιουργούν ένα πλεόνασμα αρνητικού φορτίου. Στην περίπτωση που τα αντισταθμιστικά κατιόντα των αργίλων είναι H_3O^+ , αυτά θα πλησιάσουν το αρνητικό φορτίο των οξυγόνων του τετραεδρικού αργιλίου και θα λειτουργήσουν ως οξέα κατά Brönsted, αφού στη συνέχεια μπορούν να δράσουν ως δότες πρωτονίων και ονομάζονται “θέσεις Brönsted”. Από την άλλη μεριά, ορισμένα από τα άτομα αργιλίου είτε στις ακμές των φύλλων είτε εκεί όπου το οκταεδρικό πλέγμα έχει αποκαλυφθεί μετά από την απόσπαση της ομάδας OH^- από τη γέφυρα $Si-(OH)-Al$, έχουν αριθμό σύνταξης 3. Αυτά τα άτομα αργιλίου, γυμνά από ηλεκτρόνια, μπορούν να δεχτούν ένα ζεύγος ασύζευκτων ηλεκτρονίων από κάποιον δότη και έτσι δρουν ως απρωτικά οξέα, οι δε θέσεις αυτές καλούνται “θέσεις Lewis”. Παρουσία νερού, το οποίο αποτελεί βάση κατά Lewis, οι όξινες θέσεις μετατρέπονται από “θέσεις Lewis” σε “θέσεις Brönsted” λόγω εφυδάτωσής τους.

Μια άλλη σημαντική ιδιότητα των αργίλων είναι η κινητικότητα που παρουσιάζουν τα αντισταθμιστικά κατιόντα του ορυκτού. Κατά τη διάρκεια θερμικής επεξεργασίας τα κατιόντα μπορούν να μεταναστεύουν κατά τρόπο μη αντιστρεπτό στο οκταεδρικό φύλλο του αργίλου. Για να παρατηρηθεί το φαινόμενο αυτό πρέπει ο άργιλος να έχει το αρνητικό του φορτίο στο οκταεδρικό φύλλο, το οποίο πρέπει να παρουσιάζει κενές θέσεις, όπως στην περίπτωση των διοκταεδρικών ορυκτών. Τα αντισταθμιστικά κατιόντα πρέπει, επίσης να είναι αρκετά μικρά, ώστε να μπορούν να μεταναστεύουν μέσω των εξαγωνικών δακτυλίων που σχηματίζουν τα οξείδια του πυριτίου στο τετραεδρικό φύλλο, στις κενές οκταεδρικές θέσεις του οκταεδρικού φύλλου. Το φαινόμενο της μετανάστευσης έχει παρατηρηθεί κυρίως όταν τα ενδοστρωματικά κατιόντα είναι υδρογονοκατιόντα ή κατιόντα λιθίου, καθώς και για άλλα μικρά κατιόντα όπως Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} κ.α. Αποτέλεσμα είναι η παγίδευση των αντισταθμιστικών κατιόντων στο οκταεδρικό φύλλο και η μη περαιτέρω αντικατάστασή τους με άλλα κατιόντα. Συνεπώς μειώνεται η κατιονανταλλακτική ικανότητα (CEC) καθώς και η

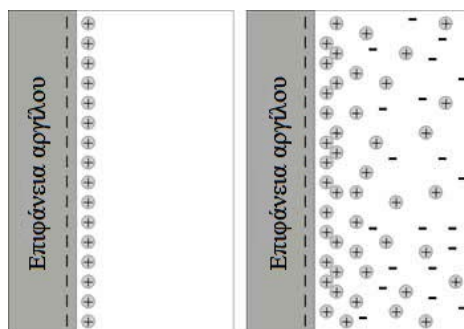
ικανότητα του αργίλου να διογκώνεται σε πολικούς διαλύτες. Το φαινόμενο της μετανάστευσης κατιόντων μπορεί να χρησιμοποιηθεί με σκοπό είτε τη μείωση του φορτίου ή της CEC του αργίλου είτε το διαχωρισμό αργίλων με ισόμορφη υποκατάσταση στο οκτάεδρο από εκείνους με υποκατάσταση στο τετραεδρικό φύλλο (Γούρνης, 1998).

2.1.9 Θεωρία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας

Η συμπεριφορά των αργλικών ορυκτών επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία και την ποσότητα του νερού στους διακρυσταλλικούς χώρους. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην ηλεκτρική αλληλεπίδραση του νερού με τις φορτισμένες επιφάνειες των αργλικών στρωμάτων. Το μόριο του νερού, αν και ηλεκτρικά ουδέτερο, παρουσιάζει ιδιότητες ηλεκτρικού διπόλου με κέντρα θετικού και αρνητικού φορτίου που δεν ταυτίζονται. Τα ηλεκτρικά αυτά δίπολα έλκονται προς την ηλεκτρικά φορτισμένη επιφάνεια των αργλικών στρωμάτων και προσροφώνται σε αυτήν. Συνδέονται, δηλαδή, ισχυρά με την επιφάνεια των πλακιδίων και αποτελούν ενιαίο σώμα. Η έλξη των διπόλων του νερού προς τα αργικά στρώματα είναι πολύ ισχυρή κοντά στην επιφάνεια και μειώνεται ραγδαία με αύξηση της απόστασης απ' αυτήν. Έτσι δημιουργείται μια ζώνη γύρω από το στρώμα του ορυκτού στην οποία το προσροφημένο νερό έχει ιδιότητες πολύ διαφορετικές από το ελεύθερο νερό που βρίσκεται έξω από τη ζώνη αυτή.

Οτι ισχύει με τα δίπολα του νερού, ισχύει και για τα ιόντα που βρίσκονται στο υδατικό μέσο. Η παρουσία του επιφανειακού φορτίου των αργλικών στρωμάτων επηρεάζει την κατανομή των γειτονικών ιόντων στο πολικό μέσο. Ιόντα αντίθετου φορτίου έλκονται προς την επιφάνεια, ενώ τα ιόντα όμοιου φορτίου ωθούνται μακριά από την επιφάνεια.

Τα παραπάνω σε συνδυασμό με την τάση των ιόντων προς ανάμιξη λόγω θερμικής κίνησης στο διάλυμα, έχουν σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, η οποία συνίσταται σε δύο περιοχές: μια εσωτερική περιοχή (στρώμα Stern), η οποία είναι τοποθετημένη παράλληλα προς την επιφάνεια και σε απόσταση ίση περίπου με την ακτίνα των ενυδατωμένων ιόντων και μία εξωτερική διάχυτη περιοχή, στην οποία τα ιόντα κατανέμονται υπό την επίδραση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων και της θερμικής κίνησης δημιουργώντας έτσι το διάχυτο μέρος της διπλοστοιβάδας (Σχήμα 2.6).



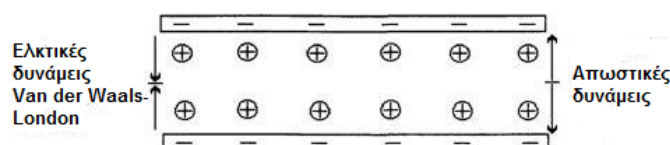
Σχήμα 2.6 Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα στην επιφάνεια των αργλικών στρωμάτων [8].

2.1.10 Κολλοειδής χημεία αργίλων

Η προσθήκη αργίλου σε απεσταγμένο νερό οδηγεί στην ομογενή διασπορά των σωματιδίων του υλικού και το σχηματισμό λυόφοβου κολλοειδούς διαλύματος. Σε αντίθεση με τα λυόφιλα κολλοειδή διαλύματα μακρομορίων ή πολυηλεκτρολυτών που είναι θερμοδυναμικά σταθερά, τα λυόφοβα κολλοειδή της αργίλου έχουν την τάση να συσσωματώνονται, ελαττώνοντας με αυτόν τον τρόπο την επιφανειακή ενέργεια Gibbs. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει ανακρυστάλλωση των σωματιδίων και ονομάζεται “γήρανση”. Ταυτόχρονα με τη γήρανση όμως συμβαίνει και κροκίδωση. Η ταχύτητα συσσωμάτωσης και κροκίδωσης ενός κολλοειδούς διαλύματος της αργίλου είναι πολύ μικρή, με συνέπεια να θεωρείται πρακτικά σταθερό για αρκετούς μήνες.

Η σταθερότητα ενός κολλοειδούς διαλύματος οφείλεται κυρίως σε δύο είδη δυνάμεων: στις ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων φύλλων και τις ελκτικές δυνάμεις, οι οποίες συγκροτούνται από δεσμούς υδρογόνου και δεσμούς Van der Waals (Σχήμα 2.7). Οι δεσμοί υδρογόνου αναπτύσσονται μεταξύ των άκρων διπόλων μορίων εκ των οποίων το θετικά φορτισμένο άκρο είναι το H^+ και είναι πολύ ισχυροί, με συνέπεια τα αργιλοπυριτικά φύλλα να είναι ισχυρά συνδεδεμένα μεταξύ τους. Οι δυνάμεις Van der Waals είναι ασθενέστερες των δεσμών υδρογόνου και συνεπώς τα φύλλα δεν είναι πολύ ισχυρά συνδεδεμένα μεταξύ τους. Η ένταση των δυνάμεων Van der Waals μεταβάλλεται σύμφωνα με τις παρακάτω συνθήκες:

- η αύξηση της περιεκτικότητας του φυλλόμορφου ορυκτού σε νερό προκαλεί την αύξηση των αποστάσεων μεταξύ των πλακιδίων, λόγω της παρεμβολής περισσότερων μορίων νερού. Σε αυτή την περίπτωση οι δυνάμεις Van der Waals που ασκούνται μεταξύ των αργιλικών φύλλων ελαττώνονται, με συνέπεια τη μείωση της μηχανικής αντοχής του υλικού.
- η αντικατάσταση των διπόλων μορίων του νερού με μη-πολικά μόρια οδηγεί σε μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς του μέσου με συνέπεια τη μείωση των δυνάμεων Van der Waals που ασκούνται μεταξύ των φύλλων.
- η ισόμορφη υποκατάσταση που λαμβάνει χώρα στα τετραεδρικά ή οκταεδρικά φύλλα των αργίλων, ως γνωστό δημιουργεί πλεόνασμα αρνητικών φορτίων το οποίο εξισορροπείται με τη δέσμευση ελεύθερων κατιόντων στην επιφάνεια του φύλλου. Τα κατιόντα αυτά συνδέουν τα γειτονικά φύλλα με χαλαρούς δεσμούς που οφείλονται στην ισόμορφη υποκατάσταση.



Σχήμα 2.7 Δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ δυο σωματιδίων αργίλου σε υδατικό διάλυμα.

Επειδή το έλλειμμα του θετικού φορτίου στο κρυσταλλικό πλέγμα αντισταθμίζεται με προσρόφηση ευκίνητων κατιόντων, ουσιαστικά οι απωστικές δυνάμεις ασκούνται μεταξύ ηλεκτρικών διπλοστοιβάδων που σχηματίζονται ανάμεσα στα επιφανειακά φορτία και τα αντισταθμιστικά κατιόντα. Η απωστική δύναμη μεταξύ των διπλοστοιβάδων δύο σωματιδίων είναι ηλεκτροστατικής φύσεως δηλ. μειώνεται εκθετικά με την απόσταση και εξαρτάται απόλυτα από τη διηλεκτρική σταθερά του μέσου διασποράς. Αν υπερिशύουν οι απωστικές δυνάμεις το κολλοειδές διάλυμα είναι σταθερό, ενώ αν υπερिशύουν οι ελκτικές δυνάμεις λαμβάνει χώρα συσσωμάτωση, που έχει σαν αποτέλεσμα την κροκιδώσή του (Γιαννακόπουλος, 2007; Σκορδίλης, 1995).

2.1.11 Υποστηλωμένοι φυλλόμορφοι άργιλοι

Οι αντιδράσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν στο διαστρωματικό χώρο των σμεκτιτών περιορίζονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω της αφυδάτωσης των κατιόντων που υπάρχουν μεταξύ των αργιλοπυριτικών φύλλων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την κατάρρευση της δομής με συνέπεια την ελάττωση του διαθέσιμου διαστρωματικού χώρου. Επίσης, σε ιοντικά διαλύματα μεγάλης συγκέντρωσης ($>0,1 N$) οι ισχυρές ηλεκτροστατικές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των κατιόντων και των αρνητικά φορτισμένων φύλλων προκαλούν προσκόλληση των φύλλων, με αποτέλεσμα να περιορίζεται η πρόσβαση στις κατιοντοανταλλακτικές θέσεις (Καραμάνης, 1997).

Οι περιορισμοί αυτοί και η έλλειψη μονίμου μικροπορώδους αντιμετωπίζονται με την παρένθεση μεταξύ των φύλλων θερμικά σταθερών ογκωδών κατιόντων, τα οποία δρουν σαν υποστηλώσεις ή κίονες (pillars), κρατώντας τα αργιλοπυριτικά φύλλα σε απόσταση. Τα υλικά που προκύπτουν με αυτή τη μέθοδο ονομάζονται υποστηλωμένοι φυλλόμορφοι άργιλοι. Οι υποστηλωμένοι άργιλοι είναι υλικά με μόνιμο πορώδες που δημιουργείται κατά

τη διάνοιξη και σταθεροποίηση των φύλλων. Η συνήθης πρακτική βασίζεται στην ιοντοανταλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων που υφίστανται ανάμεσα στα φύλλα της αργίλου, με τον κατιοντικό παράγοντα υποστήλωσης. Η διαδικασία της υποστήλωσης αποκαλύπτει τη διαστρωματική επιφάνεια που διαφορετικά είναι μη προσπελάσιμη σε μη πολικά μόρια, τα οποία δεν προκαλούν από μόνα τους διόγκωση. Οι υποστηλωμένοι άργιλοι που δημιουργούνται με τον τρόπο αυτό διατηρούν μόνιμα διαθέσιμη την ενδοστρωματική τους περιοχή. Μεταβάλλοντας το ύψος και την απόσταση των υποστηλωμάτων δημιουργείται κατά βούληση επιθυμητό μικροπορώδες και επιτυγχάνεται η σύνθεση υλικών με εκλεκτικές προσροφητικές και καταλυτικές ιδιότητες (Σκαρίμπας, 1992; Σκορδύλης, 1995).

Κάθε συγκρότημα ατόμων ικανό να διαπεράσει το διακρυσταλλικό χώρο μπορεί να θεωρηθεί ως υποστηλωτής. Οι μέθοδοι σύνθεσης υποστηλωμένων αργίλων ταξινομούνται σε έξι γενικές κατηγορίες, ανάλογα με τη φύση του μέσου υποστήλωσης. Οι ομάδες υποστηλωμάτων που έχουν μελετηθεί είναι οι εξής:

- Οργανικά μόρια
- Χημικά σύμπλοκα
- Πολυοξοκατιόντα
- Οργανομεταλλικοί κίονες
- Μεταλλικά συσσωματώματα
- Οξείδια μετάλλων

2.1.12 Σμεκτίτες

2.1.12.1 Γενικά

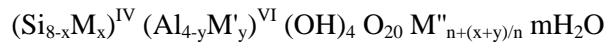
Οι σμεκτίτες είναι ίσως η πιο σπουδαία ομάδα των φυλλόμορφων αργίλων και δεν είναι τυχαίο ότι έχουν χαρακτηριστεί ως ορυκτά των χιλίων χρήσεων. Η παρουσία του σμεκτίτη σε βαθιές θαλάσσιες περιοχές θεωρείται ότι μπορεί να υποδηλώνει την ηφαιστειακή του προέλευση μετά την υποθαλάσσια διάβρωση των πετρωμάτων (αλμυρόλυση), παρόλο που είναι δυνατόν αυτός να έχει προέλθει και απευθείας από προσφορά χερσαίου υλικού μετά από διάβρωση του πρωτογενούς ηφαιστειακού υλικού. Άλλες πιθανές πηγές τροφοδοσίας των θαλάσσιων ιζημάτων με σμεκτίτη μπορεί να είναι η αποσάρθρωση των πυριγενών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων και η εξαλλοίωση των καολινιτικών ορυκτών. Ο σχηματισμός του σμεκτίτη υποβοηθείται από υψηλές συγκεντρώσεις κατιόντων, κυρίως Ca και Mg, στο περιβάλλον (Πεχλιβάνογλου, 1995).

Η ομάδα του σμεκτίτη είναι σημαντική για το λόγο ότι παρουσιάζει συνδυασμό φυσικών και χημικών ιδιοτήτων, όπως μεγάλη ειδική επιφάνεια, μεγάλη κατιοντοανταλλακτική ικανότητα, δυνατότητα διόγκωσης σε πολικά διαλύματα, σταθερότητα, εκλεκτικότητα σε διάφορα ιόντα, δυνατότητα υποστήλωσης και γενικά αντιδράσεων σε ανόργανα και οργανικά υγρά. Χαρακτηριστική είναι η ικανότητα των σμεκτιτών να διπλασιάζουν ή και να τριπλασιάζουν την ενδοστρωματική τους απόσταση χωρίς να επέρχεται διαχωρισμός των στρωμάτων. Η τελευταία ιδιότητα εξαρτάται από το μέγεθος της κατιοντοανταλλακτικής ικανότητας και είναι αυτό που διακρίνει τους σμεκτίτες από τη μίκα, τον πυροφυλλίτη και τον τάλκη, οι οποίοι έχουν μικρή ή και καθόλου ιοντοανταλλακτική ικανότητα (Λανταβός, 1992).

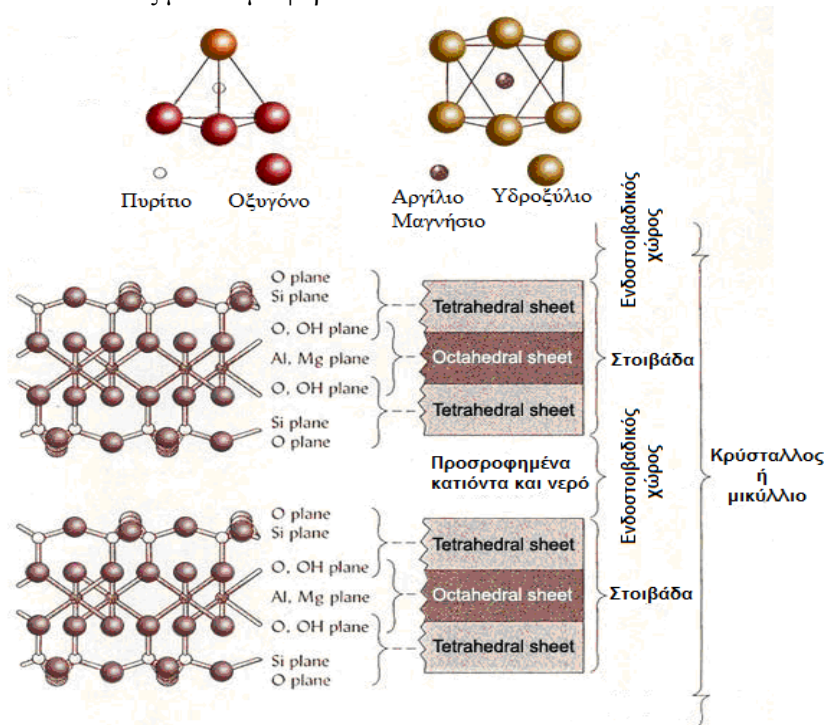
Όλοι οι σμεκτίτες είναι άργιλοι 2:1 και η κατιοντοανταλλακτική τους ικανότητα κυμαίνεται μεταξύ 0,6 και 1,2 meq g⁻¹. Η έλλειψη θετικών φορτίων στα στρώματα των σμεκτιτών κυμαίνεται από 0,4 μέχρι 1,2 e⁻ (Λανταβός, 1992). Για αντιστάθμισμα αυτού του φορτίου, τα διακρυσταλλικά ανταλλάξιμα κατιόντα είναι συνήθως ενυδατωμένα ιόντα Na⁺ και Ca²⁺. Στη φυσική τους μορφή ως ορυκτά περιέχουν και επιπλέον υλικά όπως χαλαζία, ανθρακικό ασβέστιο, φέλντσπαρ κλπ. (Καραμάνης, 1997). Επιπλέον οι σμεκτίτες απαντούν στη φύση με τη μορφή κόκκων οι οποίοι αποτελούνται από μικρότερα πρωτογενή σωματίδια. Προσεκτική εξέταση των πρωτογενών σωματιδίων οδηγεί στη διαπίστωση ότι το καθένα προκύπτει από τη συσσώρευση βασικών μονάδων (πλακιδίων) ή αργιλοπυριτικών στοιβάδων (Γιαννακάς, 2009) (Σχήμα 2.8). Χαρακτηρίζονται από πλέγμα που διογκώνεται (επεκτείνεται) κατά την προσρόφηση διπολικών υγρών, π.χ. αιθυλενογλυκόλης. Ανάλογα με το εναλλακτέο

ίόν, στη μεσοστοιβαδική θέση μπορεί να περιέχονται ένα ή δύο στρώματα νερού και παρουσιάζει πλεγματική διάσταση η οποία κυμαίνεται από 11.9 έως 15.5 Å. Κατά τη θέρμανση στους 200-300° C παρατηρείται μετατόπιση της ανάκλασης από τα 15 στα 10 Å εξαιτίας της απώλειας μοριακού νερού, ενώ κατά τη θέρμανση στους 550-600° C η πλεγματική διάσταση μειώνεται ακόμα περισσότερο στα 9.6 Å και η ένταση της ανάκλασης είναι πολύ μειωμένη (Πεχλιβάνογλου, 1995).

Ο γενικός τύπος του σμεκτίτη έχει ως εξής:



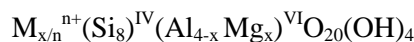
Οι εκθέτες IV και VI δηλώνουν τα τετραεδρικά και οκταεδρικά στρώματα αντίστοιχα, Μ και Μ' είναι ιόντα με ένα φορτίο λιγότερο από αυτό που υποκαθιστούν στο κρυσταλλικό πλέγμα και Μ'' είναι το ανταλλάξιμο ιόν με φορτίο n⁺.



Σχήμα 2.8 Δομή των σμεκτιτών [9].

2.1.12.2 Μοντομιλλονίτης

Ο μοντομιλλονίτης είναι διοκταεδρικός σμεκτίτης με περίσσεια αρνητικού φορτίου στα φύλλα, κυμαινόμενου μεταξύ 0,2 και 0,6 e⁻ ανά μοναδιαία κυψελίδα. Το έλλειμμα θετικού φορτίου προέρχεται από ισόμορφη υποκατάσταση μέρους του οκταεδρικού Al³⁺ με Mg²⁺ (Σκορδίλης, 1995). Η ισόμορφη υποκατάσταση λαμβάνει χώρα στο οκταεδρικό φύλλο και στην περίπτωση αυτή το αρνητικό φορτίο δεν εντοπίζεται σε συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του φύλλου, αλλά μοιράζεται σε δώδεκα οξυγόνα της επιφάνειας (Γιαννακάς, 2009). Ο χημικός του τύπος δίνεται ως εξής:

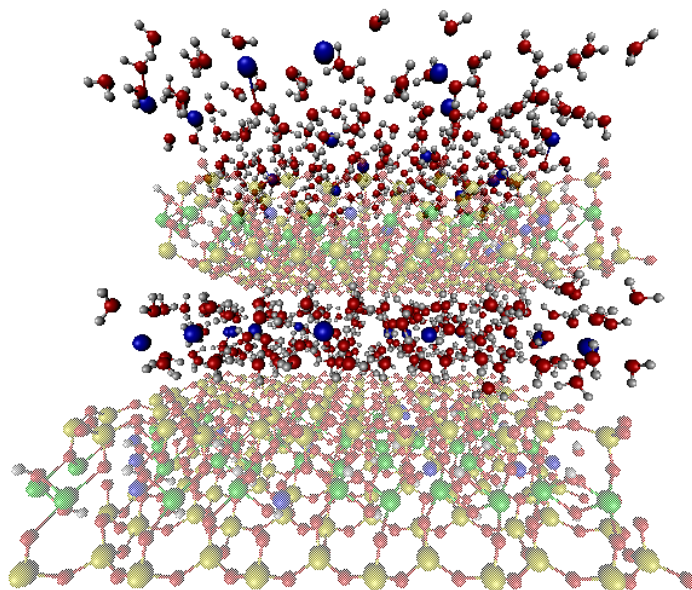


Το αρνητικό φορτίο x εξουδετερώνεται από x/n ανταλλάξιμα κατιόντα Mⁿ⁺ που βρίσκονται στο διακρυσταλλικό χώρο (Καραμάνης, 1997). Το κατιόν Mⁿ⁺ στους φυσικά απαντώμενους μοντομιλλονίτες είναι συνήθως μίγμα ενυδατωμένων κατιόντων Na⁺, Ca²⁺ και K⁺.

Η ιδιαίτερη θέση που κατέχει ο μοντομιλλονίτης σε σχέση με τους άλλους φυλλόμορφους αργίλους απορρέει από τις μοναδικές ιδιότητες αυτού. Η ευρεία χρήση του σε βιομηχανικές και ερευνητικές εφαρμογές οφείλεται στο συνδυασμό της υψηλής

κατιοντοανταλλακτικής του ικανότητας καθώς και στη δυνατότητα αντιστρεπτής διάνοιξης των φύλλων, με ταυτόχρονη παρεμβολή μεταξύ τους φορτισμένων ή πολικών χημικών μορίων (Σχήμα 2.9) (Park and Sposito, 2003). Με τη διάνοιξη των φύλλων αποκαλύπτεται η μεγάλη εσωτερική του επιφάνεια, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για προσρόφηση, κατάλυση και διάφορες άλλες εφαρμογές (Σκορδίλης, 1995). Θεωρητικά, στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντιμοριλλονίτη μπορούν να παρεμβληθούν οργανοκατίοντα, ένζυμα, πρωτεΐνες ακόμα και διάφορα ανόργανα μονο- ή πολύ- πυρηνικά σύμπλοκα, τα οποία έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία μπορούν να υποστηλωθούν, οδηγώντας σε καινούριες δομές (Καραμάνης, 1997). Ο μοντιμοριλλονίτης έχει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από τον καολίνη και αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη εκτατικότητα, κατιοντοανταλλακτική ικανότητα και ειδική επιφάνεια του, η οποία είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι οι γειτονικές στοιβάδες του συγκρατούνται μεταξύ τους πολύ χαλαρά και μπορούν εύκολα να διογκωθούν όταν μόρια νερού ή ενυδατωμένα κατίοντα εισέλθουν ανάμεσά τους (Βαγή, 2007).

Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν φυλλόμορφοι άργιλοι (μαρμαρυγίες, βερμικουλίτες) με υψηλότερο έλλειμμα θετικού φορτίου στα φύλα τους, που όμως δε χαρακτηρίζονται από την ικανότητα διάνοιξης των φύλλων. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο υψηλό φορτίο των φύλλων, το οποίο δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις με τα αντισταθμιστικά κατίοντα, με συνέπεια να καθίσταται δύσκολη ως αδύνατη η διάνοιξη αυτών. Τα φύλλα άλλων φυλλόμορφων αργίλων, όπως ο καολίνης, διαθέτουν πολύ χαμηλό φορτίο, με αποτέλεσμα ελάχιστη κατιοντοανταλλακτική ικανότητα και δυνατότητα παρεμβολής μόνο ουδετέρων πολικών μορίων σε μικρές ποσότητες μεταξύ τους (Σκορδίλης, 1995).



Σχήμα 2.9 Μόρια νερού (κόκκινο O – άσπρο H) και νατρίου (μπλε) προσροφημένα στο διαστρωματικό χώρο του μοντιμοριλλονίτη. Si (κίτρινο), Al (πράσινο), Mg (μπλε) στη στοιβάδα 2:1 (Bourg and Sposito, 2010).

2.2 Μπεντονίτης

2.2.1 Γενικά

Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα λεπτότατης υφής που πήρε το όνομά του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α., όπου πρωτοανακαλύφθηκε στα τέλη του 19^{ου} αιώνα και άρχισε να εξορύσσεται. Οι κυριότερες ιδιότητές του, που καθορίζουν και τα πεδία εφαρμογής του, είναι η πλαστικότητα, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η προσροφητική ικανότητα, οι κολλοειδείς ιδιότητες, η θιξοτροπική και

ιοντοανταλλακτική ικανότητα, οι στεγανοποιητικές και συνδετικές ιδότητες κ.ά.,. Ο μπεντονίτης αποτελείται από ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών, με κυρίαρχο συστατικό του το μοντμοριλλονίτη ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$). Όταν η περιεκτικότητά σε μοντμοριλλονίτη είναι μικρότερη από 60-80%, το υλικό χαρακτηρίζεται ως “μπεντονιτική άργιλος”. Σε κάποιες περιπτώσεις περιέχει σε μικρή αναλογία μπαϊντελίτη ή άλλα σμεκτιτικά ορυκτά και σε κάποιο ποσοστό μη αργιλικά ορυκτά. Οι πιο συνηθισμένες προσμίξεις του είναι: ιλλίτης, νατρονίτης, καολίνη, αταπουλκίτης, χαλαζίας, άστριοι, ασβεστίτης κ.ά.. καθώς επίσης πυριτική άμμος και μικρές ποσότητες από διάφορες άλλες ανόργανες ενώσεις (Δημήρκου-Ιωάννου, 1992).

Τα κοιτάσματα του μπεντονίτη βρίσκονται συνήθως σε παραθαλάσσιες τοποθεσίες ηφαιστειογενών περιοχών και είναι διατεταγμένα σε ανώμαλες μάζες χωρίς κανένα προσανατολισμό, συχνά κάτω από στρώματα σκληρών χαλικιών (Δημήρκου-Ιωάννου, 1992). Θεωρείται ότι προέρχεται από την μετατροπή ηφαιστειακών πετρωμάτων και ηφαιστειακής τέφρας, με την επίδραση υδροθερμικών διαλυμάτων που συνοδεύουν την ηφαιστειακή δραστηριότητα. Προϋπόθεση για το σχηματισμό του είναι το αλκαλικό περιβάλλον. Το απαιτούμενο άφθονο μαγνήσιο είναι δυνατό να περιέχεται στα ίδια τα πετρώματα που υφίστανται την εξαλλοίωση ή να περιέχεται στο θαλάσσιο νερό, όταν το περιβάλλον σχηματισμού του είναι το υποθαλάσσιο (Ζαχαρίου-Δώδου, 1995). Μερικά κοιτάσματα της παλαιοζωικής περιόδου ονομάζονται “μεταμπεντονίτες”, από το γεγονός ότι διογκώνονται πολύ λιγότερο και δεν έχουν συνήθως τις κολλοειδείς ιδιότητες των μπεντονιτών της καινοζωικής περιόδου, λόγω της μεταμόρφωσης αυτών (ισόμορφες υποκαταστάσεις, στρεβλώσεις κρυσταλλικών μορίων, προσρόφηση ιόντων κ.α.).

Κοιτάσματα μπεντονίτη έχουν βρεθεί σε 35 χώρες. Τα μεγαλύτερα αποθέματα μπεντονίτη βρίσκονται κυρίως στις Η.Π.Α., Ρωσία, Βόρεια Αφρική και αλλού. Η Ελλάδα αποτελεί τη δεύτερη παραγωγό χώρα στον κόσμο μετά τις Η.Π.Α., με δυναμικό παραγωγής πάνω από 800000 τόνους ανά έτος. Κοιτάσματα βρίσκονται στα νησιά Μήλος και Κίμωλος.

2.2.2 Σχηματισμός του μπεντονίτη

Η μεγάλη ποικιλία των συνθηκών κάτω από τις οποίες μπορούν να σχηματισθούν τα αργιλικά ορυκτά και ο μεγάλος αριθμός των επιδρώντων συντελεστών, περιπλέκουν κάθε γενετικό σύστημα των αργιλικών ορυκτών. Υπάρχουν διάφορες γενετικές διεργασίες οι οποίες καταλήγουν στο σχηματισμό των αργιλικών ορυκτών. Κύριοι παράγοντες που επιδρούν στη διαδικασία της “μπεντονιτίωση” θεωρούνται οι εξής (Keller, W.D., 1977):

- Το μητρικό πέτρωμα (γρανίτες, γνεύσιοι, ηφαιστείτες κλπ.) πλούσιο σε αργίλιο και πυρίτιο.
- Το περιβάλλον της γένεσης: κρυστάλλωση σε κοιλότητες μέσα σε άλλο πέτρωμα, εξαλλοίωση του μητρικού υλικού που έχει εναποτεθεί σε νερό, in situ εξαλλοίωση ενός αρχικού πυριτικού κρυσταλλικού πετρώματος, υδροθερμική αργιλοποίηση (νερό θερμαινόμενο από υπόγειες πηγές), in situ εξαλλοίωση ενός αργιλικού μητρικού πετρώματος, ιζηματογενής απόθεση του ορυκτού του σμεκτίτη κ.α.
- Η ενέργεια (θερμική ή χημική) των υπογείων και επιφανειακών νερών.
- Ο χρόνος δράσης της μπεντονιτίωσης και
- Γεωχημικές διεργασίες που επιδρούν στην ανάπτυξη της δομής των αργιλικών ορυκτών.

Τα αργιλικά ορυκτά σχηματίζονται κάτω από τις ακόλουθες συνθήκες (Nemecz, E., 1981):

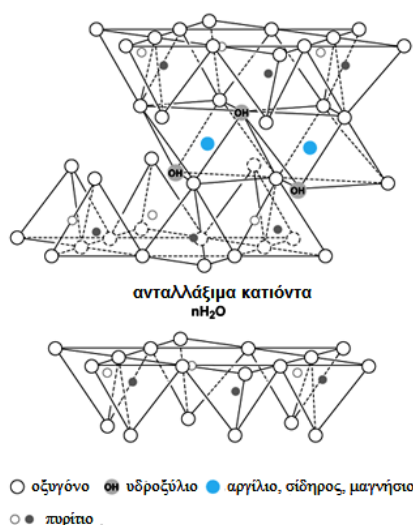
- Βάθος που κυμαίνεται από 0-5 km μέσα στον ηπειρωτικό φλοιό. Ο σχηματισμός δύναται να λάβει χώρα υπό την επήρεια θερμού νερού (υδροθερμικού) ή ψυχρού νερού (κατερχόμενου νερού)
- Στην επιφάνεια του εδάφους του ηπειρωτικού φλοιού, είτε ως ένα πρωταρχικό ανόργανο επιφανειακό προϊόν διάβρωσης είτε μέσα στο έδαφος σε σχέση με τη βιόσφαιρα.
- Στην υδρόσφαιρα (λίμνες, θάλασσες, ωκεανούς).

Τα αργιλικά ορυκτά που προέρχονται από τη διάβρωση ή την ιζηματογένεση χαρακτηρίζονται από τη μεγάλη έκταση που καταλαμβάνουν τα κοιτάσματά τους και από τη

στρωματώδη μορφή τους. Η υδροθερμική εξαλλοίωση των ηφαιστειτών οδηγεί στη γένεση μεγάλης ποικιλίας ορυκτών, γεγονός που οφείλεται στις χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις αυτής της διεργασίας, η οποία εκτός του σχηματισμού των αμιγών αργιλικών ορυκτών προκαλεί επίσης και το σχηματισμό φάσεων μεταβατικής φύσεως. Η ορυκτολογική σύσταση των ζωνών με αρχή την υδροθερμική φλέβα είναι η εξής: δικίτης, ιλλίτης-καολίνης, βερμικουλίτης-αλλοϋσίτης, χλωρίτης-μοντμοριλλονίτης.

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε ελληνικός μπεντονίτης από τη Μήλο, του οποίου τα κοιτάσματα είναι προϊόντα εξαλλοίωσης των προϋπαρχόντων πλούσιων σε άστριους ηφαιστειακών πετρωμάτων (δακίτες, ανδεσίτες, πυροκλαστικά ιζήματα) (Μαυρονύχη, 1991). Τα περισσότερα από τα κοιτάσματα βρίσκονται στην αρχική θέση του μητρικού πετρώματος, γεγονός που εξηγεί την ύπαρξη υπολειμμάτων του μητρικού πετρώματος μέσα σε αυτά. Τα κοιτάσματα συνδέονται με συστήματα ρηγμάτων τα οποία προφανώς λειτούργησαν ως δίοδοι για τα γεωθερμικά διαλύματα και αέρια. Δύο παράγοντες συμβάλλουν στην εξαλλοίωση των ηφαιστειακών πετρωμάτων με αποτέλεσμα το σχηματισμό των αργιλικών πετρωμάτων της Μήλου. Αφενός το γεγονός ότι τα ηφαιστειακά πετρώματα είναι αρκετά πλούσια σε αργίλιο και πυρίτιο, τα οποία αποτελούν τα κύρια συστατικά των αστρίων και της ηφαιστειακής ύαλου και αφετέρου οι μεταβολές της οξύτητας των ανερχόμενων επιφανειακά υδροθερμικών διαλυμάτων, οι οποίες προκαλούνται από τον εμπλουτισμό τοπικά των διαλυμάτων σε ιόντα Na^+ , K^+ και Ca^{2+} . Ο εμπλουτισμός αυτός προέρχεται από τα περιβάλλοντα πετρώματα, ιδιαίτερα από το μετασχηματισμό των K-Na αστρίων και των Ca πλαγιόκλαστων. Για $\text{pH} > 7$ σχηματίζεται ο μπεντονίτης και ελευθερώνονται ιόντα Ba^{2+} , ενώ για $\text{pH} < 7$ σχηματίζεται ο καολίνης. Στις τοπικές αυτές μεταβολές του pH οφείλεται και η παρατηρούμενη, σε ορισμένες περιπτώσεις, συνύπαρξη στο ίδιο κοίτασμα του καολίνη και του μπεντονίτη.

2.2.3 Δομή του μπεντονίτη

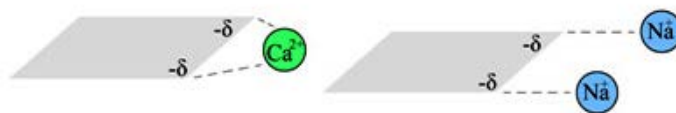


Σχήμα 2.10 Δομή του μπεντονίτη (Valenzuela Díaz and de Souza Santos, 1999).

Ο μπεντονίτης έχει ως κύριο συστατικό του το μοντμοριλλονίτη, ο οποίος είναι ένα αργιλοπυριτικό ορυκτό, το κρυσταλλικό πλέγμα του οποίου αποτελείται από εναλλασσόμενες βασικές δομικές στοιβάδες τετραέδρων πυριτίου και οκταέδρων αργιλίου σε σχέση 2:1 (Hofmann et al., 1933). Συγκεκριμένα, το προτεινόμενο μοντέλο δομής αποτελείται από δύο στρώματα τετραέδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$, στα οποία εμπεριέχεται το τρισθενές αργίλιο Al^{3+} καθώς και τα κατιόντα Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+,3+}$, Li^+ (ανάλογα με την τοποθεσία προέλευσης του μπεντονίτη) σε οκταεδρική διάταξη (Σχήμα 2.10). Από τις διάφορες αναλύσεις ορυκτών της ομάδας του μοντμοριλλονίτη φαίνεται ότι εκτός από Al_2O_3 και SiO_2 περιέχουν και Fe_2O_3 , MgO , τα οποία αντικαθιστούν μέρος του Al_2O_3 . Επίσης περιέχουν K_2O , Na_2O , CaO καθώς και H_2O λόγω της μεγάλης τους προσροφητικής ικανότητας.

2.2.4 Κατηγορίες του μπεντονίτη

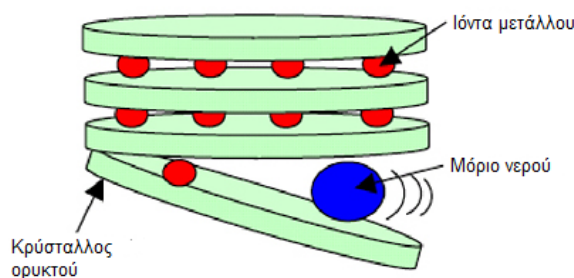
Ανάλογα με το αν το υπό ανταλλάξιμη μορφή κατιόν στο μοντμοριλλονίτη είναι το ιόν του νατρίου (Na^+) ή το ιόν του ασβεστίου (Ca^{2+}) (Σχήμα 2.11), οι φυσικοί μπεντονίτες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:



Σχήμα 2.11 Κατιόντα υπό ανταλλάξιμη μορφή (Ca^{2+} , Na^+) και αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια μπεντονίτη (Bellingham, 2009).

- τους νατριούχους μπεντονίτες ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες (Wyoming type), οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται (Σχήμα 2.12) μέχρι και το 20-πλάσιο του αρχικού ξηρού όγκου τους. Σε περίσσεια ύδατος οι μπεντονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα.
- τους ασβεστουχούς μπεντονίτες (εδώ ανήκουν και οι καλιούχοι μπεντονίτες) ή μη διογκούμενους μπεντονίτες ή “μετα-μπεντονίτες”, οι οποίοι προσροφούν μεν περισσότερο νερό από άλλες αργίλους, δεν διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν γρήγορα στο νερό.

Στη φύση μεταξύ των δύο κατηγοριών υπάρχουν πολλές ενδιάμεσες μεταβατικές μορφές. Η διαφορά τους αποδίδεται κυρίως στη σχέση των περιεχόμενων οξειδίων του αργιλίου προς τα αλκάλια. Όσα περισσότερα αλκάλια (Na_2O , K_2O) περιέχει ένας μπεντονίτης, γεγονός που σημαίνει αντίστοιχη μείωση των οξειδίων του αργιλίου (Al_2O_3), του σιδήρου (Fe_2O_3) κλπ., τόσο πιο έντονη είναι η διογκωσιμότητά του (Ζαχαρίου-Δώδου, 1995).



Σχήμα 2.12 Διόγκωση του μπεντονίτη

Οι νατριούχοι μπεντονίτες παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη διογκωσιμότητα, τη διασπορά, τη συνδετική ικανότητα, το ιξώδες κλπ., σε σχέση με τους ασβεστουχούς. Τα υδατικά διαλύματα/αιωρήματα των νατριούχων μπεντονιτών επιδεικνύουν θιξοτροπικό και ζελατινοειδή χαρακτήρα, ακόμα και όταν η περιεκτικότητά τους σε στερεά φάση είναι χαμηλή. Αυτό συμβαίνει διότι τα κατιόντα νατρίου που βρίσκονται στο διαστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη, δεδομένου ότι είναι μονοσθενή, δεσμεύουν μόνο ένα από τα υπάρχοντα στο χώρο αυτό, ελεύθερα αρνητικά σθένη. Αντίθετα, τα κατιόντα ασβεστίου, ως δισθενή, δεσμεύουν δύο αρνητικά σθένη, τα οποία συνήθως βρίσκονται σε διαφορετικά στρώματα. Έτσι τα κατιόντα του νατρίου που είναι δεσμευμένα σε ένα μόνο στρώμα, παρέχουν ελευθερία κίνησης στα αργιλικά σωματίδια και συνεπώς προσδίδουν καλύτερη διασπορά, ιξώδες κ.α., ενώ τα κατιόντα του ασβεστίου που συνήθως συνδέουν μεταξύ τους ζεύγη στρωμάτων, συντελούν στην κροκίδωση του αργιλικού υλικού. Παρόμοια συμπεριφορά με τα ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}) παρουσιάζουν και τα ιόντα μαγνησίου (Mg^{2+}).

Ο εξορυσσόμενος μπεντονίτης σπάνια χρησιμοποιείται ως έχει. Οι μπεντονίτες οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο ή μαγνήσιο και χαμηλή περιεκτικότητα σε νάτριο, χαρακτηρίζονται ως “μπεντονίτες χαμηλής ποιότητας”. Οι ιδιότητες αυτών των μπεντονιτών βελτιώνονται με ανταλλαγή των προσροφημένων από αυτούς ιόντων Ca^{2+} ή Mg^{2+} με ιόντα Na^+ . Καθώς το κατιόν του νατρίου έχει μικρή ιοντική

ακτίνα εισχωρεί με ευκολία στα κρυσταλλικά επίπεδα του μοντμοριλλονίτη. Η επεξεργασία μέσω της οποίας επιτυγχάνεται η αντικατάσταση των ανεπιθύμητων κατιόντων με επιθυμητά, καλείται “ενεργοποίηση του μπεντονίτη”. Καθώς η εναλλαγή ιόντων λαμβάνει χώρα ανάμεσα σε στερεή φάση (το μοντμοριλλονίτη) και σε υγρή φάση (το υδατικό διάλυμα του ενεργοποιητικού άλατος), επιβάλλεται πάντα μια ισορροπία κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Η ισορροπία μπορεί να επηρεαστεί από ένα ανιόν του ενεργοποιητικού άλατος. Αν το αδιάλυτο άλας σχηματίστηκε από το αρχικό κατιόν του μοντμοριλλονίτη και το ανιόν του ενεργοποιητή άλατος, η ανταλλαγή ιόντων λειτουργεί σχεδόν ποσοτικά. Για παράδειγμα, εάν ο φυσικός μπεντονίτης είναι σε ιοντικό κύκλο ασβεστίου και πρόκειται να ενεργοποιηθεί σε κύκλο νατρίου, η επεξεργασία με ανθρακικό νάτριο είναι αποτελεσματικότερη από την επεξεργασία με υδροξείδιο του νατρίου. Αυτό συμβαίνει διότι το ανθρακικό ασβέστιο είναι πολύ λιγότερο διαλυτό από ότι το υδροξείδιο του ασβεστίου και έτσι η συγκέντρωση του ιόντος ασβεστίου στην υγρή φάση, σε αυτή την περίπτωση είναι πολύ χαμηλότερη. Επιπρόσθετα, είναι σχεδόν αδύνατο να επιτευχθεί αποτελεσματική ανταλλαγή ιόντων με χλωριούχο νάτριο, λόγω της υψηλής διαλυτότητας του χλωριούχου ασβεστίου.

Έτσι λοιπόν, για την ενεργοποίηση του μπεντονίτη με νάτριο, πρακτικά χρησιμοποιείται μόνο ανθρακικό νάτριο, το οποίο σε σύγκριση με άλλες ενώσεις νατρίου έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως χαμηλό κόστος, καλή διαλυτότητα στο νερό, σχετικά χαμηλή οξειδωση και υψηλές αποδόσεις ενεργοποίησης. Αυτό επιτυγχάνεται με προσθήκη υπολογισμένης ποσότητας ιόντων Na^+ , υπό μορφή διαφόρων αλάτων, είτε κατά τη διάρκεια της άλεσης των κοιτασμάτων του μπεντονίτη είτε κατά τη χρησιμοποίηση αυτών ανάλογα με τη φύση του εκτελούμενου έργου και του προσδοκώμενου αποτελέσματος (Δημήρκου-Ιωάννου, 1992). Υπάρχουν τρεις μέθοδοι για την ενεργοποίηση του μπεντονίτη με νάτριο.

1. Η “ξηρή μέθοδος” κατά την οποία ο ξηρός μπεντονίτης αλέθεται μαζί με ανθρακικό νάτριο και η ενεργοποίηση επέρχεται ως επί το πλείστον κατά τη χρήση του,
2. Η “υγρή μέθοδος”, όταν ο μπεντονίτης με την προσθήκη υδατικού διαλύματος ανθρακικού νατρίου έρχεται στη μορφή πλαστικής μάζας-πάστας και η ενεργοποίηση λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, και
3. Η ενεργοποίηση με υγρό διάλυμα, όταν το ανθρακικό νάτριο προστίθεται σε αιώρημα μπεντονίτη και η ενεργοποίηση συμβαίνει στο διάλυμα.

2.2.5 Ιδιότητες του μπεντονίτη

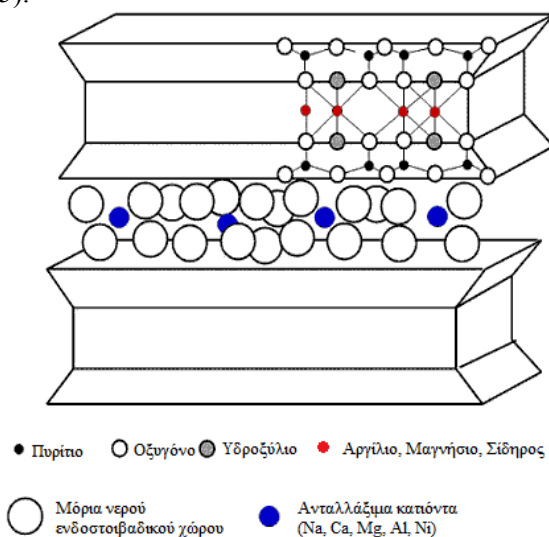
Η περιεκτικότητα του μπεντονίτη σε μοντμοριλλονίτη είναι αυτή που καθορίζει και τις ιδιότητές του. Αυτές μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: (α) ιδιότητες που απορρέουν από τη κρυσταλλογραφία του μπεντονίτη, όπως η συνδετική ισχύς, η ικανότητα προσρόφησης, η διασπορά, οι ρεολογικές, πληρωτικές και ηλεκτροστατικές ιδιότητες και (β) ιδιότητες που απορρέουν από τη φυσικοχημική του σύνθεση, οι οποίες είναι η ιοντοανταλλακτική ικανότητα και οι καταλυτικές ιδιότητες (Σαββίδης, 1999). Στη συνέχεια γίνεται αναφορά σε κάποιες από τις σημαντικότερες ιδιότητες του μπεντονίτη.

2.2.5.1 Προσοφητική ικανότητα

Κάθε μόριο του μοντμοριλλονίτη αποτελείται από αρκετές τριεδρικές δομές και έτσι χαρακτηρίζεται από μεγάλη εσωτερική επιφάνεια, οποία είναι και ο φορέας της σημαντικής προσροφητικής ικανότητας των μοντμοριλλονιτών. Η επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη προσροφά με εκλεκτικό τρόπο μικρά πολικά μόρια και στην εξωτερική και στην εσωτερική του επιφάνεια. Μη πολικά μόρια προσροφούνται μόνο από την εξωτερική επιφάνεια.

Η ιδιότητα της προσρόφησης ή εκρόφησης του νερού είναι κοινή για τα περισσότερα αργιλικά ορυκτά σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό. Λαμβάνει χώρα σε ορυκτά που είτε περιέχουν οπές πλέγματος κατάλληλου μεγέθους ώστε να εισέρχονται τα μόρια του νερού (πχ ζεόλιθοι) είτε χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να διογκώνονται προσροφώντας νερό (πχ μοντμοριλλονίτης). Η ικανότητα αυτή των ορυκτών εξαρτάται από την ειδική επιφάνεια και την φυσικοχημική κατάσταση του υλικού. Ο μοντμοριλλονίτης, ο οποίος έχει μικρό μέγεθος σωματιδίων και κατά συνέπεια μεγάλη ειδική επιφάνεια, δύναται να προσροφήσει μεγάλες

ποσότητες νερού (Σχήμα 2.13). Κατά τη διαδικασία της προσρόφησης συντελείται παγίδευση μορίων της υγρής φάσης στην επιφάνεια επαφής με τη στερεή φάση. Τα προσροφούμενα μόρια δημιουργούν ένα μονομοριακό ή ένα πολυμοριακό στρώμα στην επιφάνεια της στερεής φάσης και η συγκράτηση των μορίων στην επιφάνεια οφείλεται σε δυνάμεις Van der Waals ή σε κορεσμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων της επιφάνειας της στερεής φάσης. Στην πρώτη περίπτωση λαμβάνει χώρα φυσική προσρόφηση, η οποία χαρακτηρίζεται από πολύ μικρή ενέργεια δεσμών, ενώ στη δεύτερη χημική προσρόφηση, οι δεσμοί της οποίας είναι πιο σταθεροί, λόγω των επιφανειακών δράσεων (Σαββίδης, 1999). Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα τόσο στην επιφάνεια όσο και στον ενδοστρωματικό χώρο. Τα μόρια του νερού διεισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων του μοντμοριλλονίτη προκαλώντας διόγκωση του πλέγματος. Το νερό αυτό συγκρατείται πιο σταθερά σε σχέση με αυτό που σχετίζεται με την εξωτερική επιφάνεια και απαιτεί αρκετά υψηλές θερμοκρασίες για να εκροφηθεί. Στην περίπτωση που ο μοντμοριλλονίτης κορεσθεί με την επίδραση διαφόρων βάσεων, θα προσροφά διαφορετικές ποσότητες νερού ανάλογα με την ευκολία υδάτωσης των κατιόντων (Ζαχαρίου-Δώδου, 1995).



Σχήμα 2.13 Προσρόφηση μορίων νερού στο διαστοιβαδικό χώρο του μοντμοριλλονίτη [10].

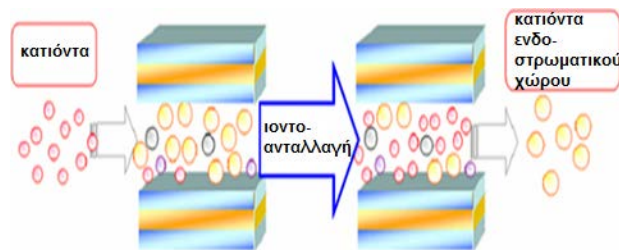
Το ποσοστό του νερού που προσροφάται από το μοντμοριλλονίτη είναι μεγάλο, λόγω των ασθενών δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των διαδοχικών του στρωμάτων και εξαρτάται από το είδος, το μέγεθος και το σθένος του ανταλλάξιμου κατιόντος που βρίσκεται δεσμευμένο στο διαστρωματικό του χώρο καθώς και από το μέγεθος και τη θέση του φορτίου των διαδοχικών φύλλων του πυριτίου. Όταν οι σμεκτιτικοί άργιλοι υποβάλλονται σε αυξανόμενα επίπεδα υγρασίας λαμβάνει χώρα σταδιακή ενυδάτωση των εσωτερικών επιφανειών. Τρεις παράγοντες επιδρούν στην προσρόφηση μορίων νερού από τους σμεκτίτες (MacEwan and Wilson, 1980; White and Pichler, 1959):

- Το μέγεθος της αρνητικής φόρτισης στο διαστρωματικό χώρο. Η τελική αρνητική φόρτιση καθώς και η προέλευση αυτής παίζουν σημαντικό ρόλο στα σημεία εντόπισης των κατιόντων στην επιφάνεια των στρωμάτων. Στο μοντμοριλλονίτη η φόρτιση είναι αποτέλεσμα της τετραεδρικής υποκατάστασης του ιόντος του πυριτίου από το ιόν του αργιλίου. Η τάση διάταξης των κατιόντων δε συναντάται σε σμεκτίτες με οκταεδρική υποκατάσταση λόγω του γεγονότος ότι το φορτίο είναι τυχαία διανεμημένο στα οξυγόνα επιφανείας.
- Τα ανταλλάξιμα κατιόντα μεταξύ των επιφανειών του διαστρωματικού χώρου που εξισορροπούν την ολική αρνητική φόρτιση στην επιφάνεια του στρώματος. Ο τύπος των ανταλλάξιμων κατιόντων έχει σημαντική επίδραση στο βαθμό διόγκωσης του ορυκτού και στον προσανατολισμό των στρωμάτων νερού.
- Την αλληλεπίδραση των μορίων του νερού με τα ανταλλάξιμα κατιόντα και την επιφάνεια του διαστρωματικού χώρου του ορυκτού. Τα πολυσθενή κατιόντα προάγουν τη μονοστρωματική ρόφηση μορίων νερού αλλά περαιτέρω προσρόφηση οδηγεί σε

δομική αταξία. Τα κατιόντα δρουν έτσι ώστε να καταστήσουν το προσροφημένο νερό πιο ρευστό. Αντίθετα, μονοσθενή κατιόντα (όπως τα Na^+ και Li^+) ενισχύουν τα στερεή δομή των στρωμάτων του νερού, πιθανώς λόγω του διαχωρισμού τους από την επιφάνεια των στρωμάτων. Διασπών σε μικρό βαθμό την ημικρυσταλλική δομή των στρωμάτων νερού, καθώς τα ιόντα αυτά είναι διαλυμένα στη δομή του νερού.

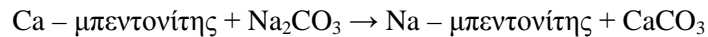
2.2.5.2 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα

Η ισόμορφη υποκατάσταση του τρισθενούς Al^{3+} έναντι του τετρασθενούς Si^{4+} στα τετράεδρα ή του δισθενούς Mg^{2+} αντί του τρισθενούς Al^{3+} στα οκτάεδρα προσδίδει αρνητικό φορτίο στο μοντμοριλλονίτη. Το αρνητικό αυτό φορτίο εξισορροπείται από ευκίνητα κατιόντα που είναι χαλαρά συνδεδεμένα με δυνάμεις Coulomb στην επιφάνεια των πυριτικών επιπέδων, με συνέπεια να μπορούν να εναλλάσσονται με άλλα κατιόντα ενός διαλύματος (Σχήμα 2.14). Τα πιο συνήθη ανταλλάξιμα κατιόντα είναι αυτά του ασβεστίου (Ca^{2+}), μαγνησίου (Mg^{2+}), νατρίου (Na^+) και υδρογόνου (H^+). Η κατιοντοανταλλαγή εξαρτάται από τη συγκέντρωση των κατιόντων στο διάλυμα και τις ιδιότητες των εναλλασσόμενων ιόντων (μέγεθος, ακτίνα ενυδάτωσης).



Σχήμα 2.14 Ανταλλαγή των ενδοστρωματικών κατιόντων του μοντμοριλλονίτη από άλλα κατιόντα.

Αν σε έναν ασβεστούχο μπεντονίτη προστεθεί ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), τότε τα ιόντα του ασβεστίου (Ca^{2+}) θα ανταλλαχθούν με τα ιόντα νατρίου (Na^+), παράγοντας προϊόν με μεγαλύτερη πλαστικότητα, σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:



Σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, όλα τα κατιόντα που έχουν δυνατότητα εναλλαγής θα αντικατασταθούν από ιόντα H^+ . Ο H^+ -μοντμοριλλονίτης που προκύπτει με αυτό τον τρόπο μπορεί να θεωρηθεί ως ασθενές οξύ και η εναλλαγή του ιόντος που συμβαίνει όταν προστίθεται διάλυμα καυστικού νατρίου στο αιώρημα του μπεντονίτη, θεωρείται ως ουδετεροποίηση των ομάδων του SiOH .

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του μπεντονίτη επιδρά και στη συνοχή του μορφοποιημένου αργιλικού υλικού, επηρεάζοντας την ανάπτυξη των δυνάμεων συνοχής μεταξύ των αργιλικών κόκκων. Η τιμή της εν λόγω ιδιότητας για το μοντμοριλλονίτη οφείλεται κατά 80% σε φορτία που είναι επακόλουθα δομικών υποκαταστάσεων και κατά 20% σε φορτία από ατελείς χημικούς δεσμούς στις κορυφές των κρυστάλλων (Weaver and Pollard, 1973). Τα ανταλλάξιμα ιόντα συνδέονται άμεσα με τη διογκωσιμότητα των σμεκτιτών. Όταν το ιόν του νατρίου είναι το επικρατέστερο ιόν, οι σμεκτίτες χαρακτηρίζονται από μεγάλη διογκωσιμότητα διότι το ιόν του νατρίου συμβάλλει θετικά στην ανάπτυξη πολλών προσανατολισμένων στρωμάτων νερού στο διαστρωματικό χώρο. Η ενυδάτωση που συνδέεται με το ιόν του νατρίου μπορεί να προκαλέσει διόγκωση σε τέτοιο βαθμό, ώστε να οδηγήσει στο διαχωρισμό των κρυστάλλων του σμεκτίτη, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη διασπορά και την ανάπτυξη κολλοειδών ιδιοτήτων. Στις περιπτώσεις που ανταλλάξιμα ιόντα είναι αυτά του ασβεστίου και μαγνησίου, οι μπεντονίτες διασπείρονται και διογκώνονται πολύ λιγότερο, ακόμα και όταν ενυδατωθούν πλήρως. (Δημήρκου-Ιωάννου, 1992; Ζαχαρίου-Δώδου, 1995).

2.2.5.3 Άλλες ιδιότητες

Η θιξοτροπία είναι μια ιδιότητα που χαρακτηρίζει τα αργιλικά ορυκτά που έχουν μικρό μέγεθος, όπως ο μοντμοριλλονίτης. Κατά την ανάμιξη του μπεντονίτη με περίσσεια νερού σχηματίζεται ένα αιώρημα, το οποίο μετά από σύντομο χρονικό διάστημα γίνεται πυκνότερο σχηματίζοντας ένα πήκτωμα. Το πήκτωμα ρέει υπό κλίση, εάν όμως μετακινηθεί, μετατρέπεται ξανά σε αιώρημα. Αυτή η μετατροπή από την υγρή στη στερεά κατάσταση είναι δυνατό να επαναλαμβάνεται. Η θιξοτροπική ιδιότητα του μπεντονίτη αφορά στο γεγονός ότι τα αιωρούμενα αργιλικά ορυκτά σταδιακά λαμβάνουν τέτοιες θέσεις, ώστε να σχηματίζουν ένα σκελετό. Ο σχηματισμός αυτός γίνεται με τέτοιο τρόπο, ώστε τα μόρια του νερού να εγκλωβίζονται στα κενά που δημιουργούνται ανάμεσα στα αργιλικά ορυκτά και να μην μπορούν να κινηθούν ελεύθερα. Κάθε χτύπημα μπορεί να χαλάσει το σκελετό και έτσι το αιώρημα μπορεί να κινηθεί και πάλι ελεύθερα (Besq et al., 2001; Odom, 1984).

Η προσθήκη μικρής ποσότητας μπεντονίτη σε νερό συνεπάγεται διαχωρισμό και διασπορά των κρυστάλλων, λόγω των χημικών και ενυδατικών ιδιοτήτων του. Το μικρό μέγεθος των κρυστάλλων σε συνδυασμό με το υπάρχον ηλεκτρικό φορτίο προκαλεί αμοιβαία απώθηση των σωματιδίων και έτσι δημιουργείται μια κατάσταση, η οποία μπορεί να χαρακτηριστεί ως κολλοειδής. Η προσθήκη μπεντονίτη σε νερό με αναλογία 5-6% οδηγεί στη δημιουργία ρευστού με μεγάλο ιξώδες, δηλαδή μεγάλη αντίσταση στη ροή. Όταν απομακρυνθεί η διατμητική τάση που ασκείται από τη ρευστή φάση, τα σμηκτικά σωματίδια σχηματίζουν δομή πηκτώματος (Περράκη, 2007). Το ιξώδες που αναπτύσσουν οι νατριούχοι μπεντονίτες οφείλεται κυρίως στο μικρό μέγεθος των σωματιδίων, τη μεγάλη επιφάνειά τους, την ικανότητα διασποράς καθώς και στα ηλεκτρικά φορτία των σωματιδίων. Αντίθετα, οι μπεντονίτες με κυρίαρχα ανταλλάξιμα κατιόντα αυτά του ασβεστίου (Ca^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}) δε χαρακτηρίζονται από υψηλό ιξώδες, ούτε θιξοτροπική συμπεριφορά, όταν βρεθούν σε μορφή υδατικών κολλοειδών διαλυμάτων. Με την ενεργοποίηση αυτών των μπεντονιτών υπάρχει δυνατότητα τροποποίησης των κολλοειδών ιδιοτήτων τους, οι οποίες παίζουν καθοριστικό ρόλο στη χρήση τους ως συνδετικά υλικά (Odom, 1984; Ono and Watanabe, 1951).

Τα κοιτάσματα του μπεντονίτη παρουσιάζονται με ποικίλα χρώματα, όπως λευκό σταχτί, κίτρινο, πράσινο, κιτρινοπράσινο, μαύρο κλπ., ανάλογα με την προέλευση και τη χημική τους σύσταση. Κιτρινοπράσινο ή γκρι χρώμα χαρακτηρίζει, συνήθως τα επιφανειακά στρώματα του ορυκτού, λόγω της ύπαρξης τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}). Ο μπεντονίτης κοντά στην επιφάνεια παρουσιάζεται σε κυψελώδη μορφή που οφείλεται στις αλληπάλληλες διογκώσεις και αποδιογκώσεις κατά τις περιόδους των βροχών και της ξηρασίας, αντίστοιχα. Τα κοιτάσματα του μπεντονίτη στους βαθύτερους γεωλογικούς σχηματισμούς έχουν συνήθως κηρώδη μορφή και το χρώμα του μεταβάλλεται σε μπλε-πράσινο, καθώς ο σίδηρος απαντάται ως δισθενής (Fe^{2+}). Είναι δυνατό να συναντήσουμε μπεντονίτη με κιτρινοπράσινο χρώμα και στα βαθύτερα στρώματα, λόγω του γεγονότος ότι η οξειδωση προχωρά μέσω των ρωγμών του εδάφους (Δημήρκου-Ιωάννου, 1992; Περράκη, 2007).

2.2.6 Παραγωγή μπεντονίτη

Ο καλύτερης ποιότητας φυσικός νατριούχος μπεντονίτης παράγεται στις δυτικές Η.Π.Α. σε μια περιοχή μεταξύ των Black Hills της νότιας Dakota και Big Horn Basin στο Wyoming. Ο μπεντονίτης που παράγεται στις Ελλάδα, Αυστραλία, Ρωσία, Ινδία και Ουκρανία είναι νατριοασβεστούχος (Πανταζίδου, 2010). Η Ελλάδα παίζει καθοριστικό ρόλο στην παραγωγή του μπεντονίτη σε παγκόσμια κλίμακα. Η εξόρυξη πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο στα ορυχεία της νήσου Μήλου (S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.) και σε μικρότερες ποσότητες στη νήσο Κίμωλο (Μπεντομαιν Επιχειρήσεις Κιμώλου Α.Ε.). Η S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. αποτελεί το σημαντικότερο παραγωγό μπεντονίτη στον ελλαδικό χώρο, με κέντρο παραγωγής τα ορυχεία της Μήλου. Αποτελεί σήμερα τη μεγαλύτερη παραγωγό εταιρία στην Ευρώπη, καθώς και τη μεγαλύτερη εξαγωγική εταιρία μπεντονίτη στον κόσμο, με πωλήσεις μεγαλύτερες του 1 Mt ανά έτος. Εκμεταλλεύεται κοιτάσματα που βρίσκονται στη Βαυαρία, τη Βουλγαρία, τη Γεωργία και την Ουγγαρία. Ο Όμιλος S&B

απαρτίζεται από θυγατρικές και συνδεδεμένες εταιρίες, με ορυχεία, εργοστάσια, εγκαταστάσεις και κέντρα διανομής σε περισσότερες από 20 χώρες (Γερμανία, Γαλλία, Ιταλία, Ισπανία, Βουλγαρία, Ουγγαρία, ΗΠΑ, Κίνα, Βραζιλία, Ινδία, Κορέα). Οι πωλήσεις μπεντονίτη κατευθύνονται στο εξωτερικό καλύπτοντας όλη την ευρωπαϊκή αγορά και σημαντικές αγορές της Αμερικής (ΗΠΑ, Καναδά, Βραζιλία). Άλλες αγορές στις οποίες το προϊόν έχει σημαντική παρουσία είναι εκείνες της Ανατολικής Μεσογείου, της Ρωσίας και φυσικά της Ελλάδας.

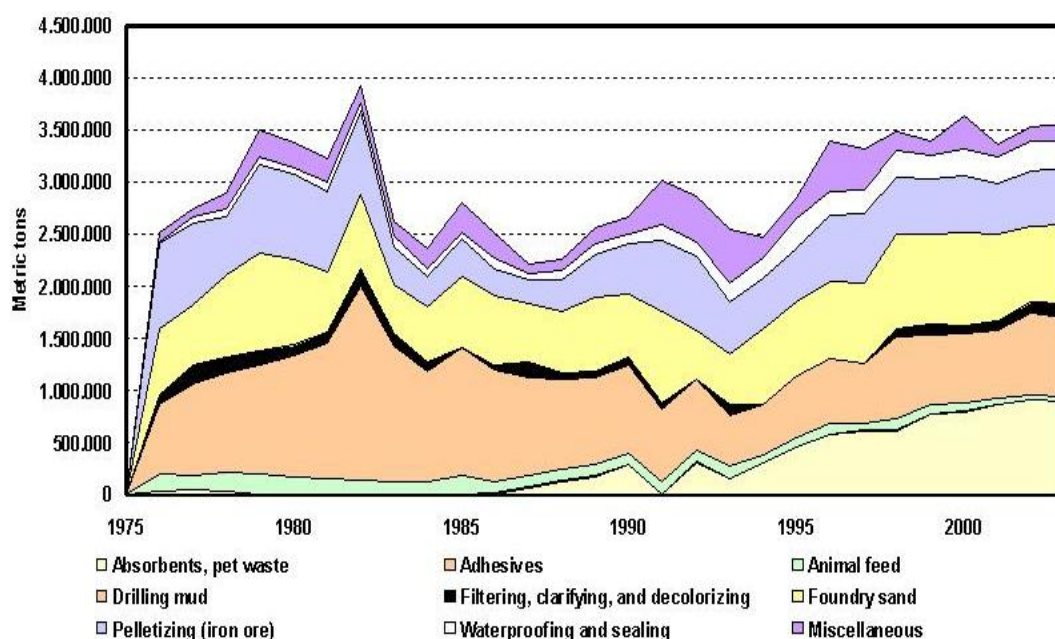
Πίνακας 2.1 Παραγωγή του μπεντονίτη για τα έτη 2004-2008 (tons) (Virta, 2010).

Χώρα	2004	2005	2006	2007	2008
Αλγερία	30.319	29.029	27.110	32.600	30.595
Αργεντινή	163.028	247.101	246.165	250.260	250.000
Αρμενία	561	732	720	1.129	1.100
Αυστραλία	265.000	223.000	220.000	255.000	250.000
Αζερμπαϊτζάν	40.000	40.000	40.644	50.459	5.000
Βολιβία	548	590	--	--	--
Βοσνία και Ερζεγοβίνη	24.353	24.882	24.645	32.912	32.000
Βραζιλία	227.126	221.300	235.481	21.451	31.557
Βουλγαρία	225.000	181.000	134.000	99.000	100.000
Μπούρμα	815	602	904	900	900
Χιλή	101	--	--	533	--
Κοινοπολιτεία Ανεξαρτήτων Κρατών	750.000	750.000	750.000	750.000	750.000
Κροατία	16.000	17.391	16.410	19.578	19.500
Κύπρος	155.717	150.000	150.000	150.000	150.000
Τσεχία	224.000	216.000	267.000	335.000	174.000
Αίγυπτος	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000
Γεωργία	1.800	7.876	4.487	5.000	5.000
Γερμανία	404.549	352.374	363.998	384.709	385.000
Ελλάδα	1.030.556	1.124.795	1.125.000	950.000	950.000
Γουατεμάλα	81.688	135.451	20.034	51.960	50.000
Ουγγαρία	6.449	9.000	6.600	5.400	5.400
Ινδονησία	5.000	5.000	5.500	5.500	6.000
Ιράν	193.046	261.888	260.000	250.000	240.000
Ιταλία	475.000	446.000	470.000	599.775	599.000
Ιαπωνία	455.282	421.629	425.000	430.000	430.000
Κένυα	50	50	50	60	60
FYROM	25.000	25.767	32.507	35.234	22.890
Μεξικό	564.015	425.630	435.273	613.895	374.933
Μαρόκο	85.400	85.400	80.400	81.000	80.000
Μοζαμβίκη	3.336	17.318	3.515	3.600	3.600
Νέα Ζηλανδία	10.050	7.590	3.028	6.154	753
Πακιστάν	6.316	15.671	23.773	24.000	25.000
Περού	18.471	18.500	19.000	21.451	31.557
Φιλιππίνες	3.560	1.000	1.000	1.148	1.100
Πολωνία	66.143	86.331	93.880	105.943	121.031
Ρουμανία	22.337	20.226	21.165	16.911	16.600
Σερβία	75	75	75	75	75
Σλοβακία	69.252	75.752	93.373	121.347	95.056
Νότιος Αφρική	55.859	139.833	32.878	45.778	44.067
Ισπανία	156.760	105.000	154.746	155.000	150.000
Τουρκία	850.000	925.000	950.000	930.000	900.000
Τουρκμενιστάν	50.000	50.000	50.000	50.000	50.000
Ουκρανία	300.000	300.000	300.000	300.000	300.000
Η.Π.Α.	4.550.000	4.710.000	4.940.000	4.820.000	5.030.000
Ζιμπάμπουε	500	500	500	100	100
Σύνολο	11.600.000	11.700.000	11.900.000	12.000.000	11.700.000

Η παγκόσμια παραγωγή του μπεντονίτη για τα έτη 2004-2008, σύμφωνα με το USGS Mineral Yearbook 2008, παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1 (συμπεριλαμβάνονται δεδομένα μέχρι και 21 Σεπτεμβρίου 2009). Πληροφορίες για την παραγωγή σε Κίνα και Καναδά δεν παρατίθενται λόγω της έλλειψης επαρκών στοιχείων. Για την Κίνα η παραγωγή για το 2007 υπολογίζεται κοντά στους 3.1 Mt (Virta, 2009; Virta, 2010). Συνολικά, η παγκόσμια παραγωγή του μπεντονίτη για το έτος 2008 ανήλθε στους 11.7 Mt, με τις Η.Π.Α. να είναι ο βασικός προμηθευτής, με την Ελλάδα (8% της συνολικής παραγωγής) και Τουρκία να ακολουθούν. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Συνδέσμου Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων η συνολική παραγωγή εξορυγμένου ορυκτού στον κλάδο του μπεντονίτη για την Ελλάδα ανέρχεται σε 845000 t για το έτος 2009 και 860000 t για το έτος 2010 (Virta, 2011), σημαντικά μικρότερη της παραγωγής του 2008 λόγω πτώσης της διεθνούς ζήτησης, ιδιαίτερα στον τομέα της χαλυβουργίας. Η χαμηλή ζήτηση, όπως είναι φυσικό επηρέασε και την παραγωγή ενεργοποιημένου μπεντονίτη η οποία ανήλθε σε 850000 t (Newman, 2008).

2.2.7 Εφαρμογές μπεντονίτη

Η ποικιλία των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του μπεντονίτη, οι οποίες είναι είτε εγγενείς είτε διαμορφώνονται μετά από κατάλληλη επεξεργασία, συντελούν στη χρήση του σε ένα ευρύ φάσμα τεχνολογικών εφαρμογών. Οι χρήσεις του μπορούν να διαχωριστούν σε συμβατικές και ειδικές. Στις συμβατικές χρήσεις διοχετεύεται το μεγαλύτερο ποσοστό του παραγόμενου μπεντονίτη, ενώ στις ειδικές χρήσεις κατατάσσονται οι πιο εξειδικευμένες χρήσεις, κάποιες από τις οποίες μπορεί να βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο (Ζαχαρίου-Δώδου, 1995; Πανταζίδου, 2010). Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζεται ενδεικτικά η διακύμανση των χρήσεων του μπεντονίτη στις Η.Π.Α., για τα έτη 1975 έως και 2003.



Σχήμα 2.15 Διακύμανση των χρήσεων του μπεντονίτη για τα έτη 1975-2005 στις Η.Π.Α. (Kelly and Matos, 2005).

2.2.7.1 Συμβατικές εφαρμογές

Χυτήρια: Στα χυτήρια χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι χύτευσης των μετάλλων. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε μίγματα προϊόντων άνθρακα και άλλων πρόσθετων υλικών και δρα ως συνδετικό υλικό της άμμου στην κατασκευή καλουπιών. Αναμιγνύεται με χαλαζιακή άμμο και νερό με σκοπό να καταστήσει την άμμο πλαστική και συνεκτική, ώστε να μπορεί να διαμορφωθεί γύρω του ένα πρότυπο και να κατασκευαστούν εκμαγεία συγκεκριμένων διαστάσεων και σχήματος που προορίζονται κυρίως για την παραγωγή

εξαρτημάτων αυτοκινήτων, βιομηχανικών και γεωργικών μηχανημάτων κ.α. Το σύστημα μπεντονίτη και νερού λειτουργεί ως λειαντικό, ελατώνοντας την τριβή μεταξύ των κόκκων της άμμου. Οι ιδιότητες των μπεντονιτών, οι οποίες παίζουν καθοριστικό ρόλο στη χύτευση των μετάλλων είναι η υγρή και ξηρή αντοχή σε συμπίεση, η υγρή αντοχή σε εφελκυσμό, η αντοχή σε συμπίεση σε υψηλές θερμοκρασίες και η ρευστότητα του μίγματος αργίλου-άμμου-νερού.

Τεχνικά έργα: Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως θιξοτροπικό πρόσθετο, υποστηρικτικό και λιπαντικό μέσο σε διαφραγματικά τοιχώματα και θεμελιώσεις σε σήραγγες καθώς και σε διάνοιξη μικροσηράγγων με τη μέθοδο προώθησης σωλήνων. Βρίσκει εφαρμογή στην παρασκευή ρευστοκονιάματος για τη συγκόλληση ρωγμών και ασυνεχειών πετρωμάτων και εδαφών. Ο μπεντονίτης συνιστάται ως υλικό στεγανοποίησης στην κατασκευή και αποκατάσταση χώρων ταφής απορριμμάτων αλλά και ως υλικό χαμηλής διαπερατότητας για τη στεγανοποίηση της βάσης και της επικάλυψης των χωματερών. Στον τομέα των οικοδομικών υλικών χρησιμοποιείται στις κονίες γρήγορης πήξης, παρεμποδίζοντας την πήξη του κονιάματος μέσα στην μπετονιέρα καθώς και για τη μεταφορά έτοιμου τσιμέντου. Οι χρήσεις του αυτές σχετίζονται με τις συνδετικές του ιδιότητες, τις ιδιότητες πλήρωσης, τη θιξοτροπία, το ιξώδες, τη στεγανότητα και την ελαστικότητα που διαθέτει.

Γεωτρήσεις πετρελαίου: Ο ρόλος του μπεντονίτη στις γεωτρήσεις είναι, κατά κύριο λόγο, στην παραγωγή της θιξοτροπικής ιλύος (drilling mud) που δρα σαν λιπαντικό και στεγανοποιεί τα τοιχώματα της γεώτρησης. Χρησιμοποιείται, επίσης στον καθαρισμό των τοιχωμάτων αυτών. Οι φυσικές ιδιότητες του μπεντονίτη που εκμεταλλεύεται η βιομηχανία πετρελαίου είναι το ιξώδες και η θιξοτροπία.

Σφαιροποίηση: Ο μπεντονίτης, λόγω της συνδετικής του ικανότητας και της δυνατότητας να δημιουργεί νέες κρυσταλλικές φάσεις, χρησιμοποιείται ευρέως στη σφαιροποίηση (pelletizing) του κονιοποιημένου σιδηρομεταλλεύματος και άλλων λεπτόκοκκων υλικών. Ο εμπλουτισμός των λεπτόκοκκων σιδηρομεταλλευμάτων απαιτεί μείωση του μεγέθους των κόκκων σε σημείο που να είναι δυνατή η απομάκρυνση των προσμίξεων. Στη συνέχεια με τη βοήθεια του μπεντονίτη, που λειτουργεί ως συνδετικό υλικό, το σιδηρομετάλλευμα σφαιροποιείται. Τα σφαιρίδια χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη τροφοδοσίας των υψικαμίνων για την παραγωγή χυτοσιδήρου ή χάλυβα. Προτιμώνται οι νατριούχοι μπεντονίτες γιατί μπορούν να σχηματίσουν ανθεκτικά σφαιρίδια, με την απαιτούμενη υγρή και ξηρή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.

Δέσμευση ραδιενεργών αποβλήτων: Η χρήση του μπεντονίτη στη τεχνολογία απομάκρυνσης υψηλά ραδιενεργών αποβλήτων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Καταρχήν, από μηχανικής απόψεως, συγκρατεί τα δοχεία με τα ραδιενεργά απόβλητα στη θέση τους και εμποδίζει την κατάρρευση της εκσκαφής. Λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης, την οποία παρουσιάζει, είναι δυνατή η ανακατανομή των πιέσεων που μπορεί να προκύψουν από τη θραύση του πετρώματος και η παρεμπόδιση της μετάδοσης των πιέσεων στα δοχεία. Κατά δεύτερον, απαιτείται η υψηλή υδατοστεγανότητα του μπεντονίτη ώστε να περιορίζεται και να επιβραδύνεται όσο το δυνατόν περισσότερο η πρόσβαση του νερού στα δοχεία. Τα δοχεία με τα απόβλητα διαβρώνονται πολύ αργά και διατηρούνται ως έχουν τουλάχιστο για χίλια χρόνια. Κατά τη διάρκεια αυτού του χρονικού διαστήματος, η τοξικότητα των υψηλά ραδιενεργών αποβλήτων ελατώνεται στο 1% της αρχικής τους τιμής. Η πολύ χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα του συμπαγούς μπεντονίτη, εξασφαλίζει ότι τα ραδιενεργά ακτίνια μπορούν να φτάσουν το περιβάλλον πέτρωμα μόνο μέσω διάχυσης από το στρώμα του μπεντονίτη. Αυτή η διάχυση γίνεται με ανταλλαγή κατιόντων εντός του μοντμοριλλονίτη, μια διαδικασία που υπολογίστηκε ότι ανεβάζει το χρόνο που χρειάζονται τα ακτίνια να διαπεράσουν το στρώμα του μπεντονίτη σε 10^4 - 10^6 χρόνια. Η τοξικότητα των περιεχομένων αποβλήτων μετά από αυτό το χρονικό διάστημα αντιστοιχεί σε αυτή των φυσικών κοιτασμάτων ουρανίου (Yu et. Al., 2007)

2.2.7.2 Ειδικές εφαρμογές

Τεχνολογία κεραμικών: Η προσθήκη μπεντονίτη σε κεραμικά υλικά αυξάνει την πλαστικότητα, το συντελεστή θραύσης και την ομοιογένειά τους και οδηγεί σε

ομοιόμορφο στέγνωμα χωρίς τη δημιουργία ρωγμών. Μεγάλη περιεκτικότητα του κεραμικού σε μπεντονίτη μπορεί να οδηγήσει σε αλλοίωση του χρώματος, δεδομένου ότι ο μπεντονίτης περιέχει σίδηρο, ο οποίος σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζει σκούρα καφέ υαλώματα.

Βιομηχανία χαρτιού: Η κύρια χρήση του μπεντονίτη σε αυτόν τον τομέα συνίσταται στην παρασκευή ειδικών χαρτιών ανατύπωσης, χωρίς άνθρακα. Βοηθώντας στην απομάκρυνση ινών, χρωμάτων, ρητινών και άλλων ανεπιθύμητων ουσιών από το χαρτοπολτό, συμβάλλει στη βελτίωση των ιδιοτήτων του χαρτιού. Επίσης, σε συνδυασμό με πολυμερή χρησιμοποιείται στη βελτίωση της συνοχής των συστατικών του πολφού αλλά και στον καθαρισμό του κυκλώματος του νερού με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του στη διαδικασία. Επιπλέον βρίσκει εφαρμογή στην επεξεργασία των τελικών αποβλήτων της μονάδας, επιτυγχάνοντας τη μείωση του ρυπαντικού τους φορτίου (BOD, COD).

Γεωργία: Οι μπεντονίτες και κυρίως οι ασβεστούχοι, χρησιμοποιούνται ως ρυθμιστές της οξύτητας των εδαφών και έχουν τη δυνατότητα λόγω της ικανότητας κατακράτησης νερού να διατηρούν την υγρασία σε ξηρά και αμμώδη εδάφη με σκοπό την αξιοποίησή τους. Μπορούν επίσης να συμβάλλουν στην εξυγίανση μολυσμένων εδαφών, δεσμεύοντας ορισμένα βαρέα μέταλλα και παρεμποδίζοντας έτσι την απορρόφησή τους από τα φυτά, καθώς και στην ελεγχόμενη δέσμευση ζιζανιοκτόνων. Η εφαρμογή του ως βελτιωτικό μέσο συμβάλλει στην αυξημένη απόδοση των καλλιεργειών, τη μικρότερη κατανάλωση νερού κατά την άρδευση και την ελάττωση της προσθήκης χημικών λιπασμάτων. Ερευνάται η δυνατότητα χρήσης των μπεντονιτών στην πρόληψη της διάβρωσης των εδαφών· η τοποθέτησή τους σε βάθος μπορεί να δημιουργήσει ένα προστατευτικό στρώμα, το οποίο αντιστέκεται στη διείσδυση των υπογείων διαβρωτικών ή υφάλμυρων νερών.

Αποχρωματισμός - κατεργασία τροφίμων: Οι μπεντονίτες με ανταλλάξιμα κατιόντα αυτά του ασβεστίου (Ca^{2+}) και του μαγνησίου (Mg^{2+}) χρησιμοποιούνται για τον αποχρωματισμό ζωικών και φυτικών λιπών, πετρελαιοειδών και λιπαντικών, παραφινών και άλλων ουσιών. Οι όξινα ενεργοποιημένοι μπεντονίτες, λόγω της αυξημένης ειδικής τους επιφάνειας και της εκλεκτικής προσροφητικής τους ικανότητας, είναι αποτελεσματικοί στον αποχρωματισμό, την απόσμηση, την αφυδάτωση και εξουδετέρωση βρώσιμων ελαίων ζωικής και φυτικής προέλευσης. Χρησιμοποιούνται, επίσης για τον αποχρωματισμό κρασιού, ξυδιού, μύρας, χυμών, ποτών και μελιού.

Προϊόντα οικιακής χρήσης: Ο μπεντονίτης βρίσκει εφαρμογή ως άμμος υγιεινής κατοικίδιων ζώων και τείνει τα τελευταία χρόνια να αντικαταστήσει άλλα προσροφητικά υλικά. Το σημαντικό πλεονέκτημά του είναι ότι απορροφά τα απορρίμματα σχηματίζοντας σβώλους που μπορούν να απομακρυνθούν με ευκολία, επιτρέποντας έτσι την επαναχρησιμοποίηση της υπόλοιπης άμμου. Άλλες εφαρμογές του μπεντονίτη σε προϊόντα οικιακής χρήσης είναι για τη σταθεροποίηση γαλακτωμάτων στα καλλυντικά, στην παρασκευή κρεμών, αλοιφών, σα μαλακτικό στα απορρυπαντικά κλπ.

Καθαρισμός υδάτων: Λόγω της προσροφητικής και ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως μέσο αποσκλήρυνσης του νερού. Σε συνδυασμό με θειικό αργίλιο συμβάλλει στη διαύγαση πόσιμου νερού και αποβλήτων. Το θειικό αργίλιο κροκιδώνει τον μπεντονίτη που έχει ήδη απορροφήσει τοξικές και κολλοειδείς ενώσεις που δε θα μπορούσαν να κατακαθίσουν με άλλον τρόπο. Μπορεί να μειώσει περίπου κατά 50% την περιεκτικότητα φθορίου στο πόσιμο νερό. Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός ως ιζηματοποιητής για την απομάκρυνση μικροβίων, βακτηρίων και ιών από την υδατική φάση. Ειδικά οι νατριούχοι μπεντονίτες προτιμώνται για τον καθαρισμό υδάτων που περιέχουν διάφορους τύπους βιομηχανικών ελαίων και οργανικών ρυπαντών.

Βιομηχανία χρωμάτων: Οι μπεντονίτες δρουν ως φορείς αιώρησης και διάγκωσης και η δομή του πηκτώματος που σχηματίζουν θεωρείται ότι βελτιώνει την εξάπλωση του χρώματος στις διάφορες επιφάνειες, ενώ ταυτόχρονα περιορίζει τη διείσδυση του χρώματος σε πορώδεις επιφάνειες. Οι οργανόφιλοι μπεντονίτες που έχουν υποστεί κατεργασία με αλκυλαμίνες είναι υδρόφοβοι και χρησιμοποιούνται στην παρασκευή ειδικών ανθεκτικών χρωμάτων και βερνικιών (Φιλιππακοπούλου, 2009).

2.2.8 Τροποποιήσεις του μπεντονίτη

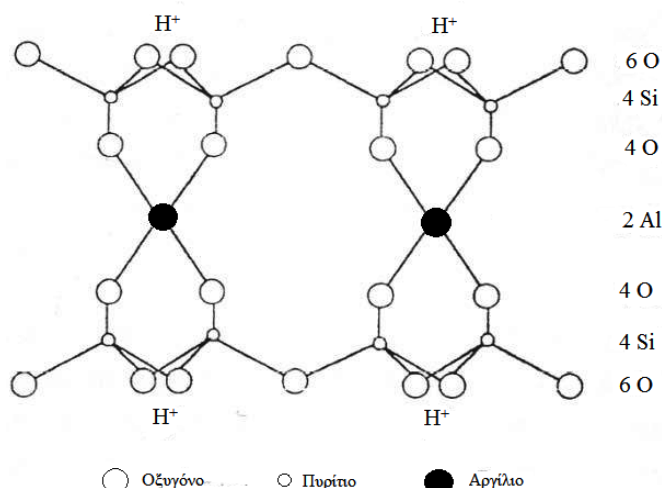
Οι ιδιότητες του μπεντονίτη μπορούν να επηρεαστούν σε μεγάλο βαθμό από την ενεργοποίησή του. Η ενεργοποίηση αυτή μπορεί να είναι είτε μηχανική (ξήρανση και λεπτομερής λειοτρίβηση) είτε χημική. Η χημική ενεργοποίηση συνίσταται σε ελεγχόμενη ανταλλαγή ιόντων σε ατελή σημεία του κρυσταλλικού πλέγματος του μοντμοριλλονίτη. Η ιοντική ακτίνα και το σθένος των ιόντων “υποκαταστατών” διαφέρουν από τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά των ιόντων που αντικαθίστανται. Τα ιόντα “υποκαταστάτες” συνδέονται χαλαρά στο πλέγμα του μοντμοριλλονίτη, με αποτέλεσμα να ανταλλάσσονται εύκολα με άλλα κατιόντα.

2.2.8.1 Όξινη ενεργοποίηση

Η όξινη ενεργοποίηση του μπεντονίτη θεωρείται μια απλή μέθοδος βελτίωσης της προσροφητικής ικανότητας του μπεντονίτη. Αποτελεί μια διαδικασία κατά την οποία ο μπεντονίτης εκχυλίζεται είτε με ανόργανα (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 κλπ.) (Bhattacharyya and Sen Gupta, 2007; Koyuncu, 2008; Srasra et al., 1989) είτε με οργανικά οξέα (φορμικό, οξικό, οξαλικό ή κιτρικό οξύ) (Salman et al., 2007). Οι όξινα ενεργοποιημένοι μπεντονίτες σε λειοτριβημένη μορφή χαρακτηρίζονται από μεγάλη ειδική επιφάνεια και μικροπορώδες με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν εξαιρετικές ροφητικές ιδιότητες και να καθίσταται δυνατή η χρησιμοποίησή τους ως προσροφητικά υλικά και καταλύτες. Η έκταση των μεταβολών που θα υποστεί το φυσικό ορυκτό κατά την ενεργοποίηση είναι συνάρτηση παραγόντων όπως ο τύπος, η συγκέντρωση και η ποσότητα του οξέος, η ποσότητα και η κοκκομετρία του μπεντονίτη, η θερμοκρασία και ο χρόνος επαφής του οξέος με τον μπεντονίτη (El Mouzdaahir et al. 2010).

Κατά την ενεργοποίηση του μπεντονίτη με ανόργανα οξέα λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω χημικές δράσεις:

- Διαλυτοποίηση των συνδρόμων συστατικών και ακαθαρσιών
- Ιοντοανταλλαγή των ιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}), καλίου (K^+) και νατρίου (Na^+) με κατιόντα υδρογόνου στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη
- Διαλυτοποίηση μέρους των ιόντων (Al^{3+}) που βρίσκονται δομημένα στα τετραεδρικά φύλλα και μέρους των ιόντων αργιλίου (Al^{3+}), μαγνησίου (Mg^{2+}) και σιδήρου (Fe^{3+}) στα οκταεδρικά φύλλα του μοντμοριλλονίτη (Benguella and Yacouta-Nour 2009; Doulia, et al., 2009; Özcan and Özcan 2004).



Σχήμα 2.16 Δομή του όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη (Πανταζίδου, 2010).

Συγκεκριμένα, οι κορυφές των αργιλοπυριτικών φύλλων ανοίγουν και διαχωρίζονται, ενώ τα φύλλα παραμένουν συνδεδεμένα στο κέντρο τους. Η επιφανειακή διάμετρος των πόρων αυξάνεται και μειώνονται τα τυφλά ανοίγματα. Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η όξινη ενεργοποίηση έχουν σημαντική επίδραση στη διαμόρφωση της

ειδικής επιφάνειας του υλικού. Η ειδική επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη κυμαίνεται μεταξύ 30 και 60 m² g⁻¹ και μετά την επεξεργασία με ανόργανα οξέα είναι δυνατό να αυξηθεί μέχρι και τα 300 m² g⁻¹ (Weng and Pan 2007). Όσο πιο έντονες είναι οι συνθήκες, τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια του ενεργοποιημένου μπεντονίτη, που φτάνει έως μία μέγιστη τιμή πέρα από την οποία ξεκινά μια προοδευτική μείωση. Οι βέλτιστες ιδιότητες του όξινα τροποποιημένου μπεντονίτη επιτυγχάνονται σε ηπιότερες συνθήκες από αυτές που αντιστοιχούν στη μέγιστη ειδική επιφάνεια. Ο όξινα επεξεργασμένος μπεντονίτης παρουσιάζει μια βαθμιαία μείωση της ποσότητας των οκταεδρικών κατιόντων (Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺) και εμφανίζεται εμπλουτισμένος σε SiO₂, προερχόμενου από τα τετραεδρικά φύλλα του μοντμοριλλονίτη. Αυτός ο εμπλουτισμός σε SiO₂ είναι σχετικός και οφείλεται στην επανακινητοποίηση των οκταεδρικών κατιόντων, τα οποία περνούν στο διάλυμα ενώ η πυριτία, λόγω του γεγονότος ότι είναι αδιάλυτη σε διαλύματα οξέων παραμένει στον μπεντονίτη. Η άμορφη πυριτία που δημιουργείται κατά την όξινη ενεργοποίηση θεωρείται ότι πιθανώς παρέχει νέα ενεργά προσροφητικά κέντρα στο μοντμοριλλονίτη (Eren and Afsin 2009; Hajjaji and Arfaoui 2009). Επιπλέον, ο βαθμός κρυσταλλικότητας του ακατέργαστου ορυκτού είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του επεξεργασμένου ορυκτού (Teng and Lin 2006). Στο Σχήμα 2.16 παρουσιάζεται η δομή του όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη.

Οι οργανικές ενώσεις συμμετέχουν σε μεγάλο βαθμό στη φυσική διαδικασία της διαλυτοποίησης των ορυκτών. Σημαντικός είναι και ο ρόλος των συμπλόκων που σχηματίζονται μεταξύ των οργανικών οξέων και των μετάλλων. Η δραστηριότητα της κάθε χημικής ένωσης κατά τη διαλυτοποίηση σχετίζεται άμεσα με την ικανότητα του οργανικού υποκαταστάτη να σχηματίζει σύμπλοκα με τα μέταλλα του ορυκτού. Οι βασικοί μηχανισμοί διαλυτοποίησης του μπεντονίτη με οργανικά οξέα είναι οι εξής:

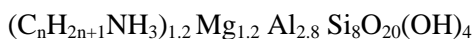
1. Μηχανισμός που προάγεται από πρωτόνια: τα οργανικά οξέα είναι ασθενή οξέα και δότες ηλεκτρονίων. Τα πρωτόνιά τους συνδέονται με τα ελεύθερα οξυγόνα που βρίσκονται στην επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη, με συνέπεια να εξασθενούν το δεσμό μετάλλου και οξυγόνου και να επιταχύνουν την αντίδραση διαλυτοποίησης. Ο ρυθμός διαλυτοποίησης καθορίζεται από το ρυθμό υδρόλυσης στην επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη.
2. Σχηματισμός οργανομεταλλικών συμπλόκων στο διάλυμα: τα ευδιάλυτα οξέα μπορούν να σχηματίσουν οργανομεταλλικά σύμπλοκα στο διάλυμα, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό τη διαλυτότητα του μοντμοριλλονίτη, καθώς και το βαθμό διαλυτοποίησής του. Αυτό συμβαίνει διότι ο σχηματισμός συμπλόκων αλουμινίου στο διάλυμα μετακινεί την ισορροπία προς την κατεύθυνση μιας αυξημένης φαινομενικής διαλυτότητας του μοντμοριλλονίτη και κατ' επέκταση και του βαθμού διαλυτοποίησής του.
3. Διαλυτοποίηση μέσω υποκαταστατών: σε αυτή την περίπτωση, τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα σχηματίζονται στη διεπιφάνεια στερεού-διαλύματος, εξασθενώντας έτσι το δεσμό κατιόντος-οξυγόνου, με αποτέλεσμα να καταλύεται η αντίδραση διαλυτοποίησης (Παναζίδου, 2010).

2.2.8.2 Οργανική τροποποίηση του μπεντονίτη

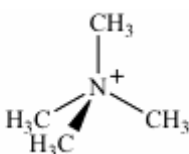
Η ικανότητα του μπεντονίτη να προσροφά και να δεσμεύει ρύπους από υδατικά διαλύματα και ύδατα είναι δυνατό να ενισχυθεί και να οδηγηθεί σε επιθυμητή εκλεκτικότητα του τελικού υλικού, με την ένθεση κατάλληλου τροποποιητικού μορίου στο πορώδες μέσο. Μια σημαντική μέθοδος τροποποίησης είναι αυτή που πραγματοποιείται με οργανικά μόρια. Οι μέθοδοι σύνθεσης οργανο-μπεντονιτών περιλαμβάνουν τη σύζευξη της επιφάνειας του μοντμοριλλονίτη με επιφανειοδραστικά μόρια (surfactants). Τα μόρια αυτά έχουν αμφιπολικό χαρακτήρα, δηλαδή σε αυτά είναι διακριτά τόσο πολικά (υδρόφιλα), όσο και μη πολικά (υδρόφοβα) τμήματα.

Ο ευρύτερα διαδεδομένος τρόπος τροποποίησης της επιφάνειας του μοντμοριλλονίτη από υδρόφιλη σε οργανόφιλη είναι η ιοντοανταλλαγή των ανόργανων αντισταθμιστικών κατιόντων (Na⁺, Ca²⁺) που βρίσκονται στην ενδοστρωματική περιοχή του ορυκτού, συνήθως με τεταρτοταγή ιόντα αλκυλαμμωνίου [(CH₃)₃NR]⁺ όπου R: αρωματικός δακτύλιος ή αλκυλομάδα, σε υδατικό αιώρημα (Σχήμα 2.17).

Έχει παρατηρηθεί ότι τα δισθενή ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}) ανταλλάσσονται με οργανικά κατιόντα, με μεγαλύτερη ευκολία από ότι τα μονοσθενή ιόντα νατρίου (Na^+) (Bilgiç, 2005). Παρατηρείται μεγάλη προτίμηση των αργίλων προς τα οργανικά μόρια, με συνέπεια η ιοντοανταλλαγή να είναι πλήρης, μέχρι κάλυψης όλων των θέσεων με αρνητικό φορτίο. Ένας γενικός χημικός τύπος οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με κατιόν του αλκυλαμμωνίου είναι (Μαρράς, 2008):

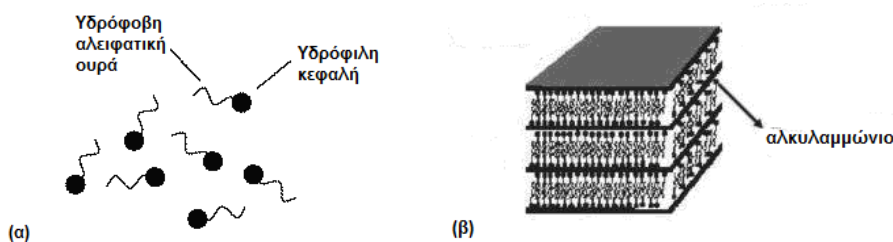


Κατά την προσρόφηση, τα κατιόντα του αλκυλαμμωνίου διανέμονται στην επιφάνεια των στρωμάτων, ενώ η αλειφατική ουρά βρίσκεται μακριά από την επιφάνεια (Σχήμα 2.18). Η θετικά φορτισμένη αμινομάδα προσκολλάται ισχυρά στις αρνητικές θέσεις της επιφάνειας, ενώ οι αλκυλομάδες καλύπτουν όση επιφάνεια επιτρέπει το μέγεθός τους, απωθώντας τα μόρια του νερού. Συνήθως, χρησιμοποιούνται μόρια με μεγάλη ευθεία ανθρακική αλυσίδα, έτσι ώστε να καλύπτεται όλη η επιφάνεια της αργίλου (Σκορδύλης, 1995).



Σχήμα 2.17 Κατιόν τριμεθυλαμμωνίου

Κατά την προσρόφηση επιφανειοδραστικών ιόντων αλκυλαμμωνίου από αργίλους, έχουν μετρηθεί προσροφημένες ποσότητες μεγαλύτερες από την κατιοντοανταλλακτική ικανότητα αυτών. Η προσρόφηση των κατιοντικών αμφίφιλων ουσιών από το μοντμοριλλονίτη καθορίζεται από δύο τύπους αντιδράσεων, οι οποίοι περιλαμβάνουν αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής και αντιδράσεις προσρόφησης, σε θέσεις όπου η εναλλαγή δεν είναι εφικτή. Οι τελευταίες σχετίζονται με αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε αλυσίδες υδρογονανθράκων καθώς και αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στους υδρογονάνθρακες με την επιφάνεια του ορυκτού. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις το τασιενεργό προσροφάται στον ενδοστρωματικό χώρο με ιοντοανταλλαγή, γεγονός που προκαλεί συσσωμάτωση του ορυκτού. Καθώς, όμως, η συγκέντρωση αυξάνεται η επιφανειοδραστική ουσία προσροφάται στις εξωτερικές επιφάνειες τόσο με ιοντοανταλλαγή όσο και μέσω υδρόφοβων δεσμών, οι οποίοι προκύπτουν από την αμοιβαία έλξη των αλκυλαλυσίδων του τασιενεργού συστατικού και συμβάλλουν στην ανάπτυξη θετικού φορτίου στην επιφάνεια του ορυκτού (Μαρράς, 2008).



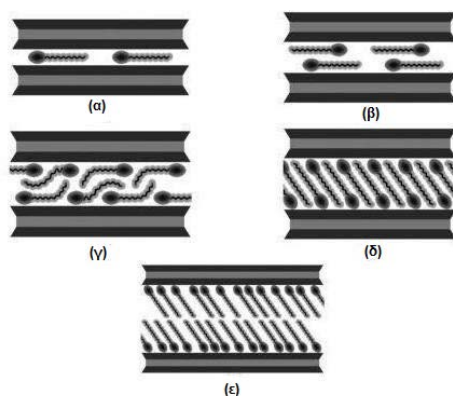
Σχήμα 2.18 (α) Ο βασικός χημικός χαρακτήρας τασιενεργών ουσιών και (β) σχηματική απεικόνιση οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη.

Ο δεσμός μεταξύ οργανικών κατιόντων και φορτισμένης επιφάνειας του μοντμοριλλονίτη είναι κυρίως ηλεκτροστατικός αλλά στην προσρόφηση συνεισφέρουν και άλλες δυνάμεις. Αυτές είναι κυρίως δυνάμεις Van der Waals μεταξύ αλειφατικών αλυσίδων και επιφάνειας, καθώς και μεταξύ γειτονικών προσροφημένων μορίων και γίνονται σημαντικότερες όσο αυξάνεται το μήκος της αλειφατικής αλυσίδας (Μαρράς, 2008). Κατά την προσρόφηση μεγάλων κατιόντων κυριαρχούν οι δυνάμεις Van der Waals, με ισχυρότερες

αλληλεπιδράσεις αυτές μεταξύ γειτονικών οργανικών κατιόντων. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι υπεύθυνες για την προσρόφηση οργανικών μορίων σε ποσότητα μεγαλύτερη από την κατιοντοανταλλακτική ικανότητα (Σκορδίλης, 1995).

Η οργανική τροποποίηση της επιφάνειας του μοντμοριλλονίτη επιδρά στις ιδιότητες του ορυκτού μειώνοντας την επιφανειακή ενέργεια και τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των φύλλων, αυξάνει την ικανότητα διαβροχής της ανόργανης επιφάνειας από τις πολυμερικές αλυσίδες και αυξάνει την απόσταση μεταξύ των επιπέδων της αργίλου (Ξυδάς, 2009). Τα επιφανειακά χαρακτηριστικά, το πορώδες, καθώς και η προσροφητική συμπεριφορά των μπεντονιτών εξαρτώνται σε πολύ μεγάλο βαθμό από το μέγεθος και τη διάταξη των οργανικών τροποποιητών στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη (Wang et al., 2004). Η ενυδάτωση των αντισταθμιστικών ιόντων νατρίου (Na^+) και η φύση των ομάδων Si-O προσδίδουν, όπως είναι γνωστό, υδρόφιλο χαρακτήρα στην επιφάνεια του ορυκτού. Σε αυτή την περίπτωση, οι οργανικές ουσίες προς απομάκρυνση δεν μπορούν να ανταγωνιστούν τα ισχυρά δεσμευμένα μόρια του νερού στις θέσεις προσρόφησης της επιφάνειας, γεγονός που καθιστά το μοντμοριλλονίτη αναποτελεσματικό προσροφητικό μέσο για οργανικά μόρια. Αντιθέτως, με την οργανική τροποποίηση του μπεντονίτη, οι αλληλεπιδράσεις με οργανικά μόρια, πολικά και μη, γίνονται ισχυρότερες και η προσρόφηση τέτοιων μορίων από διαλύματα εντονότερη (Ceyhan and Baybaş 2001; Σκορδίλης, 1995).

Διάφορα μοντέλα προσανατολισμού και διευθέτησης των αλκυλοαλυσίδων έχουν προταθεί, τα οποία βασίζονται σε αποτελέσματα χαρακτηρισμού της δομής του ορυκτού με περίθλαση ακτινών X. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το πάχος των μεμονομένων στρωμάτων του μοντμοριλλονίτη είναι 9.4-9.6 Å, ενώ το ύψος της αλυσίδας του αλκυλίου κυμαίνεται μεταξύ 4-4.5 Å, είναι δυνατό να εκτιμηθεί ο τρόπος διευθέτησης των μορίων της επιφανειοδραστικής ουσίας στον ενδοστρωματικό χώρο. Αναλόγως με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του οργανικού τροποποιητή, της πυκνότητας φορτίου του μοντμοριλλονίτη και της θερμοκρασίας ιοντοανταλλαγής (Ξυδάς, 2009), η διάταξή τους μπορεί να περιλαμβάνει μονό ή διπλό μοριακό στρώμα παράλληλο προς την επιφάνεια του ορυκτού, ψευδοτριπλό μοριακό στρώμα, καθώς επίσης και μονό ή διπλό μοριακό στρώμα προσανατολισμένο υπό γωνία προς την επιφάνεια του ορυκτού. Το ψευδοτριπλό στρώμα αποτελείται από τρεις αλκυλοαλυσίδες στις οποίες τα μη πολικά άκρα των αλυσίδων έρχονται το ένα πάνω στο άλλο (Σχήμα 2.19).



Σχήμα 2.19 Διεύθετηση των τασιενεργών στον ενδοστρωματικό χώρο σε μορφή (α) μονού και (β) διπλού μοριακού στρώματος παράλληλου προς την επιφάνεια του ορυκτού, (γ) ψευδοτριπλού μοριακού στρώματος, (δ) μονού και (ε) διπλού μοριακού στρώματος προσανατολισμένου υπό γωνία προς την επιφάνεια του ορυκτού (Μαρράς, 2008).

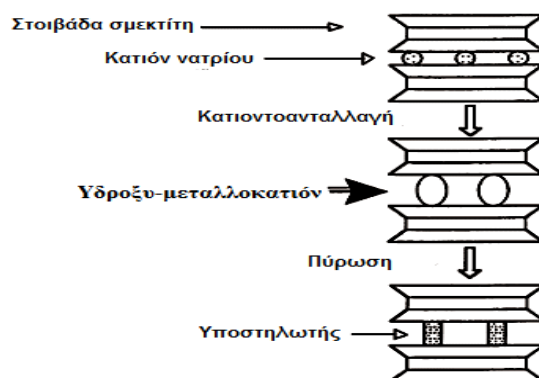
Η προσρόφηση του τασιενεργού στο ορυκτό επηρεάζεται και από το είδος του ανιόντος του άλατος του αλκυλαμμωνίου. Γενικά, η προσρόφηση του τασιενεργού με υδρόφοβους δεσμούς δυσχεραίνεται από τις απωθητικές δυνάμεις μεταξύ των πολικών κεφαλών. Έτσι, η παρουσία των ανιόντων παρεμποδίζει την επίδραση του θετικού φορτίου των κεφαλών αυτών. Τα δισθενή ανιόντα είναι πιο δραστικά στον περιορισμό του θετικού φορτίου σε σχέση με τα μονοσθενή. Επίσης, το βρώμιο (Br^-) σε σχέση με το χλώριο (Cl^-)

αποτρέπει αποτελεσματικότερα την ύπαρξη αποθητικών δυνάμεων μεταξύ των αλκυλαμμωνίων, ενθαρρύνοντας τη ανάπτυξη υδρόφοβων δεσμών (Μαρράς, 2008).

Το υψηλό κόστος των αλάτων των αλκυλαμμωνίων, η πολυπλοκότητα της σύνθεσης και το γεγονός ότι απαιτούνται μεγάλες ποσότητες αντιδραστηρίων για την αποτελεσματική επεξεργασία του ορυκτού μοντμοριλλονίτη, περιορίζουν την ευρεία χρήση των οργανο-μπεντονιτών στις διεργασίες καθαρισμού των υδάτων. Οι Zhu και Ma, (2008) μελέτησαν την ταυτόχρονη απομάκρυνση τασιενεργών και χρωμάτων από υδατικά διαλύματα και πρότειναν έναν μηχανισμό ενός σταδίου. Μια τέτοια προσέγγιση δίνει τη δυνατότητα χρήσης κατιοντικών τασιενεργών για την απευθείας σύνθεση οργανόφιλου μπεντονίτη μέσα στην υγρή φάση των αποβλήτων. Στη συνέχεια ο οργανικά τροποποιημένος μπεντονίτης, που παρήχθη με αυτό τον τρόπο, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών και στη συγκεκριμένη περίπτωση χρωμάτων, από το υδατικό διάλυμα. Έτσι η εξάλειψη του ενός σταδίου της συνολικής διεργασίας, δηλ. αυτό της ξεχωριστής σύνθεσης του οργανο-μπεντονίτη, μειώνει το κόστος και καθιστά τη μέθοδο πιο προσιτή. Μια άλλη εναλλακτική μέθοδος ικανή να καταστήσει τον μπεντονίτη υδρόφοβο, είναι αυτή που βασίζεται στη χρήση κατιοντικών πολυμερών, τα οποία εμπεριέχουν οργανικά κατιόντα με μη-πολικές ομάδες. Ο κατιοντικός πολυ-ηλεκτρολύτης EPI-DMA (polyepichlorohydrin—dimethylamine) προσδίδει θετικό φορτίο όταν εισαχθεί στο διαστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη και μετατρέπει τον μπεντονίτη σε ένα πολύ καλό προσροφητικό μέσο αρνητικά φορτισμένων ρυπαντικών ουσιών, όπως τα ανιοντικά αλλά και τα μη-ιοντικά χρώματα, από το νερό (Li et al., 2009). Σε σχέση με τους συμβατικούς οργανο-μπεντονίτες, αυτοί που προέρχονται από επεξεργασία με κατιοντικά πολυμερή έχουν χαμηλότερο κόστος. Επιπλέον, η χρήση της μεθόδου προλαμβάνει μια πιθανή δευτερογενή ρύπανση προερχόμενη από την εκρόφιση των τασιενεργών (Li et al. 2010).

2.2.8.3 Υποσύλωση του μπεντονίτη με μεταλλικά πολυκατιόντα

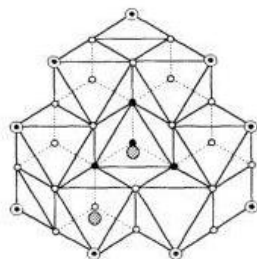
Η παρασκευή του υποστυλωμένου μπεντονίτη επιτυγχάνεται με την κατιοντοανταλλαγή μεταλλικών πολυκατιόντων στο μοντμοριλλονίτη και τη μετατροπή των πολυξοκατιόντων σε δεσμευμένα οξείδια στον ενδοστρωματικό χώρο του ορυκτού (Σχήμα 2.20). Οι μπεντονίτες που δημιουργούνται με αυτό τον τρόπο διατηρούν μόνιμα διαθέσιμο τον ενδοστρωματικό τους χώρο και το ύψος των υποστυλωτών μπορεί να ελεγχθεί και να καθοριστεί. Αρκετά διαφορετικά κατιόντα υποστήλωσης (όπως Al, Ni, Zr, Fe, Cr, Mg, Si, Bi, Be, B, Nb, Ta, Mo, Ti και Cu) έχουν χρησιμοποιηθεί και αναφέρονται στη σχετική βιβλιογραφία (Bouberka et al. 2005; Bouberka et al. 2006; Bouberka et al. 2009; Peng et al., 2005; Vinod and Anirudhan, 2002).



Σχήμα 2.20 Σχηματικό διάγραμμα παραγωγής υποστυλωμένου μπεντονίτη (Valenzuela Díaz and de Souza Santos, 1999).

Το κύριο πολυξοκατιόν που χρησιμοποιείται στην παρασκευή υποστυλωμένου μπεντονίτη είναι το ολιγομερές $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ή Al_{13} , το οποίο αποτελείται από ένα

κεντρικό τετράεδρο AlO_4 που περιβάλλεται από 12 οκτάεδρα του αλουμινίου και στις ελεύθερες κορυφές του φέρει οξυγόνα, υδροξύλια και μόρια νερού (Σχήμα 2.21).



Σχήμα 2.21 Το ιόν $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (Καραμάνης, 1997).

Η διαγώνιός του έχει μήκος περίπου 10 Å και η παρεμβολή του στο μοντμοριλλονίτη δημιουργεί αποστάσεις $d_{001} \approx 18$ Å. Συνήθως, παρασκευάζεται με δύο τρόπους. Είτε με υδρόλυση υδατικών αλάτων του Al^{3+} (συνήθως AlCl_3) σε NaOH μέχρι συγκεκριμένο λόγο $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$, είτε με διάλυση μεταλλικού Al σε HCl (Καραμάνης, 1997). Η παρασκευή των κατιόντων που ανταλλάσσονται με τα αντισταθμιστικά κατιόντα συνήθως λαμβάνει χώρα σε ξεχωριστό διάλυμα οπότε ακολουθεί η προσθήκη του αιωρήματος της αργίλου. Σε κάποιες περιπτώσεις, παρασκευάζονται παρουσία του αιωρήματος μπεντονίτη, οπότε η υδρόλυση συμβαίνει στο διαστρωματικό χώρο (Σκορδίλης, 1995). Η πρώτη μέθοδος είναι αποτελεσματικότερη αφού επιτρέπει καλύτερο έλεγχο του βαθμού υδρόλυσης.

Η μέθοδος παρέχει υποστηλωμένα υλικά με μεγάλο μικροπορώδες και αυξημένη ειδική επιφάνεια. Επιπλέον, τα υποστυλωμένα υλικά είναι θερμικά σταθερά, με συνέπεια να διατηρούν τις προσροφητικές και καταλυτικές τους ιδιότητες σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500° C. Η πολυπλοκότητα των δομών των υδροξυ-μεταλλοκατιόντων, που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομα υποστηλώματα δημιουργεί αρκετές δυσκολίες στην εφαρμογή της μεθόδου και κυρίως στην επίτευξη τελικών προϊόντων με επαναλήψιμα σταθερές ιδιότητες. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την υφή και τη δομή του προϊόντος είναι οι εξής: ο βαθμός υδρόλυσης που καθορίζει το μέγεθος και το φορτίο του υδρο-ολιγομερούς, η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης παρεμβολής, η συγκέντρωση και ο τρόπος ανάμιξης του διαλύματος του προς παρεμβολή συστατικού και του αιωρήματος του μπεντονίτη, ο τρόπος απομάκρυνσης των ολιγομερών που δεν παρεμβλήθηκαν ανάμεσα στα φύλλα (διαδοχικές εκπλύσεις ή μεμβράνες ώσμωσης), το pH και ο τρόπος ξήρανσης που μπορεί να διαμορφώσει το πορώδες (Σκαρίμπας, 1992; Σκορδίλης, 1995).

2.2.8.4 Θερμική κατεργασία – Ενεργοποίηση με μικροκόμματα

Η παρατεταμένη έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες αποτελεί μια απλή μέθοδο τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη. Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας, ως αποτέλεσμα της θερμικής κατεργασίας του μπεντονίτη, έχει σα συνέπεια τη βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας του ορυκτού. Οι διεργασίες της αφυδάτωσης και αφυδροξυλίωσης που λαμβάνουν χώρα κατά τη θέρμανση του μπεντονίτη συνοδεύονται, συνήθως από τη μετακίνηση των οκταεδρικών κατιόντων μέσα στο οκταεδρικό πλέγμα. Πέρα από τις δομικές μεταβολές που παρατηρούνται στο μοντμοριλλονίτη, η θερμική κατεργασία επιδρά στα χαρακτηριστικά της υφής καθώς και στην ικανότητα διασποράς της αργίλου (Bojemueller et al. 2001). Η αύξηση του πορώδους και της απόστασης μεταξύ των επιπέδων της αργίλου στο τελικό προϊόν αποδίδεται στην απώλεια των ροφημένων μορίων νερού από την επιφάνεια και τον ενδοστρωματικό χώρο του μπεντονίτη. Μετά την θερμική κατεργασία του μπεντονίτη στους 750° C, έχει παρατηρηθεί απώλεια βάρους που μπορεί να φτάσει έως και το 13.7% (Al-Asheh et al. 2003). Η έκθεση του μπεντονίτη σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί στην αποφυλλοποίηση των αργιλοπυριτικών φύλλων, παρέχει τη δυνατότητα απομάκρυνσης του μη-αργιλικού υλικού από το τελικό προϊόν και έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων κέντρων προσρόφησης, για την απομάκρυνση ρυπογόνων ενώσεων από υδατικά διαλύματα. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία

έκθεσης. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις κατά τις οποίες, η κατεργασία του μπεντονίτη σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες έχει αρνητικές επιπτώσεις στην προσροφητική του ικανότητα (El Mouzdahir et al. 2010).

Η μελέτη της τροποποίησης του μπεντονίτη με μικροκύματα έχει αρχίσει να αναπτύσσεται τα τελευταία χρόνια και θεωρείται ότι προσφέρει κάποια πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι ο γρήγορος ρυθμός της διεργασίας που είναι συνέπεια του άμεσου τρόπου διείδυσης των μικροκυμάτων στον πυρήνα των υπό επεξεργασία υλικών. Ενώ κατά τη θέρμανση με τη χρήση συμβατικού φούρνου παρατηρείται ελάττωση της διάχυσης της θερμότητας από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του μπεντονίτη, η ενεργοποίηση με μικροκύματα παρέχει τη δυνατότητα μηδαμινής απώλειας ενέργειας με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις. Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η δυνατότητα για ταχύτατο άνοιγμα/κλείσιμο της συσκευής με την οποία γίνεται η ενεργοποίηση του υλικού (Damardji et al. 2009). Οι Banat et al., (2007) στην έρευνα σχετικά με την απομάκρυνση της χρωστικής methylene blue από υγρά απόβλητα με τη χρήση διαφόρων τύπων τροποποιημένων μπεντονιτών, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο μπεντονίτης που ενεργοποιήθηκε με μικροκύματα παρουσίασε αυξημένη προσροφητική ικανότητα σε σύγκριση με το φυσικό αλλά και με τον όξινα ενεργοποιημένο.

2.2.8.5 Ανοργανο-οργανο-μπεντονίτες

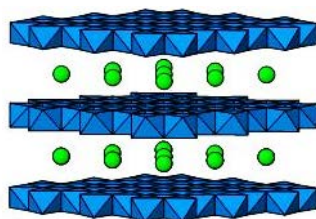
Όπως προαναφέρθηκε, η παραγωγή των υποστυλωμένων και των οργανόφιλων μπεντονιτών λαμβάνει χώρα μέσω της αντικατάστασης των ανταλλάξιμων κατιόντων, που βρίσκονται στον διαστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη, με μεταλλικά πολυκατιόντα και τασιενεργά, αντίστοιχα. Ο συνδυασμός των δύο μεθόδων είναι δυνατό να αποδώσει ένα νέο τύπο τροποποιημένου μπεντονίτη με βέλτιστες ιδιότητες. Οι υποστυλωμένοι άργιλοι παρουσιάζουν ασθενή συνάφεια προς τους οργανικούς ρύπους, γεγονός που οφείλεται στον υδρόφιλο χαρακτήρα της επιφανείας τους. Η επεξεργασία τους με επιφανειοδραστικές ουσίες προσδίδει στην επιφάνεια οργανόφιλο χαρακτήρα και παρέχει τους λεγόμενους “ανοργανο-οργανο-μπεντονίτες”, οι οποίοι αποτελούν αποτελεσματικά προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση οργανικών ρυπογόνων ουσιών από το νερό. Όταν το υποστυλωμένο αργιλικό υλικό έρθει σε επαφή με διάλυμα που περιέχει τεταρτοταγή ιόντα αλκυλαμμωνίου, τα τελευταία προσροφώνται τόσο στην επιφάνεια του μπεντονίτη όσο και στα υποστυλώματα (Bouberka et al., 2005; Bouberka et al., 2009).

Μια άλλη περίπτωση παραγωγής “ανοργανο-οργανο-μπεντονίτη”, που αναφέρεται στη βιβλιογραφία, είναι με χρήση του χουμικού οξέος. Οι υποστυλωμένοι άργιλοι βρίσκουν εφαρμογή στην απομάκρυνση του χουμικού οξέος από υδατικά διαλύματα, όμως μετά από δύο ή τρεις κύκλους επανειλημμένης χρήσης, το μέσο καθίσταται ανίκανο για περαιτέρω προσρόφιση. Το υλικό που προκύπτει μετά την προσρόφιση των χουμικών μεγαλομορίων μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση άλλων ρύπων από τα υγρά απόβλητα. Το χουμικό οξύ δεν προσροφάται μόνο στην εξωτερική επιφάνεια, αλλά εισχωρεί και στο διαστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη αυξάνοντας τις αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων του. Οι Vinod και Anirudhan, (2003) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο υποστηλωμένος μπεντονίτης που έχει υποστεί τροποποίηση μετά από προσρόφιση χουμικού οξέος παρουσιάζει έως και διπλάσια ικανότητα απομάκρυνσης κατιοντικών χρωμάτων από υδατικό διάλυμα, σε σύγκριση με το αρχικό υποστυλωμένο υλικό.

2.2.8.6 Άλλες μέθοδοι

Στις περιπτώσεις κατά τις οποίες η ιοντοανταλλαγή με κατιοντικά τασιενεργά, η υποστυλώση με μεταλλικά πολυκατιόντα, η όξινη ενεργοποίηση και η θερμική κατεργασία αποδεικνύονται ανεπαρκείς μέθοδοι τροποποίησης του μπεντονίτη, η προσοχή των ερευνητών εστιάζεται σε νέες κατευθύνσεις για την αξιοποίηση νέων σύνθετων προσροφητικών μέσων. Η τροποποίηση του μπεντονίτη με τη χρήση LDH (layered double hydroxide) βασίζεται στην εισαγωγή ανταλλάξιμων ανιόντων στο διαστρωματικό χώρο του

μοντιμοριλλονίτη και επιδρά σε σημαντικό βαθμό στη δομή και την υφή του ορυκτού. Το LDH αποτελείται από θετικά φορτισμένα φύλλα μεταλλικών υδροξειδίων και ανιόντα που βρίσκονται στον ενδοστρωματικό του χώρο ή στην επιφάνεια (Σχήμα 2.22). Είναι φυλλόμορφο υλικό με γενικό τύπο: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$, όπου με M^{2+} και M^{3+} συμβολίζονται τα δισθενή και τρισθενή μεταλλοκατιόντα και με A το ανιόν. Τα ανιόντα αυτά μπορούν να ανταλλαχθούν από άλλα ανιοντικά είδη και η φύση τους καθορίζει την ανιοντοανταλλακτική ικανότητα του LDH. Το τελικό προϊόν συνδυάζει τη δομή και τις ιδιότητες των αρχικών υλικών. Χαρακτηρίζεται από πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και συνολικό όγκο πόρων από ότι ο μπεντονίτης που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη και επιδεικνύει βελτιωμένες προσροφητικές ιδιότητες. Αυτό είναι αναμενόμενο, αφού κατά την τροποποίηση γίνεται εισαγωγή ενός νέου πορώδους υλικού στο διαστρωματικό χώρο του μοντιμοριλλονίτη. Επιπρόσθετα, αφού κατά τη διεργασία τροποποίησης δε λαμβάνει χώρα αποφυλλοποίηση του LDH, τα στρώματά του διατηρούν το θετικά τους φορτία. Έτσι, ο συνδυασμός τους με τα αρνητικά φορτία του μοντιμοριλλονίτη καθιστά το παραγόμενο προσροφητικό μέσο ικανό για ταυτόχρονη απομάκρυνση κατιοντικών αλλά και ανιοντικών ρυπογόνων ουσιών, που συνήθως συνυπάρχουν στα υγρά απόβλητα (Hu et al. 2007; Qiao et al. 2009).



Σχήμα 2.22 Δομή του LDH. Θετικά φορτισμένες στοιβάδες (μπλέ) και ενδοστοιβαδικά ανιόντα (πράσινο) [11].

Τα τελευταία χρόνια η παραγωγή νανοσύνθετων πολυμερών υλικών με ένθεση και ενσωμάτωση αργιλοπυριτικών ορυκτών σε αυτά, αποτελεί ένα ταχέως αναπτυσσόμενο πεδίο έρευνας. Τα υλικά πολυμερικής μήτρας παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα συγκρινόμενα τόσο με τα καθαρά πολυμερή όσο και με τα συμβατικά σύνθετα υλικά. Στα πλεονεκτήματα αυτά περιλαμβάνεται καταρχήν το χαμηλό βάρος, καθώς η βελτίωση των ιδιοτήτων επιτυγχάνεται με χαμηλό ποσοστό ορυκτού, γεγονός που αποδεικνύεται ενδιαφέρον και από οικονομικής απόψεως. Επίσης, χαρακτηρίζονται από ενισχυμένη μηχανική συμπεριφορά (αυξημένη αντοχή και μέτρο ελαστικότητας) και βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες (Wang, L. et al., 2008; Wang and Wang, 2007; Wang and Wang, 2008a). Για την αποφυγή της συσσωμάτωσης των σωματιδίων του μπεντονίτη, γεγονός που παρεμποδίζει τη δράση του ως αποτελεσματικό προσροφητικό μέσο, είναι απαραίτητη η προσθήκη προσθέτων (κυρίως πολυμερών) που δρουν ως σταθεροποιητικά. Τα φυσικά πολυμερικά υλικά, όπως το chitosan (CTS), κεντρίζουν το ενδιαφέρον των ερευνητών όσον αφορά στη χρήση τους, λόγω της βιοαποικοδομήσιμης και μη-τοξικής φύσης τους. Η παρένθεση του πολυμερικού υλικού στο μοντιμοριλλονίτη λαμβάνει χώρα μέσω της διασποράς νατριούχου μπεντονίτη σε διάλυμα CTS. Το φυλλόμορφο ορυκτό διογκώνεται κατά τη διάλυσή του και προκαλείται αντίδραση ιοντοανταλλαγής των ιόντων Na^+ με τις $-NH_3^+$ ομάδες του CTS (Monvisade and Siriphannon, 2009). Με την εισαγωγή κατάλληλων δραστικών ομάδων (πχ. του χουμικού οξέος) στα σύνθετα υλικά μπεντονίτη/πολυμερών είναι δυνατή η περαιτέρω βελτίωση των προσροφητικών τους ιδιοτήτων (Anirudhan et al., 2009; Anirudhan and Suchithra 2009).

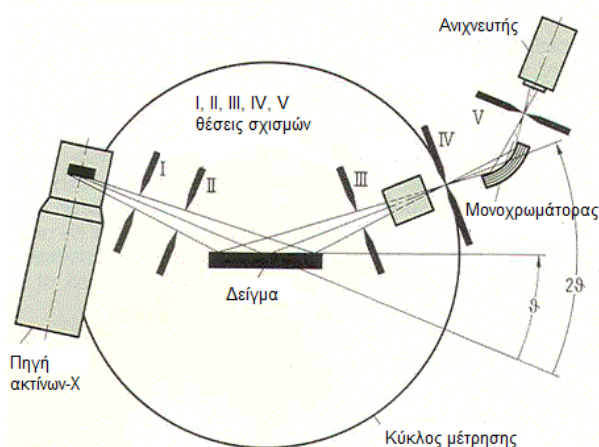
2.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού του μπεντονίτη

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι μέθοδοι χαρακτηρισμού του μπεντονίτη που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής, καθώς και αυτές για τις οποίες γίνεται αναφορά στο Κεφ. 4.

2.3.1 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Η παραγωγή των ακτίνων-X σε εργαστηριακές συσκευές γίνεται από συμβατικές πηγές, τις λεγόμενες λυχνίες ακτίνων-X. Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην παραγωγή ηλεκτρονίων και την επιτάχυνσή τους σε κενό. Στο Σχήμα 2.23 παρουσιάζεται η βασική γεωμετρική διάταξη του περιθλασιμέτρου ακτίνων-X. Οι χαρακτηριστικές γραμμές ακτίνων-X παράγονται κατά τον ιοντισμό των ατόμων από την μετάπτωση ηλεκτρονίων σε χαμηλότερες ενεργειακές στοιβάδες. Ο ιοντισμός των ατόμων επιτυγχάνεται με βομβαρδισμό τους με ηλεκτρόνια υψηλής κινητικής ενέργειας και εκδίωξη ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στοιβάδες.

Οι ακτίνες-X έχουν αξιοποιηθεί στη μελέτη της ύλης σε οποιαδήποτε μορφή (στερεή, υγρή και αέρια φάση) αλλά κυρίως στη μελέτη κρυσταλλικών στερεών. Η αρχή της μεθόδου της κρυσταλλογραφίας (περίθλαση ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο) βασίζεται στη διαπίστωση ότι κατά την πρόσπτωση των ακτίνων-X σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο, αυτό δρα ως φράγμα περίθλασης για τις ακτίνες-X, επειδή το μήκος κύματος λ των ακτίνων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις στα κρυσταλλικά υλικά (περίπου 2Å).



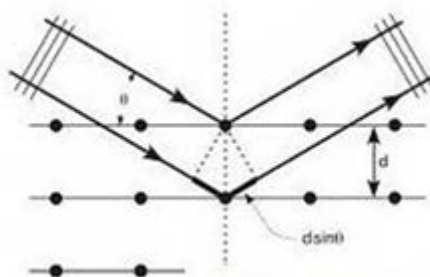
Σχήμα 2.23 Σχηματική αναπαράσταση περιθλασιμέτρου ακτίνων-X.

Κατά την πρόσκρουση των ακτίνων-X στην κρυσταλλική επιφάνεια, ένα μέρος αυτής σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται στο πρώτο επίπεδο της κρυσταλλικής επιφάνειας, ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται στο δεύτερο επίπεδο, ένα μικρότερο μέρος σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται στο τρίτο επίπεδο κ.ο.κ. Τέλος, ένα σημαντικό μέρος απορροφάται από τον κρύσταλλο. Επειδή τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά στο πλέγμα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες-X έχουν μια ορισμένη συσχέτιση φάσης μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να προκαλείται απόσβεση στις περισσότερες διευθύνσεις σκέδασης. Οι μόνες διευθύνσεις σκέδασης στις οποίες δε συμβαίνει απόσβεση είναι εκείνες στις οποίες εμφανίζεται ενισχυτική συμβολή σκεδαζόμενων δεσμών ακτίνων-X από τα περιοδικά διατεταγμένα άτομα του κρυστάλλου (Γιαννακάς, 2009). Η γεωμετρική θέση της δέσμης που περιθλάται σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη καθορίζεται από το νόμο του Bragg, ο οποίος βασίζεται στη θεώρηση του κρυστάλλου ως οργανωμένου σε ισαπέχοντα και παράλληλα επίπεδα, τα οποία ονομάζονται κρυσταλλογραφικά επίπεδα (Σχήμα 2.24). Ο νόμος του Bragg περιγράφεται από την εξίσωση:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

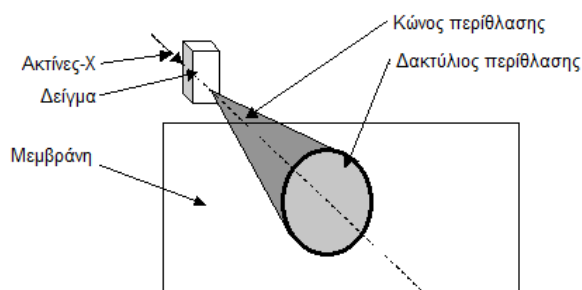
όπου n είναι μικρός ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ των δικτυωτών επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση και θ η γωνία πρόσπτωσης (ή ανάκλασης) στο κρυσταλλογραφικά επίπεδο. Η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των δικτυωτών επιπέδων για την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση.

Διαφορετικές ομάδες επιπέδων σε ένα πλέγμα έχουν διαφορετικές τιμές της μεταξύ τους απόστασης. Η απόσταση d_{hkl} μεταξύ δύο επιπέδων, μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τους δείκτες Miller ($h k l$) του επιπέδου και τις σταθερές πλέγματος (a, b, c). Η ακριβής σχέση εξαρτάται από το κρυσταλλογραφικό σύστημα (Στυλίδη, 2004).



Σχήμα 2.24. Νόμος του Bragg - Σκέδαση της δέσμης ακτινών-X από τα κρυσταλλικά επίπεδα [12].

Η τεχνική της περίθλασης των ακτινών-X (X-ray diffraction, XRD) χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό της δομής κρυσταλλικών υλικών. Η έλλειψη συνήθως μεγάλων κρυστάλλων σε ένα υλικό, οδηγεί στη χρήση δείγματος υπό μορφή σκόνης. Ένα δείγμα υλικού σε σκόνη περιέχει ένα τεράστιο αριθμό μικροκρυσταλλιδίων, διαστάσεων 10^{-7} - 10^{-4} m, οι οποίοι καταλαμβάνουν τυχαία όλους τους πιθανούς προσανατολισμούς. Μια δέσμη ακτινών-X, μετά την πρόσκρουση σε πολυκρυσταλλικό υλικό περιθλάται προς όλες τις πιθανές διευθύνσεις. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι κάθε κρυσταλλικό επίπεδο θα δημιουργήσει ένα κώνο ανακλώμενων ακτινών-X, απόλυτα χαρακτηριστικών για κάθε κρυσταλλικό στερεό (Σχήμα 2.25). Η ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής του υλικού επιτυγχάνεται με σύγκριση του καταγραφέντος ακτινογραφήματος με βάση δεδομένων που περιέχει τα ακτινογραφήματα σκόνης δεκάδων χιλιάδων ενώσεων, καθιστώντας εφικτή την ταυτοποίηση της προς μελέτη ένωσης (Γιαννακάς, 2009; Δήμος, 2009).



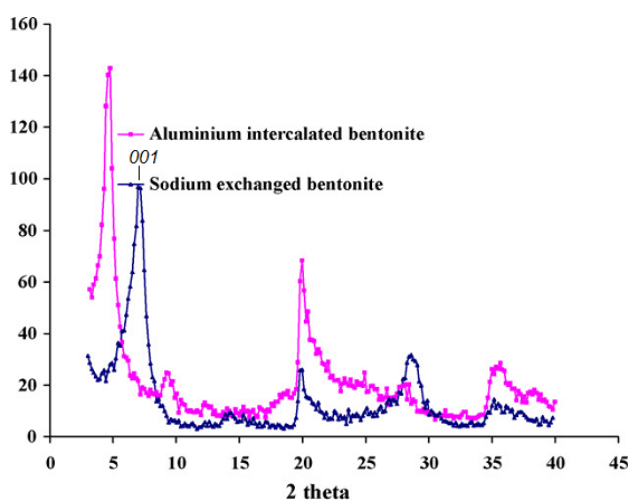
Σχήμα 2.25 Κώνοι ανακλώμενων ακτινών-X [13].

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X μας δίνουν ουσιαστικά πληροφορίες τριών τύπων (Αγγελακοπούλου, 2008; Γούρνης, 1998):

- (α) Από τη θέση των κορυφών λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με το κρυσταλλικό σύστημα και τις διαστάσεις (σχήμα, μέγεθος) της μοναδιαίας κυψελίδας.
- (β) Η ένταση των κορυφών παρέχει πληροφορίες σχετικά με το περιεχόμενο της μοναδιαίας κυψελίδας (τύπος ατόμων, διάταξη, προσανατολισμός) καθώς και μια ποσοτική ανάλυση της συγκέντρωσης κάθε υπάρχουσας φάσης σε ένα πολυφασικό δοκίμιο.
- (γ) Από τη μορφή των κορυφών λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος του κρυσταλλίτη, την ανομοιογενή καταπόνηση καθώς και τις ατέλειες του κρυστάλλου.

Για την μέτρηση της απόστασης του ενδοστρωματικού χώρου των φυλλόμορφων αργίλων, χρησιμοποιείται η τεχνική της περίθλασης ακτινών-X σε πολυκρυσταλλικό δείγμα. Κάθε οικογένεια κρυσταλλογραφικών επιπέδων χαρακτηρίζεται από την απόσταση d των παράλληλων και ισαπεχόντων ενδοκρυσταλλικών επιπέδων. Ο μοντιμοριλλονίτης κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα ($a \neq b \neq c$ και $\alpha = \beta = 90^\circ$, γ) με διαστάσεις κυψελίδας: $a = 5,18 \text{ \AA}$, $b = 9,00 \text{ \AA}$, $c = 9,55 \text{ \AA}$ και $\gamma = 90^\circ$). Η τιμή του c εξαρτάται από το βαθμό ενυδάτωσης

και το μέγεθος του αντισταθμιστικού ιόντος. Στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη, στα φάσματα ακτίνων-Χ εμφανίζονται μόνο οι ανακλάσεις (00ℓ) που αντιστοιχούν σε επίπεδα που είναι κάθετα προς την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [001]. Η διεύθυνση [001] είναι η διεύθυνση ανάπτυξης των φυλλόμορφων στρωμάτων. Στους αργίλους η απόσταση d_{001} είναι το άθροισμα του πάχους του φυλλιδίου και του ύψους του ενδοστρωματικού χώρου. Όταν ο μοντμοριλλονίτης βρίσκεται σε διασπορά σε υδατικό διάλυμα, η τιμή της απόστασης d_{001} είναι 20 Å. Με την απομάκρυνση των μορίων νερού από τον ενδοστρωματικό χώρο, παρατηρείται σύγκλιση των αργιλοπυριτικών φυλλιδίων, με αποτέλεσμα την συρρίκνωση της δομής του αργίλου και την απόσταση d_{001} να μειώνεται στα 9.6 Å. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στο πάχος του φυλλιδίου του αργίλου. Η ενδοστρωματική απόσταση υπολογίζεται αφαιρώντας την προαναφερθείσα τιμή του πάχους του φυλλιδίου, από την υπολογιζόμενη τιμή d_{001} για το κάθε δείγμα.



Σχήμα 2.26 Διάγραμμα XRD, νατριούχου και τροποποιημένου με παράθεση αργιλίου μπεντονίτη (Bouberka et al., 2009).

Μια δεύτερη σημαντική πληροφορία, που προκύπτει από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ είναι το πλάτος της ανάκλασης 001 (Σχήμα 2.26). Κατά την ξήρανση του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου, τα φυλλίδια των αργίλων καταβυθίζονται κατά μία ομογενή παράλληλη διεύθυνση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα φυλλίδια των φυλλόμορφων αργίλων να συνδέονται με την επιφάνεια του ενός παράλληλη προς την επιφάνεια του άλλου. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των φύλλων του αργίλου, που στοιβάζονται με αυτό τον τρόπο, τόσο πιο οξεία είναι η κορυφή 001, διότι αυξάνουν οι περιοχές του κρυστάλλου που έχουν σύμφωνη σκέδαση, περιοχές δηλαδή οι οποίες βρίσκονται κάθετα προς την επιφάνεια του δείγματος. Αν για κάποιο λόγο προκληθεί διατάραξη ενός μεσαίου φύλλου τότε παρατηρείται αποδιοργάνωση του πακέτου με αποτέλεσμα τη διαπλάτυνση της d_{001} κορυφής (Γούρνης, 1998; Kornmann, 2001; Μπακογιαννάκης, 1990; Nayak and Singh, 2007).

2.3.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου-Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η υπέρυθρη ακτινοβολία αποτελεί τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και περιλαμβάνει την περιοχή εκείνη που βρίσκεται μεταξύ της ορατής περιοχής και της περιοχής των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 14000 και 20 cm^{-1} . Το υπέρυθρο φάσμα διακρίνεται στο εγγύς (14000-4000 cm^{-1}), το κύριο (4000-400 cm^{-1}) και το άπω φάσμα (400-20 cm^{-1}). Οι απορροφήσεις των διαφόρων μορίων στην υπέρυθρη περιοχή (IR) οφείλονται σε διεγέρσεις δόνησης ή παραμόρφωσης-κάμψης των δεσμών καθώς και περιστροφής του μορίου (μοριακές διεγέρσεις), οι οποίες συμβαίνουν στη βασική στάθμη ηλεκτρονιακής ενέργειας του συστήματος. Η περιοχή στην οποία λαμβάνουν χώρα οι κυριότερες διεγέρσεις δόνησης-παραμόρφωσης είναι μεταξύ 4000-625 cm^{-1} και το ενεργειακό περιεχόμενο των δονήσεων αυτών είναι της τάξης 1-10 kcal/mol (Χουσεΐν, 1998).

Τα άτομα ή οι ομάδες ατόμων των μορίων μιας ουσίας ενώνονται με χημικές ελκτικές δυνάμεις σε δεσμούς χαρακτηριστικούς για κάθε ουσία. Ένας απλός διατομικός ομοιοπολικός δεσμός μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα ελατήριο με τις ατομικές μάζες στα άκρα του. Με αυτό το μοντέλο μπορούν να μελετηθούν οι ταλαντώσεις και οι περιστροφές των ατόμων καθώς επίσης και ορισμένες θέσεις ηρεμίας, όπως λειτουργούν και στο σύστημα του μορίου, αν προστεθεί κατάλληλη ενέργεια στη χημική ένωση. Η δόνηση αυτή των ατομικών μαζών είναι δυνατό να περιγραφεί με νόμο της απλής αρμονικής κίνησης του Hooke, σύμφωνα με τον οποίο η συχνότητα της κίνησης ν , δίνεται από τη σχέση:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.2)$$

όπου μ : η ανηγμένη μάζα [αρμονικός μέσος όρος των ατομικών μαζών: $(m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$, m_i οι ατομικές μάζες],

k : η σταθερά δύναμης του δεσμού.

Η μοριακή κίνηση όμως διέπεται από την κβαντική θεωρία, σύμφωνα με την οποία οι επιτρεπτές μεταπτώσεις δόνησης E_ν , καθορίζονται από την εξίσωση :

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (2.3)$$

όπου ν : κβαντικός αριθμός δόνησης ($\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$),

h : η σταθερά του Planck

Έτσι, αν το μόριο υφίσταται μία μετάπτωση από την χαμηλότερη ($\nu=0$) στην πρώτη ενεργειακή στάθμη ($\nu=1$), απορροφώντας υπέρυθη ακτινοβολία, η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας δίνεται από την αρχή του Bohr ($h\nu = E_1 - E_0$). Απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας προκαλεί τη διέγερση του μορίου σε υψηλότερες στάθμες δόνησης οι οποίες είναι κβαντισμένες. Η διαδικασία της απορρόφησης συμβαίνει μόνο αν υπάρχει μεταβολή στο μέγεθος και τη διεύθυνση της διπολικής ροπής του δεσμού. Με τον ίδιο τρόπο μία μετάπτωση από τη χαμηλότερη ($\nu=0$) στη δεύτερη στάθμη ($\nu=2$) θα συμβεί με μία συχνότητα 2ν . Η συχνότητα ν καλείται θεμελιώδης ενώ η 2ν πρώτη αρμονική. Σύμφωνα με την κατανομή Boltzman, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όλα σχεδόν τα μόρια βρίσκονται στις χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες δόνησης ($\nu=0$). Άρα οι μεταπτώσεις δόνησης σε ένα μόριο περιορίζονται σε αυτές που προέρχονται από τη χαμηλότερη στάθμη, ενώ ταυτόχρονα ένας κανόνας επιλογής απαγορεύει τις μεταπτώσεις που οι μεταβολές του κβαντικού αριθμού ν είναι μεγαλύτερες από τη μονάδα. Αυτός ο κανόνας περιορίζει τις παρατηρούμενες μεταπτώσεις στις θεμελιώδεις συχνότητες ν , έτσι τα φάσματα δόνησης έχουν κυρίως χαρακτηριστικές συχνότητες που αντιστοιχούν σε διάφορους δεσμούς στο μόριο. Σε αυτόν τον κανόνα επιλογής υπακούουν μόνο οι τέλει αρμονικές δονήσεις. Βέβαια στην πράξη οι μοριακές δονήσεις δεν είναι αυστηρά αρμονικές και ατονεί ο κανόνας επιλογής με την εμφάνιση ασθενών αρμονικών δονήσεων.

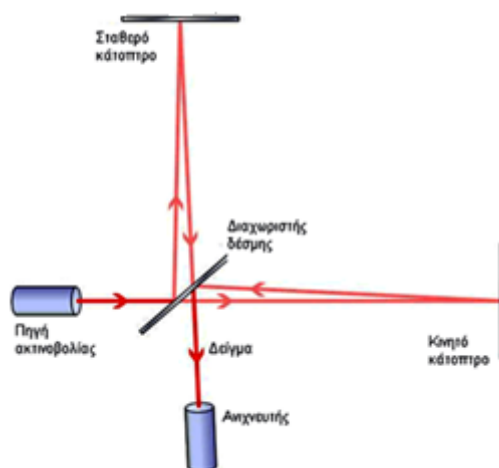
Μεταπτώσεις από τη θεμελιώδη στάθμη σε μεγαλύτερες από την πρώτη, προκαλούν την εμφάνιση των ανώτερων αρμονικών ζωνών (overtone bands), των οποίων οι συχνότητες είναι πολλαπλάσιες της θεμελιώδους συχνότητας δόνησης του μορίου. Οι ανώτερες αρμονικές ζώνες είναι ασθενέστερες των θεμελιωδών. Επιπλέον με τις θεμελιακές συχνότητες και τις ανώτερες αρμονικές, λόγω της αλληλοεπίδρασης των δονήσεων μεταξύ των μορίων, σε ένα φάσμα συνήθως εμφανίζονται και οι συνδυασμένες δονήσεις οι οποίες είναι το άθροισμα ή η διαφορά δύο ή περισσότερων θεμελιωδών ή ανώτερων αρμονικών δονήσεων. Οι εντάσεις των συνδυασμένων ζωνών είναι ανάλογες με εκείνες των ανώτερων αρμονικών.

Στα πολυατομικά μόρια, επειδή κάθε είδος χημικού δεσμού έχει διαφορετικές τιμές σταθεράς δύναμης και ανηγμένης μάζας, η απορρόφηση της ακτινοβολίας θα συμβαίνει σε μια περιοχή συχνοτήτων. Έτσι, αν περάσουν από το δείγμα διαφορετικές συχνότητες

υπερύθρης ακτινοβολίας θα εμφανιστεί μια σειρά από ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν στους θεμελιώδεις τρόπους δόνησης. Οι διάφοροι θεμελιώδεις τρόποι δόνησης υποδιαιρούνται στις ακόλουθες τάξεις (Σκαρίμπας, 1992; Χουσεΐν, 1998):

1. Οι δονήσεις τάσης (stretching vibrations) είναι αυτές κατά τις οποίες δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση χωρίς να αλλάξουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού. Είναι δε αυτές είτε μεμονωμένες δονήσεις είτε συζευγμένες. Οι συζευγμένες δονήσεις μπορούν να είναι συμμετρικές ή ασύμμετρες.
2. Οι δονήσεις κάμψης (bending vibrations) χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών. Διακρίνονται σε:
 - (α) Δονήσεις σείσης (*wagging vibrations*): παράγονται όταν μία μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
 - (β) Δονήσεις αιώρησης (*rocking vibrations*): συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας.
 - (γ) Δονήσεις στρέψης (*twisting vibrations*): συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.
 - (δ) Δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (*scissoring or deformation vibrations*): παράγονται όταν δύο μη συνδεδεμένα άτομα κινούνται μπρος - πίσω και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση.

Στην περιοχή τους εγγύς και κυρίως υπερύθρου φάσματος, παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων, ενώ στο άπω υπερύθρο φάσμα παρατηρούνται μεταβολές στην περιστροφή τους.

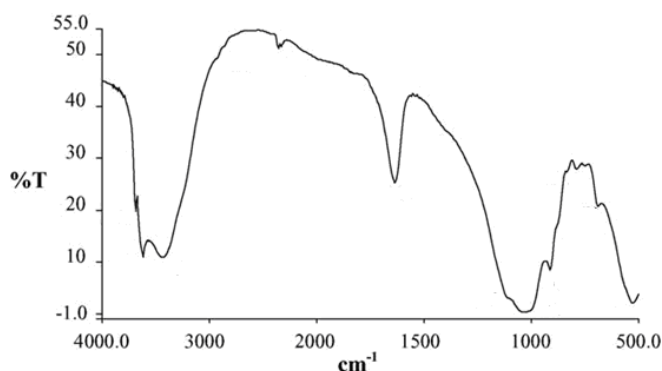


Σχήμα 2.27 Το βασικό σύστημα ενός φασματοφωτομέτρου FT-IR [15].

Η ανάλυση Fourier είναι μια διεργασία κατά την οποία κάθε καμπύλη διαιρείται σε ένα άθροισμα σειρών ημιτόνων και συνημίτονων, οι οποίες καλούνται σειρές Fourier. Η βασική αρχή λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου FT-IR μπορεί να γίνει αντιληπτή μελετώντας το Σχήμα 2.27. Η φωτεινή δέσμη προσπίπτει σε ένα διαχωριστή δέσμης, ο οποίος μεταδίδει ένα μέρος του φωτός και ένα άλλο μέρος το ανακλά. Όταν η φωτεινή δέσμη προσπίπτει στο διαχωριστή δέσμης, ένα μέρος ανακλάται σε ένα σταθερό κάτοπτρο και ένα μέρος μεταδίδεται σε κινητό κάτοπτρο. Οι ακτίνες που ανακλώνται από τα κάτοπτρα επανέρχονται στο διαχωριστή, όπου το μισό κάθε ακτίνας μεταδίδεται και το μισό ανακλάται. Μία επανενωμένη δέσμη διέρχεται στη διεύθυνση του ανιχνευτή και μια άλλη επανέρχεται πίσω στην πηγή. Αν τα δύο κύματα που φεύγουν από τα δύο κάτοπτρα και φτάνουν στον ανιχνευτή είναι στην ίδια φάση, αλληλεπιδρούν αθροιστικά δίνοντας ένα κύμα με διπλάσια ένταση. Όταν τα κύματα έχουν διαφορά φάσης 180° αλληλεπιδρούν αρνητικά και εξουδετερώνονται. Για ενδιάμεση διαφορά φάσης λαμβάνει χώρα μερική εξουδετέρωση (Γεωργαντάς, 2006).

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βασική μέθοδος για τον προσδιορισμό νέων ενώσεων, για την εξακρίβωση της δομής σύνθετων ανιόντων, για την ταξινόμηση των υλικών με βάση τη δομή τους και για την ποιοτική ανάλυση μιγμάτων με πολλές κρυσταλλικές φάσεις. Ως πλεονεκτήματα της μεθόδου θεωρούνται η οικονομία υλικού, η ταχύτητα επεξεργασίας, η δυνατότητα εφαρμογής σε κρυσταλλικές, μικροκρυσταλλικές και άμορφες ενώσεις, η άμεση αναγνώριση των κλάσεων των ενώσεων και η δυνατότητα ταυτοποίησης των ορυκτολογικών συστατικών του δείγματος.

Η τεχνική FTIR χρησιμοποιείται κατά κόρον ως μέθοδος χαρακτηρισμού και ταυτοποίησης φυλλόμορφων ορυκτών και ιδιαίτερα του μοντμοριλλονίτη (Hajjaji and El Afzaoui, 2009; Özcan and Özcan, 2004). Η φασματοσκοπία υπέρυθρου παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη δομή, τη σύνθεση και τις δομικές μεταβολές που προκαλούνται στο ορυκτό από τις διάφορες διεργασίες τροποποίησης. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον προσδιορισμό των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων που αποτελούν μέρος του μορίου καθώς όλες οι ομάδες (δεσμοί) απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένης συχνότητας. Μετατόπιση μάλιστα αυτών των κορυφών από τη συνήθη θέση τους μπορεί να προσφέρει επιπλέον σημαντικές πληροφορίες για τον προς μελέτη δονούμενο δεσμό (Δήμος, 2009). Στο Σχήμα 2.28 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα FTIR του μοντμοριλλονίτη.



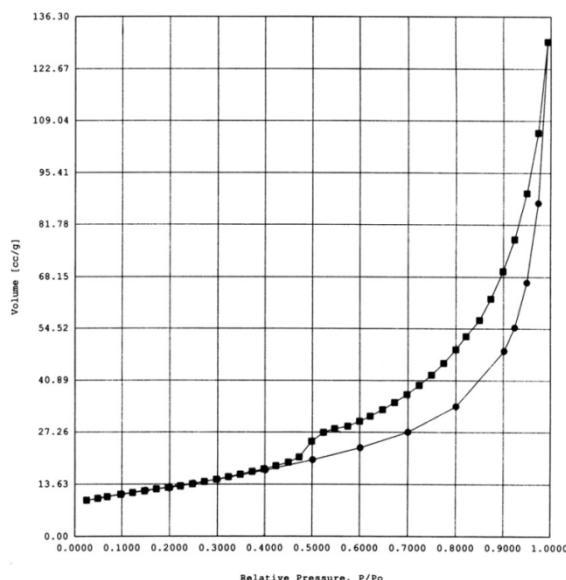
Σχήμα 2.28 Τυπικό FTIR φάσμα του μοντμοριλλονίτη (Tyagi et al., 2006).

2.3.3 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας – Μέθοδος B.E.T.

Ο όρος “ειδική επιφάνεια” ενός πορώδους υλικού αναφέρεται πάντοτε στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων του υλικού ανά μονάδα μάζας αυτού. Πολλές διεργασίες οι οποίες διεξάγονται στη διεπιφάνεια, όπως π.χ. η προσρόφηση, η ετερογενής κατάλυση κλπ επηρεάζονται σημαντικά από το μέγεθος της τιμής της ειδικής επιφάνειας. Η κλασική μέθοδος μέτρησης της ειδικής επιφάνειας πορωδών υλικών στηρίζεται στην προσρόφηση ενός εξειδικευμένου αδρανούς αερίου ή υγρού. Αν οι συνθήκες είναι τέτοιες ώστε να σχηματίζεται ένα μονομοριακό στρώμα και η καλυπτόμενη ανά μόριο επιφάνεια είναι γνωστή, τότε η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας παρέχει απευθείας την ολική επιφάνεια του δείγματος. Η ρόφηση από υγρή φάση (λιπαρών οξέων, αλειφατικών αλκοολών και άλλων οργανικών ουσιών όπως π.χ. πυριδίνης, βενζολίου) είναι περιορισμένης χρήσης λόγω του γεγονότος ότι το μέγεθος αυτών των μορίων είναι πολύ μεγαλύτερο από εκείνο πολλών αντιδρώντων μορίων. Ως εκ τούτου δεν έχουν πρόσβαση σε περιοχές της μικροπορώδους δομής, η οποία έχει σημαντική συνεισφορά στην ολική επιφάνεια. Οι συνθήκες μετρήσεις λαμβάνουν χώρα με φυσική προσρόφηση ενός αερίου ή ατμών με μικρές μοριακές διαστάσεις, έτσι ώστε να είναι δυνατή η διείσδυσή τους ακόμα και σε πόρους του υλικού της τάξεως μερικών Å.

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και γενικότερα η μελέτη της υφής των φυλλόμορφων αργίλων, πραγματοποιείται με προσρόφηση-εκρόφηση αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, 77 K (Σχήμα 2.29). Με μεταβολή της μερικής πίεσης P/P_0 του αζώτου πάνω από το στερεό από 0 έως 1 λαμβάνεται η ισόθερμος προσρόφησης, δηλαδή ο όγκος αερίου αζώτου που προσροφάται σε συνάρτηση με τη μερική του πίεση. Η προσρόφηση του αζώτου αποτελεί φυσική διεργασία και αποδίδεται στην ανάπτυξη

δυνάμεων Van der Waals. Τα μόρια του αζώτου αρχικά σχηματίζουν μονομοριακό στρώμα ως μερική πίεση $P/P_0 = 0,2-0,3$, αλλά καθώς αυτή αυξάνει, αυξάνονται και τα στρώματα προσρόφησης. Τέλος καθώς ο λόγος P/P_0 τείνει στη μονάδα συμβαίνει συμπύκνωση του αζώτου στην επιφάνεια και τους πόρους του στερεού (Σκορδίλης, 1995).



Σχήμα 2.29 Τυπικό διάγραμμα προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου του μοντμοριλλονίτη (Monvisade and Siriphannon, 2009)

Η πιο γνωστή μέθοδος μέτρησης της ειδικής επιφάνειας είναι αυτή που αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmet και Teller (B.E.T.). Είναι μια επέκταση της ισοθέρμου προσροφήσεως του Langmuir για πολυστρωματική ρόφηση, με την επιπλέον παραδοχή πως η θερμότητα προσρόφησης πάνω σε κάθε στρώμα, εκτός του πρώτου, είναι η ίδια και ίση με τη λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης του αζώτου. Θεωρώντας επίσης ότι δεν υπάρχει περιορισμός στο πλήθος των μονοστρωμάτων, προκύπτει η εξίσωση B.E.T.:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.4)$$

όπου: P_0 η πίεση κορεσμού, V ο όγκος του αερίου που προσροφάται σε πίεση P , V_m ο μέγιστος προσροφημένος όγκος για μονομοριακό στρώμα, C μια σταθερά η οποία σχετίζεται εκθετικά με τη μοριακή θερμότητα προσρόφησης για μονομοριακό στρώμα (E_1) και τη μοριακή θερμότητα συμπύκνωσης του αερίου (E_2), σύμφωνα με τη σχέση

$C = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}}$. Από τη χωρητικότητα της μονοστοιβάδας και θεωρώντας τα μόρια του μονομοριακού στρώματος σε πλήρη επαφή, είναι δυνατό να υπολογισθεί ο αριθμός των προσροφηθέντων μορίων και εξ αυτού η ειδική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου (Brunauer et al., 1938; Σιπητάνος, 1963; Στεριώτης, 1998).

Η γραφική παράσταση του όρου $P/V(P_0 - P)$ ως προς P/P_0 , για την περιοχή που ισχύει η εξίσωση B.E.T. ($0,05 < P/P_0 < 0,30$), παρέχει ευθεία γραμμή, με κλίση $(C-1)/V_m C$ και αποτέμνουσα $1/(V_m C)$. Υπολογίζεται ο όγκος του αερίου που απαιτείται για το σχηματισμό ενός μονοστρώματος και η σταθερά C . Λαμβάνοντας υπόψη την επιφάνεια του στερεού που καταλαμβάνει προσροφούμενο ένα μόριο αζώτου ($\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$), καθίσταται

δυνατός ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας του υλικού S_{BET} , από τη σχέση (Κωβαίος, 2007) (Στυλίδη, 2004):

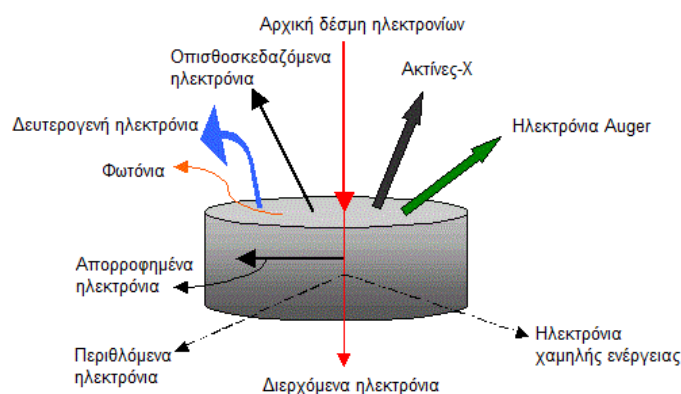
$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot \sigma \cdot N_A}{m \cdot V_o} \quad (2.5)$$

όπου N_A ο αριθμός Avogadro, m η μάζα του στερεού δείγματος και V_o ο μοριακός όγκος του αερίου (22400 cm^3 σε θερμοκρασία $25 \text{ }^\circ\text{C}$ και πίεση 1 bar) (Bulut et al., 2008b; Chen et al., 1999; Μπακογιαννάκης, 1990; Σκαρίμπας, 1992; Weng and Pan, 2007).

2.3.4 Μέθοδος προσρόφησης του MB – Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας

Η μέθοδος παρουσιάζεται αναλυτικά στην παραγρ. 5.2.2.2.

2.3.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Ηλεκτρονική ανάλυση Διασποράς ακτινών-X (SEM – EDS)



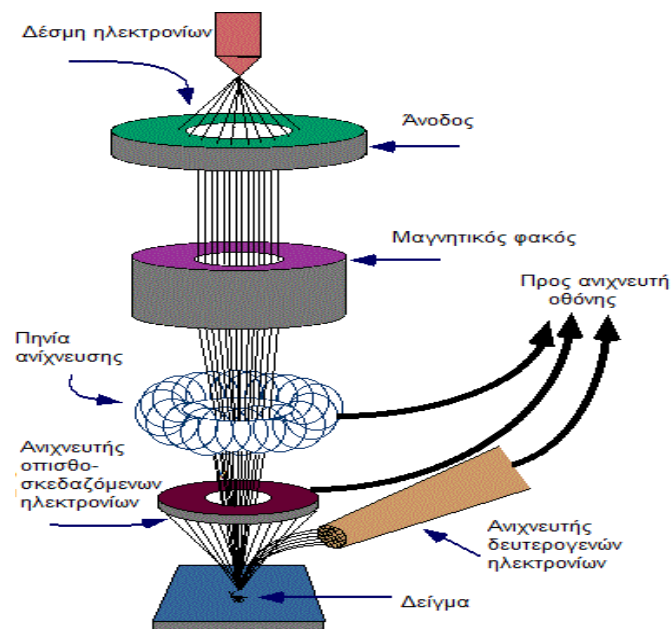
Σχήμα 2.30 Αλληλεπίδραση προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων-δείγματος στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία [16].

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και η μέθοδος Ανάλυσης της Διασποράς των ακτινών-X (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS ή EDX) μελετούν τα φαινόμενα αλληλεπίδρασης μιας ισχυρής ενεργειακά (με ενέργεια συνήθως της τάξης 5-20 keV) και καλά εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία προσπίπτει και σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος (βάθος αλληλεπίδρασης: 100 nm- 5 μm). Η ανάλυση στα οπτικά μικροσκόπια περιορίζεται σε μεγέθυνση στις 10^3 φορές, ενώ η μεγέθυνση στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια φτάνει το 10^6 . Η δέσμη των ηλεκτρονίων έχει χαρακτηριστικό μήκος κύματος της τάξης του 0,01 nm (Αγγελακοπούλου, 2008; Δήμος, 2009; Ξυδάς, 2009; Μαρράς, 2008).

Όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας προσπέσει στο δείγμα, μπορούν να προκληθούν διάφορα είδη αλληλεπιδράσεων, μέσα από τις οποίες είναι δυνατή η άντληση πληροφοριών για το δείγμα που εξετάζεται (Σχήμα 2.30). Αν το δείγμα είναι λεπτό, ένα κλάσμα των ηλεκτρονίων διέρχεται από αυτό χωρίς απώλεια ενέργειας. Αυτά ακριβώς τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται στη μικροσκοπία TEM (βλ. παρ. 1.2.3.6). Πολλά ηλεκτρόνια λόγω της αλληλεπίδρασης τους με το δείγμα υφίστανται σκέδαση και χάνουν μέρος της κινητικής τους ενέργειας. Έτσι, τα ηλεκτρόνια με τη μικρότερη κινητική ενέργεια θα παραμείνουν μέσα στο δείγμα. Ένα άλλο κλάσμα ηλεκτρονίων περιθλάται από κατάλληλα προσανατολισμένα κρυσταλλικά επίπεδα και παρέχουν κρυσταλλογραφικές πληροφορίες (diffracted electrons). Κάποια ηλεκτρόνια διεγείρουν χαρακτηριστικές δονήσεις του στερεού, οι οποίες μελετώνται αναλύοντας την απώλεια ενέργειας που υφίστανται τα πρωτογενή ηλεκτρόνια. Ένα κλάσμα των ηλεκτρονίων συγκρούονται με τα άτομα του στερεού και ανακλώνται προς τα πίσω (back scattering). Η οπισθοσκέδαση είναι εντονότερη όσο αυξάνει

η μάζα των ατόμων του δείγματος. Ένα μέρος των ηλεκτρονίων προκαλεί δημιουργία ακτινών-X και δευτερογενών ηλεκτρονίων Auger. Αρκετά ηλεκτρόνια χάνουν διαδοχικά ενέργεια σε διαδοχικές ανακλαστικές συγκρούσεις. Αυτά ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons). Για πολλά από αυτά η τελευταία απώλεια ενέργειας συμβαίνει στη επιφάνεια, ακριβώς πριν διαφύγουν από το στερεό. Τέλος, προκαλείται εκπομπή φωτονίων, που κυμαίνονται από το UV ως το IR, η οποία δημιουργεί καθοδοφωταύγεια (cathodoluminescence) και προκύπτει από ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και θετικών οπών (Γιαννακάς, 2009; Μαρράς, 2008).

Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια λειτουργούν όπως και τα οπτικά με τη διαφορά ότι χρησιμοποιούν μια εστιασμένη ακτίνα ηλεκτρονίων, αντί του φωτός, για να αναπαράγουν την εικόνα του αντικειμένου. Κατά βάση ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποτελείται από μια πηγή ηλεκτρονίων από την οποία ένα ρεύμα ηλεκτρονίων δημιουργείται και επιταχύνεται προς το δείγμα με την βοήθεια ενός θετικού δυναμικού, μια σειρά από μεταλλικά διαφράγματα και μαγνητικούς φακούς που επιτρέπουν την εστίαση του ρεύματος ηλεκτρονίων σε μια λεπτή, μονοχρωματική δέσμη, ειδικό δειγματοφορέα και διάφορους ανιχνευτές που μπορούν να καταγράψουν την εκπεμπόμενη ακτινοβολία που προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις του δείγματος με την μονοχρωματική δέσμη (Σχήμα 2.31).



Σχήμα 2.31 Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [17].

Η αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με το στερεό παρέχει πλήθος πληροφοριών για τη μορφολογία, την τοπογραφία των σωματιδίων του υλικού (μέγεθος, σχήμα, υφή), την κρυσταλλογραφία, τη χημική σύσταση καθώς και το βαθμό συσσωμάτωσης των πρωτογενών σωματιδίων, αν δεν πρόκειται για μονοκρυσταλλικό υλικό. Η τεχνική SEM λειτουργεί με βάση τη σάρωση του δείγματος με μία λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων και ανίχνευση των ανακλώμενων (back scattered) και των δευτερογενών (secondary) ηλεκτρονίων. Οι κατάλληλοι ανιχνευτές στο θάλαμο του δείγματος, οι οποίοι συλλέγουν τα ηλεκτρόνια, σχηματίζουν είδωλο σε καθοδικό σωλήνα αναπαράγοντας με αυτόν τον τρόπο τρισδιάστατη εικόνα της επιφάνειας του δείγματος με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Η διακριτική ικανότητα προκύπτει από τη διαφορετική κατεύθυνση των διαφόρων τμημάτων της επιφάνειας. Τα μέρη της επιφάνειας που είναι παράλληλα προς τον ανιχνευτή φαίνονται πιο φωτεινά ενώ αν είναι κάθετα ως προς τον ανιχνευτή φαίνονται σκοτεινά. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν χαμηλές ενέργειες (10-50 eV) και προέρχονται από την επιφάνεια του στερεού. Τα οπισθοσκεδαζόμενα (back-scattered) ηλεκτρόνια, προέρχονται από το εσωτερικό του στερεού και παρέχουν πληροφορίες για τη σύσταση αυτού, καθώς τα βαρύτερα άτομα

προκαλούν εντονότερη ανάκλαση της δέσμης των ηλεκτρονίων και εμφανίζονται πιο φωτεινά στην εικόνα που λαμβάνεται (Δήμος, 2009; Ξυδάς, 2009).

Η τεχνική FE-SEM (Field-emission Scanning Electron Microscopy) χρησιμοποιεί πηγή που παράγει δέσμη ηλεκτρονίων μικρότερης διαμέτρου, πιο συνεκτική και με έως και τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος ή φωτεινότητα από ότι μπορεί να επιτευχθεί με τις συμβατικές πηγές εκπομπών, με συνέπεια τη λήψη σαφέστερων, λιγότερο ηλεκτροστατικά παραμορφωμένων και με καλύτερη ανάλυση εικόνων (Lin et al., 2009).

Στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια η εκπεμπόμενη ακτινοβολία X είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό της χημικής σύστασης περιοχών του δείγματος ~ 10 nm (100 Å), όση δηλαδή είναι περίπου και η διαχωριστική ικανότητα του SEM (5 nm - 50 Å). Η ευκρίνεια στην τεχνική SEM εξαρτάται περισσότερο από τη φύση του υλικού. Συνήθως η μικρή ευκρίνεια είναι αποτέλεσμα παρατήρησης δείγματος με χαμηλή αγωγιμότητα, το οποίο δεν διαθέτει αρκετά ηλεκτρόνια για οπισθοσκέδαση. Το σύστημα της Ηλεκτρονικής Ανάλυσης Διασποράς των ακτίνων-X (EDS) προσαρμόζεται στο σύστημα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της επιφανειακής σύστασης των υλικών. Κατά τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ακτίνων-X, οι οποίες συλλέγονται με κατάλληλο ανιχνευτή και από το φάσμα έντασης αυτών συναρτήσει της ενέργειάς τους, πραγματοποιείται ποσοτική στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος. Η εκπομπή ακτίνων-X είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και έτσι είναι δυνατός ο υπολογισμός της επιφανειακής χημικής σύστασης ενός συγκεκριμένου τμήματος του δείγματος διαμέτρου περίπου 10 nm (Δήμος, 2009; Cheknane et al., 2010; Wang and Wang, 2008a).

2.3.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) η βασική διάταξη και αρχή λειτουργίας είναι παρόμοια με αυτή της SEM. Εδώ χρησιμοποιείται μια πιο ισχυρή ενεργειακά και καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων από την τεχνική SEM. Δεν ανιχνεύονται τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται αλλά αυτά που διαπερνούν το πολύ λεπτό δείγμα του υλικού, τα οποία αποτυπώνονται σε φωτογραφικό φιλμ τοποθετημένο κάτω από το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια καθώς διαπερνούν το δείγμα αλληλεπιδρούν με αυτό, ενώ λόγω της πολύ μεγάλης ταχύτητάς τους και άρα ενέργειάς τους, συμπεριφέρονται περισσότερο ως ηλεκτρομαγνητικά κύματα παρά ως σωματίδια. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνονται πληροφορίες για την δομή των σωματιδίων (υλικών) σε διαστάσεις νανομέτρων ενώ μπορεί να γίνει και στοιχειακή ανάλυση σε διατάξεις TEM εφοδιασμένες με οργανολογία EDS. Η ενέργεια των πρωτογενών ηλεκτρονίων είναι της τάξης των 100-200 keV (σημαντικά μεγαλύτερη σε σχέση με την τεχνική SEM) και η τυπική διακριτική ικανότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης φτάνει τα μερικά nm ή ακόμα και τα μερικά Angstrom (High Resolution TEM). Ως μειονέκτημα της μεθόδου θεωρείται το γεγονός ότι πολλά υλικά απαιτούν χρονοβόρα διαδικασία προετοιμασίας, κατά την οποία υπάρχει το ενδεχόμενο να διαφοροποιηθεί η δομή τους. Επιπλέον, η περιοχή παρατήρησης είναι μικρότερη από την αντίστοιχη της τεχνικής SEM και είναι πιθανό να μην είναι αντιπροσωπευτική για το σύνολο του δείγματος (Μαρράς, 2008; Wang and Wang, 2008b; Δήμος, 2009; Ξυδάς, 2009).

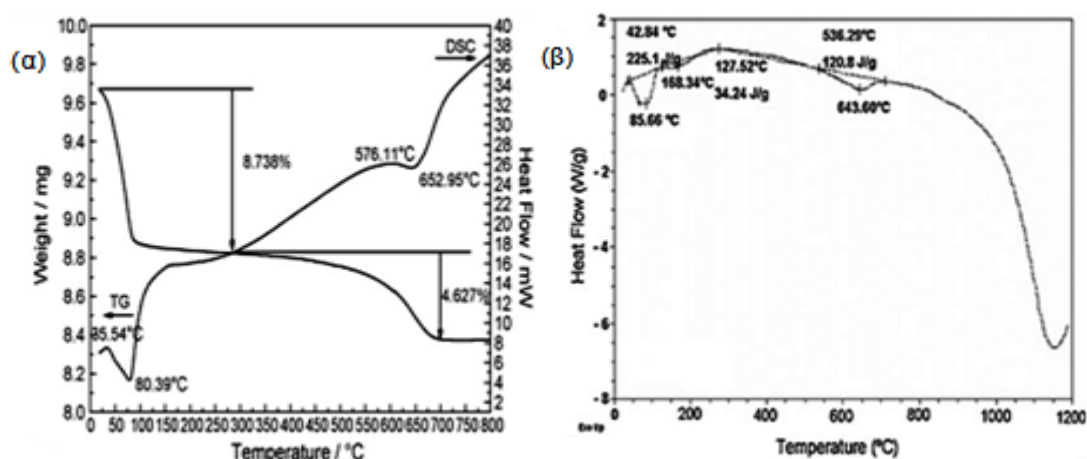
2.3.7 Θερμική ανάλυση

Ο όρος "θερμική ανάλυση" συμπεριλαμβάνει ένα σύνολο τεχνικών που αφορούν στη μελέτη των φυσικοχημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε ένα σύστημα κατά τη θέρμανση ή την ψύξη του. Η θερμοκρασία μεταβάλλεται γραμμικά, με σταθερό ρυθμό ανόδου ή καθόδου, ενώ η καταγραφή της μετρούμενης ιδιότητας γίνεται με συνεχή τρόπο. Η καταγραφή μιας συγκεκριμένης ιδιότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αποτελεί την καμπύλη θερμικής ανάλυσης. Η μελέτη του μεγέθους που μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία πραγματοποιείται είτε με τη μέτρηση της απόλυτης τιμής του, είτε με τη σύγκριση της σχετικής τιμής αυτού ως προς ένα δείγμα αναφοράς. Επιπλέον, είναι δυνατή η καταγραφή

του ρυθμού μεταβολής της παραγώγου της χαρακτηριστικής ιδιότητας με τη θερμοκρασία (derivative measurements). Στον Πίνακα 2.2 συγκεντρώνονται οι κυριότερες τεχνικές θερμικής ανάλυσης.

Πίνακας 2.2 Τεχνικές θερμικής ανάλυσης.		
Μεταβαλλόμενη ιδιότητα	Τεχνική	Συντομογραφία
Βάρος	Thermogravimetry	TG
	Derivative Thermogravimetry	DTG
Θερμοκρασία	Differential Thermal Analysis	DTA
Ενθαλπία	Differential Scanning Calorimetry	DSC

Η μελέτη της μεταβολής της μάζας ενός δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ονομάζεται θερμοβαρμετρία (TG) και γίνεται εφικτή με τη χρήση θερμοζυγού. Η διάταξη αποτελείται από έναν ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας, ο οποίος βρίσκεται μέσα σε φούρνο συνδυασμένος με προγραμματιστή ελέγχου ανόδου και καθόδου της θερμοκρασίας. Κατά την εκτέλεση του πειράματος η ατμόσφαιρα γύρω από το δείγμα είναι ελεγχόμενη και υπάρχει δυνατότητα διαβίβασης οποιουδήποτε αερίου. Η θέρμανση του δείγματος γίνεται με σταθερό ρυθμό, ο οποίος στις περισσότερες περιπτώσεις κυμαίνεται μεταξύ 5-20 °C/min (Μαρράς, 2008). Η έξοδος του σήματος μεταβολής του βάρους TG είναι δυνατό να παραγωγηθεί ηλεκτρονικά (dm/dt ή dm/dT , όπου m η μάζα, t ο χρόνος και T η θερμοκρασία) και να δώσει το παραγωγόγραμμα DTG, που υπολογίζεται σε mg/min.



Σχήμα 2.32 Τυπικά διαγράμματα (α) TG, DSC και (β) DTA για το χαρακτηρισμό μεντονίτη (Vimonses et al., 2009b; Yue et al., 2007).

Η Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) δίνει πληροφορίες για το θερμικό περιεχόμενο των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη θέρμανση ή την ψύξη ενός δείγματος. Υπολογίζεται σε mV σήματος και βασίζεται στην καταγραφή της διαφοράς της θερμοκρασίας ΔT μεταξύ του υπό ανάλυση δείγματος και ενός θερμικά αδρανούς υλικού αναφοράς, τα οποία θερμαίνονται ταυτόχρονα. Πρέπει να τονιστεί πως για τη λήψη αξιόπιστων μετρήσεων είναι απαραίτητο τα δύο δείγματα να βρίσκονται σε απόλυτα συμμετρικές θέσεις στο χώρο θέρμανσης, έτσι ώστε η μεταφορά θερμότητας να πραγματοποιείται με τον ίδιο ρυθμό. Αν υποθέσουμε ότι στο δείγμα μας πραγματοποιείται ένα ενδόθερμο φαινόμενο, τότε η θερμοκρασία στο δείγμα (T_{Δ}) θα είναι μικρότερη συγκρινόμενη με αυτή του δείγματος αναφοράς (T_A), η οποία κατά κανόνα ακολουθεί το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας του φούρνου. Αν καταγράψουμε στην έξοδο την διαφορά $\Delta T = T_A - T_{\Delta}$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας T_A , τότε λαμβάνουμε την καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Αντίστοιχα, αν το φαινόμενο που πραγματοποιείται στο δείγμα κατά την μεταβολή της θερμοκρασίας του φούρνου είναι εξώθερμο τότε το σήμα θα έχει αντίθετη φορά επειδή και η T_{Δ} θα είναι μεγαλύτερη της T_A . Η επιφάνεια της κορυφής που αντιστοιχεί στο θερμικό φαινόμενο σχετίζεται με την μεταβολή της ενθαλπίας (θερμικό

περιεχόμενο) του φαινομένου. Με κατάλληλη βαθμονόμηση (calibration) του οργάνου με υλικά που παρουσιάζουν θερμικά φαινόμενα γνωστής τιμής ενθαλπίας είναι δυνατός ο ποσοτικός προσδιορισμός αυτής και σε άγνωστα υλικά (Σκαρίμπας, 1992; Σκορδίλης, 1995).

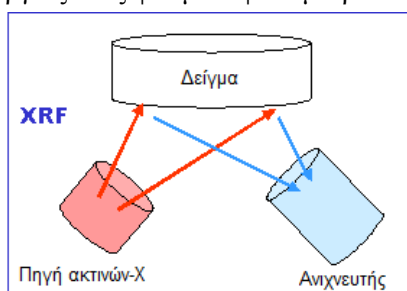
Η θερμική ανάλυση χρησιμοποιείται συχνά για το χαρακτηρισμό του μπεντονίτη (Damardji et al., 2009; Kang et al., 2009; Vimonses et al., 2009b; Yue et al., 2007) (Σχήμα 2.32).

2.3.8 Χημική Ανάλυση με Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-AES)

Η τεχνική ICP-AES είναι μία φασματοφωτομετρική τεχνική, η βασική αρχή της οποίας βασίζεται στο γεγονός ότι τα διεγερμένα ηλεκτρόνια εκπέμπουν ενέργεια σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, όταν επιστρέφουν στη βασική κατάσταση. Αν και κάθε στοιχείο εκπέμπει ενέργεια σε διάφορα μήκη κύματος, στην τεχνική αυτή είναι σύνηθες να επιλέγεται ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος για κάθε στοιχείο. Η ένταση της ενέργειας που εκπέμπεται είναι ανάλογη της ποσότητας (συγκέντρωσης) του στοιχείου αυτού, στο υπό ανάλυση δείγμα. Προσδιορίζοντας ποια μήκη κύματος εκπέμπονται από ένα δείγμα και τις αντίστοιχες εντάσεις, είναι δυνατή η εύρεση της στοιχειακής σύστασης ενός υλικού. Η διέγερση των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (Inductively Coupled Plasma, ICP) που παράγεται σε αέριο αργό (Ar) σε ατμοσφαιρική πίεση και διατηρείται με παροχή ενέργειας επαγωγικής σύζευξης από πεδίο υψηλής συχνότητας, που δημιουργείται από επαγωγικό πηνίο εναλλασσόμενου ρεύματος ~ 30 MHz και ισχύος ~1000-2000 W. Η θερμοκρασία του πλάσματος είναι τέτοια (6000-10000 K) ώστε να είναι κατάλληλη για την ατμοποίηση, διέγερση και ιονισμό των στοιχείων του δείγματος. Ως πλεονεκτήματα της μεθόδου θεωρούνται: η μείωση των χημικών παρεμποδίσεων από άλλα στοιχεία στο δείγμα λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επιτυγχάνονται, η δυνατότητα προσδιορισμού ακόμα και πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων στοιχείων, ο προσδιορισμός ευρείας κλίμακας συγκεντρώσεων και η υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια της (Hajjaji and El Afraoui, 2009; Ξυδάς, 2009).

2.3.9 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών-X (XRF)

Σε πολλές περιπτώσεις για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα του μπεντονίτη, λαμβάνει χώρα η ανάλυση γνωστή ως XRF (X-Ray Fluorescence). Η αρχή λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου XRF δίνεται στο Σχήμα 2.33.



Σχήμα 2.33 Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομέτρου XRF [18].

Οι πρωτογενείς ακτίνες-X που εκπέμπονται από την πηγή προξενούν εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτινών-X από το δείγμα (φθορισμός), των οποίων η ενέργεια είναι μικρότερη από αυτή των πρωτογενών ακτινών και εξαρτάται από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα. Οι χαρακτηριστικές αυτές ακτινοβολίες μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα στον ανιχνευτή, το οποίο ενισχύεται στον προενισχυτή, μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό στον ενισχυτή του συστήματος και αποθηκεύεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ανάλογα με την ενέργεια των ακτινοβολιών αυτών, προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων του δείγματος (ποιοτική ανάλυση) και από την έντασή τους, η σύσταση του δείγματος

(ποσοτική ανάλυση) (El Mouzdahir et al., 2010; Θεοχάρη, 1997; Hong et al., 2009; Roulia and Vassiliadis, 2005; Tahir and Rauf, 2006).

2.3.10 Μέτρηση πυκνότητας με τη μέθοδο της άνωσης (ASTM)

Η πυκνότητα του μπεντονίτη μπορεί να υπολογισθεί με τη μέθοδο της άνωσης, σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους της αμερικανικής εταιρίας δοκιμών (American Society for Testing and Materials, ASTM). Το δοκίμιο βυθίζεται σε υγρό γνωστής πυκνότητας και η πυκνότητα του προσδιορίζεται έμμεσα με υπολογισμό της άνωσης η οποία ασκείται σε αυτό. Το υγρό που χρησιμοποιείται θα πρέπει να εμφανίζει χαμηλή πτητικότητα και να μη διαλύει ή διογκώνει το υλικό. Η πυκνότητα του δοκιμίου υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{w}{a-b} \rho_L \quad (2.6)$$

όπου w είναι το βάρος του δοκιμίου, b είναι το βάρος του συστήματος συγκράτησης του δοκιμίου όταν βυθίζεται στο υγρό, a είναι το βάρος του συστήματος συγκράτησης μαζί με το δοκίμιο όταν βυθίζονται στο υγρό και ρ_L είναι η πυκνότητα του χρησιμοποιούμενου υγρού (Μαρράς, 2008; Tahir and Rauf, 2006).

2.3.11 Ποτενσιομετρία

Η ποτενσιομετρία ανήκει στην κατηγορία των ηλεκτρικών μεθόδων ανάλυσης και είναι από τις παλαιότερες μεθόδους ενόργανης ανάλυσης. Βασίζεται στη μέτρηση της ηλεκτρεγερτικής δύναμης ηλεκτροχημικού στοιχείου, δηλαδή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ ενδεικτικού ηλεκτροδίου του οποίου το δυναμικό είναι συνάρτηση της ενεργότητας του προς μέτρηση ιόντος και ηλεκτροδίου αναφοράς υπό μηδενική ροή ηλεκτρικού ρεύματος. Η τιτλοδότηση με ποτενσιομετρική ογκομέτρηση μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για την ποσότητα του επιφανειακού φορτίου των υλικών αλλά και για τις σταθερές των αντιδράσεων στις οποίες μετέχουν τα ιόντα που φέρουν το φορτίο (πρωτόνια). Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του pH του σημείου μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) του μοντμοριλλονίτη (Anirudhan et al., 2009; Anirudhan and Suchithra, 2009; Δήμος, 2009).

2.3.12 Μέθοδοι προσδιορισμού της κατιοντοανταλλακτικής ικανότητας (CEC)

2.3.12.1 Μέθοδος διαγωγιμετρίας (Conductimetric method)

Η μέθοδος διαγωγιμετρίας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κατιοντοανταλλακτικής ικανότητας (CEC) καθώς και για τον υπολογισμό του συνολικού αριθμού των όξινων ομάδων και καρβοξυλομάδων που βρίσκονται στο μοντμοριλλονίτη. Βασίζεται στην ιοντοανταλλαγή μεταξύ Mg^{2+} και Ba^{2+} , που λαμβάνει χώρα κατά την τιτλοδότηση με διάλυμα MgSO_4 , κορεσμένου με Ba^{2+} αιωρήματος μπεντονίτη. Το pH διατηρείται σταθερό και η διαγωγιμότητα του αιωρήματος παρακολουθείται συστηματικά με διαγωγιμόμετρο. Από το διάγραμμα της ειδικής διαγωγιμότητας συναρτήσεως του όγκου του προστιθέμενου MgSO_4 , το οποίο συνήθως παρουσιάζει δύο γραμμικές περιοχές, προσδιορίζεται το ισοδύναμο σημείο που αντιστοιχεί στην CEC (Anirudhan and Suchithra, 2009; Bouberka et al., 2009; Khelifi et al., 2007).

2.3.12.2 Μέθοδοι τιτλοδότησης (Titration methods)

Για τον προσδιορισμό της CEC χρησιμοποιούνται τεχνικές τιτλοδότησης, όπως αυτή που περιγράφεται από τους Barnard, Broad και Flaschka (1956, 1957) και βασίζεται στη χρήση του EDTA (ethylene diamine tetra-acetic acid) με δείκτη hydroxyl-naphthol και αυτή που περιγράφεται από τους Carlson και Johnson (1961) και από τους Harward και Brindley

(1964) και βασίζεται στη χρήση του CyDTA (cyclohexanediaminetetra-acetic acid) με δείκτες calcein και murexide. Οι Hang και Brindley καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι μπορεί αυτές οι μέθοδοι να δίνουν παραπλήσια αποτελέσματα με την αντίστοιχη μέθοδο MB, αλλά η τελευταία είναι ευκολότερα εφαρμόσιμη και λιγότερο χρονοβόρα (Anirudhan and Suchithra, 2009; Barnard et al., 1956; Barnard et al., 1957; Carlson and Johnson 1961; Hang και Brindley, 1970; Harward and Brindley, 1966).

2.3.12.3 Άλλες μέθοδοι

Οι Chen et al., (2009), στη μελέτη τους χρησιμοποιούν τη Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απρρόφησης (Atomic Adsorption Spectroscopy, AAS) για τον προσδιορισμό της CEC νατριούχου μπεντονίτη. Η AAS είναι οπτική μέθοδος προσδιορισμού μεταλλοκατιόντων σε διάλυμα, βασισμένη στη μέτρηση του ποσού της απορροφούμενης ακτινοβολίας από τα άτομα, κατά τη μετάβασή τους από τη θεμελιώδη κατάσταση σε κατάσταση διεγέρσεως. Η εκλεκτικότητά της βασίζεται στο γεγονός, ότι τα μήκη κύματος στα οποία γίνεται η απορρόφηση είναι χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο. Στην ουσία, με τη χρήση της μεθόδου υπολογίζεται η περιεκτικότητα σε ιόντα Na^+ , τα οποία είναι αυτά που βρίσκονται υπό ανταλλάξιμη μορφή.

Για την εκτίμηση της CEC χρησιμοποιούνται και άλλες μέθοδοι, όπως η NIEA S202.60A, η οποία έχει αναπτυχθεί από την Taiwan EPA (Environmental Protection Administration) (Weng and Pan, 2009), η μέθοδος που χρησιμοποιεί ammonium acetate (Baskaralingam et al., 2006; Özcan et al., 2007), η μέθοδος κορεσμού με NH_4^+ (Bilgiç, 2005), η μέθοδος προσρόφησης Cu(II) ethylene diamine complex (Bergaya and Vayer, 1997; Eren and Afsin, 2008), η μέθοδος ανταλλαγής πρωτονίων (proton exchange method) (Al-Degs et al., 2001; Bulut et al., 2008b), η μέθοδος του BaCl_2 , η οποία θεωρείται μέθοδος διαγωγιμετρίας (Gemeay et al., 2002; Mortland and Mellor, 1954; Vinod and Anirudhan, 2003) κ.α. Η επονομαζόμενη t-method είναι μια μέθοδος προσδιορισμού του όγκου των μικροπόρων (El Mouzdahir et al., 2010; Gregg and Sing, 1982).

3. ΠΡΟΣΡΟΦΟΥΜΕΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

3.1 Χουμικές ενώσεις

3.1.1 Γενικά

Το οργανικό μέρος των εδαφών και των υδάτων αποτελείται από ένα μίγμα φυτικών και ζωικών προϊόντων σε διάφορα στάδια αποσύνθεσης (Chen and Wu, 2004). Με σκοπό την απλοποίηση του πολύπλοκου αυτού μίγματος, το οργανικό υλικό χωρίζεται σε δύο μέρη: τα μη χουμικά συστατικά και τα χουμικά συστατικά. Στην κατηγορία των μη χουμικών συστατικών περιλαμβάνονται όλα τα υλικά που παρουσιάζουν αναγνωρίσιμα χημικά χαρακτηριστικά, όπως είναι οι υδρογονάνθρακες, οι πρωτεΐνες, τα πεπτίδια, τα αμινοξέα, τα λίπη, οι κηροί και άλλα μικρού μοριακού βάρους οργανικά υλικά (Salman et al., 2007). Προσβάλλονται ευχερώς από μικροοργανισμούς, για τους οποίους αποτελούν πηγή ενέργειας. Στη δεύτερη κατηγορία, αυτή των χουμικών συστατικών, περιλαμβάνεται η κύρια ποσότητα της οργανικής ύλης που βρίσκεται στα εδάφη και στα νερά. Αποτελούν το κύριο κλάσμα (60-70%) της εδαφικής οργανικής ύλης και το 30-50% της επιφανειακής υδατικής οργανικής ύλης (Liu and Gonzalez, 1999; Naceur et al., 2003). Θεωρείται ότι αποτελούν τα πιο συνήθη οργανικά μακρομόρια φυσικής προέλευσης στη γη, ενώ η ποσότητά τους φθάνει τους $2-3 \times 10^{10}$ t (Βιδάλη, 2009). Τα χουμικά συστατικά είναι άμορφα, βαθύχρωμα πολυμερή υλικά, τα οποία είναι υδρόφιλα, εμφανίζουν όξινο pH, ενώ το μοριακό τους βάρος μπορεί να κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες μέχρι δεκάδες χιλιάδες (Tombácz et al., 1988).

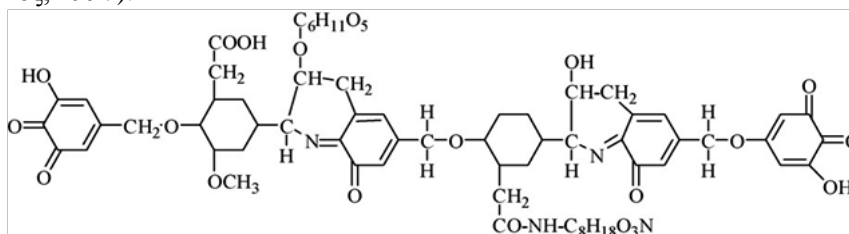
Μέχρι σήμερα έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια να δοθεί ένας σαφής ορισμός και να κατηγοριοποιηθούν οι χουμικές ενώσεις παρά την πολυπλοκότητα και την ετερογενή φύση τους. Με βάση την διαλυτότητα τους σε όξινες ή βασικές συνθήκες, τα χουμικά συστατικά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες (Ghosh et al., 2009; Κωβαίος, 2007; Salman et al., 2007; Wang, S. et al., 2008b):

- (α) *χουμίνη (humín)*: το κλάσμα των χουμικών ουσιών που είναι αδιάλυτο σε υδατικό μέσο σε οποιαδήποτε τιμή pH.
- (β) *χουμικό οξύ*: το κλάσμα των χουμικών ουσιών που δεν είναι διαλυτό σε υδατικό μέσο σε όξινο περιβάλλον (γενικά σε $\text{pH} < 2$), αλλά διαλυτοποιείται σε μεγαλύτερες τιμές pH.
- (γ) *φουλβικό οξύ*: το κλάσμα των χουμικών ουσιών που είναι διαλυτό σε υδατικό μέσο σε οποιαδήποτε τιμή pH.

Γενικά, το χουμικό οξύ και η χουμίνη βρίσκονται κυρίως στο έδαφος και στα ιζήματα σε μέρος της στερεάς φάσης, ενώ το φουλβικό οξύ που είναι πιο ευκίνητο αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της διαλυτής οργανικής ύλης στα φυσικά νερά. Ο διαχωρισμός των χουμικών ουσιών σε τρεις κατηγορίες είναι απλά λειτουργικός και δε σημαίνει ότι υπάρχουν τρεις ξεχωριστοί τύποι οργανικών μορίων. Τα τρία χουμικά κλάσματα είναι παρεμφερή αλλά παρουσιάζουν διαφορές στα μοριακά βάρη, στα ποσοστά άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου που περιέχουν και στις λειτουργικές ομάδες που φέρουν. Τα φουλβικό οξύ, για παράδειγμα, έχει χαμηλότερο μοριακό βάρος αλλά μεγαλύτερο ποσοστό σε ενεργές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο σε σχέση με τα άλλα δύο κλάσματα, περιλαμβάνοντας ομάδες όπως $\text{CO}_2\text{H}_2\text{OH}_2\text{C}=\text{O}$. Περίπου το 40-70% της οργανικής ύλης αποτελείται από χουμικά οξέα, τα οποία είναι ετερογενή πολυμερή, περιέχουν σύνθετο αρωματικό πυρήνα στον οποίο πολυσακχαρίδια, πρωτεΐνες, απλές φαινόλες και μέταλλα δεσμεύονται χημικά ή φυσικά. Όλα τα χουμικά κλάσματα παρουσιάζουν σχετικά υψηλή ανθεκτικότητα στη μικροβιακή αποσύνθεση και έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν σταθερά υδατοδιαλυτά και μη σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα και υδροξείδια (Ζόρπας, 1999). Στα φυσικά νερά η συγκέντρωση των χουμικών/φουλβικών ενώσεων ποικίλει από 0,1 έως 115 mg/l (Βιδάλη, 2009).

Τα χουμικά οξέα δεν είναι απλά φυσικά προϊόντα αναπαραγωγής συστάσεως, συντάξεως και δομής και δεν είναι δυνατό να προσδιοριστούν επακριβώς οι φυσικές τους σταθερές παρά μόνο σε μάλλον ευρέα όρια (Chang and Juang, 2004). Άλλωστε, οι τύποι των

χουμικών οξέων είναι τόσοι όσα και τα εδάφη από τα οποία προέρχονται (Marshall et al., 1998; Σκουλλός, 1976). Δεν έχει ταυτοποιηθεί κάποια μοναδική μοριακή δομή ή έστω μια επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα στα χουμικά οξέα. Η απουσία μοναδικής μεθόδου απομόνωσης και εξαγωγής τους καθώς και κατάλληλης μοναδικής αναλυτικής μεθόδου για τον προσδιορισμό τους καθιστά δύσκολη την κατανόηση της συμπεριφοράς τους (Βιδάλη, 2005). Έχουν προταθεί όμως ορισμένα μοντέλα ή ψευδοδομές που περιγράφουν την αφθονία και την αναλογία στοιχείων και δραστικών ομάδων (Σχήμα 3.1). Οι δραστικές ομάδες που κυριαρχούν είναι οι καρβοξυλικές (-RCOOH) και οι φαινολικές (-ArOH) (Κωβαίος, 2007; Τασσόπουλος, 1997).



Σχήμα 3.1 Δομή του χουμικού οξέος (Anirudhan et al., 2008).

3.1.2 Σχηματισμός και αποσύνθεση των χουμικών ουσιών

Ο τρόπος σύνθεσης των χουμικών ουσιών (χουμοποίηση) δεν έχει πλήρως αποσαφηνιστεί. Όταν στο περιβάλλον η διεργασία μετατροπής της νεκρής βιομάζας σε διοξείδιο του άνθρακα κατά τις διεργασίες της αποδόμησης σε ανόργανη ύλη δεν ολοκληρώνεται, η οργανική ύλη συσσωρεύεται με τη μορφή των χουμικών ενώσεων. Ο βαθμός συσσώρευσης εξαρτάται από το χρόνο αποδόμησης, το κλίμα, τη βλάστηση, την υπάρχουσα ανόργανη όλη, τη τοπογραφία και το είδος των καλλιεργειών στην περιοχή. Κατά την χουμοποίηση λαμβάνει χώρα ένας μεγάλος αριθμός μη κατευθυνόμενων αντιδράσεων χημικής ή μικροβιακής φύσης, που παράγει ένα πολύπλοκο μίγμα οργανικών ενώσεων (Βιδάλη, 2009). Οι βασικές θεωρίες που έχουν αναπτυχθεί σχετικά με το σχηματισμό των χουμικών ουσιών είναι οι εξής (Σαμαράς, 1995; Σκουλλός, 1976; Τασσόπουλος, 1997):

1. Η *υπόθεση της φυτικής μεταβολής*, κατά την οποία οι χουμικές ουσίες προέρχονται από την αλλοίωση των φυτικών ιστών στο χώμα. Κλάσματα των φυτικών ιστών (ιδιαίτερος ιστών μεγάλης περιεκτικότητας σε λιγνίνη) τα οποία παρουσιάζουν αυξημένη αντίσταση στην προσβολή από μικροοργανισμούς, μετατρέπονται στο έδαφος σχηματίζοντας χουμικά συστατικά. Τα συστατικά υψηλού μοριακού βάρους, όπως το χουμικό οξύ και η χουμίνη αντιπροσωπεύουν τα πρώτα στάδια της χουμοποίησης. Η φύση της αρχικής φυτικής ουσίας επηρεάζει έντονα τη φύση και τη σύσταση των σχηματιζόμενων χουμικών συστατικών. Στα επόμενα στάδια, τα υλικά αυτά με την επίδραση βακτηριδίων μετατρέπονται σε φουλβικό οξύ και τελικά σε CO₂ και H₂O.
2. Η *υπόθεση του χημικού πολυμερισμού*, σύμφωνα με την οποία θεωρείται ότι οι φυτικοί ιστοί αποικοδομούνται βιολογικά προς μικρά μόρια που στη συνέχεια χρησιμοποιούνται από μικροοργανισμούς ως πηγή ενέργειας και άνθρακα. Για τη σύνθεση πολύπλοκων προϊόντων όπως φαινόλες και αμινοξέα τα προϊόντα αυτά εκχέουν στο άμεσο περιβάλλον, όπου τελικά μετά από αντιδράσεις οξειδωτικής και πολυμερισμού σχηματίζονται οι χουμικές ουσίες. Στην περίπτωση αυτή το είδος της αρχικής φυτικής ύλης δεν επηρεάζει τη φύση των σχηματιζόμενων χουμικών συστατικών.
3. Η *υπόθεση της αυτόλυσης των κυττάρων*, σύμφωνα με την οποία οι χουμικές ουσίες είναι προϊόντα πολυμερισμού, ενώσεων που δημιουργήθηκαν κατά την αυτόλυση των κυττάρων μετά το θάνατο τους.
4. Η *υπόθεση της μικροβιακής σύνθεσης*, κατά την οποία οι μικροοργανισμοί συνθέτουν ενδοκυτταρικά ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους, χουμικής ή παραπλήσιας φύσης. Μετά το θάνατο των μικροβίων και την καταστροφή των κυττάρων, οι ουσίες αυτές ελευθερώνονται στο έδαφος και μετατρέπονται σε χουμικές ουσίες. Σημαντική

διαφορά της θεωρίας αυτής έναντι των προηγούμενων είναι ότι η δράση των μικροοργανισμών τοποθετείται εντός του ζώντος φυτού.

Το πιθανότερο είναι ότι περισσότερες από μία διεργασίες εξελίσσονται ταυτόχρονα οδηγώντας στο σχηματισμό των χουμικών συστατικών. Θεωρείται φυσικό οι τοπικές εδαφικές και κλιματολογικές συνθήκες να επηρεάζουν θετικά κάποιες από τις προαναφερθείσες διεργασίες, έτσι ώστε το ποσοστό συμμετοχής καθεμιάς από αυτές να διαφέρει από τόπο σε τόπο. Με βάση αυτό το στοιχείο άλλωστε, είναι δυνατή και η ερμηνεία της μεγάλης ποικιλίας αναλογιών στη σύσταση των χουμικών οξέων προερχομένων από ποικίλες πηγές.

Η χουμοποίηση είναι μία από τις πιο σημαντικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της τυρφογένεσης και στα πρώτα στάδια της λιγνιτογένεσης. Μπορεί να θεωρηθεί ως μία αργή και σταδιακή οξείδωση των φυτικών υπολειμμάτων προς το σχηματισμό χουμικών συστατικών. Εξαρτάται από τις υπάρχουσες πρώτες ύλες, τις επικρατούσες συνθήκες και τα χαρακτηριστικά των υπογείων υδάτων που έρχονται σε επαφή με την τύρφη, χωρίς να αγνοείται και η επίδραση βιοχημικών παραγόντων. Η χουμοποίηση συνεχίζεται και στα πρώτα στάδια της λιγνιτογένεσης, όπου επικρατούν αναερόβιες συνθήκες και ακολουθείται από σχηματισμό γέλης, όπου τα χουμικά συστατικά μετατρέπονται σε χουμικές γέλες (Τασσόπουλος, 1997). Οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής των χουμικών ενώσεων στο περιβάλλον οφείλονται στην αντίσταση που επιδεικνύουν στην αποσύνθεσή από μικροοργανισμούς (Chang and Juang, 2004), ιδιαιτέρως όταν βρίσκονται ροφημένες σε ανόργανες φάσεις ή συμπλεγμένες με μεταλλικά ιόντα. Η φυσική και χημική τους ετερογένεια αποτρέπει την εξέλιξη ενζύμων, τα οποία θα μπορούσαν να τις διασπάσουν (Βιδάλη, 2009).

3.1.3 Διασπορά των χουμικών ενώσεων

Η χουμική ύλη αποτελεί το πιο διαδεδομένο υλικό που περιέχει οργανικό άνθρακα στην επιφάνεια της γης και η παρουσία της δεν περιορίζεται σε συγκεκριμένες κλιματικές συνθήκες. Αν και το μεγαλύτερο μέρος της οργανικής ύλης αποτελεί φυσικό προϊόν το οποίο συντίθεται στο περιβάλλον, ένα μικρό μέρος των χουμικών ενώσεων θεωρείται ότι είναι ανθρωπογενούς προελεύσεως. Η ανθρωπογενής χουμική ύλη προέρχεται από τα γεωργικά, βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα και αποτελείται κυρίως από χουμικό και φουλβικό οξύ.

Εδαφική χουμική ύλη

Οι χουμικές ενώσεις είναι παρούσες σε όλα τα είδη εδαφών (Ghosh et al., 2009). Είναι πιθανές οι διακυμάνσεις στο περιεχόμενο τους εξαιτίας των διαφορετικών κλιματικών συνθηκών, καθώς και των συνθηκών αποστράγγισης του εδάφους. Οι χουμικές ενώσεις είναι παρούσες τόσο σε υγρές όσο και σε άνυδρες περιοχές και η συγκέντρωσή τους μπορεί να φθάσει τα 40-60 g dm³ σε εδάφη πλούσια σε τύρφη. Όταν οι επικρατούσες συνθήκες είναι αερόβιες ενισχύεται η γρήγορη αποσύνθεση της υπάρχουσας οργανικής ύλης. Στην περίπτωση όπου η αποστράγγιση του νερού δεν είναι επαρκής, όπως συμβαίνει στην περίπτωση ελών ή γενικά σε εδάφη ενός υδροβιότοπου, είναι δυνατή η εμφάνιση αναερόβιων συνθηκών. Η έλλειψη οξυγόνου καθιστά τις διεργασίες αποσύνθεσης ιδιαιτέρως αργές και ατελείς με αποτέλεσμα τη συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων οργανικής ύλης. Χουμική ύλη απαντάται και στα διάφορα είδη γαιάνθρακα και αποτελείται κυρίως από χουμικό οξύ και ποσόστους χουμίνης. Εξαιτίας των διαδικασιών γήρανσης, το μεγαλύτερο μέρος του εδαφικού φουλβικού οξέος συμπιέζεται και πολυμερίζεται προς χουμικό οξύ.

Υδατική χουμική ύλη

Οι χουμικές ενώσεις δεν απαντώνται μόνο στα εδάφη, αλλά έχουν ανιχνευτεί σε υδατορεύματα, λίμνες, ωκεανούς και στα ιζήματα αυτών. Επηρεάζουν τις ιδιότητες και την ποιότητα των υπογείων νερών και έχουν σημαντικό ρόλο στον γεωχημικό κύκλο του οργανικού άνθρακα στα υδάτινα συστήματα (Marshall et al., 1998). Οι υδατικές χουμικές ενώσεις είναι μέρος της διαλυμένης οργανικής ύλης (Dissolved Organic Matter, DOM) ή του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (Dissolved Organic Carbon, DOC), ο οποίος μπορεί να

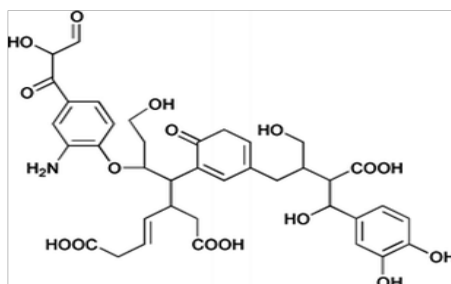
χωριστεί σε δύο μεγάλα κλάσματα, στο υδρόφιλο και στο υδρόφοβο (Chen and Wu, 2004). Οι χουμικές ενώσεις αποτελούν την κύρια μάζα του όξινου υδρόφου κλάσματος του διαλελυμένου οργανικού άνθρακα, με συγκεντρώσεις που φτάνουν τα 20 mg l⁻¹ στα υπόγεια νερά και >30 mg l⁻¹ στα επιφανειακά νερά. Η ύπαρξη διαλελυμένης οργανικής ύλης συχνά προσδίδει στο νερό ένα κίτρινο προς καφέ σκούρο χρώμα. Υπάρχει διχογνωμία σχετικά με τη φύση και την προέλευση των χουμικών ενώσεων σε υδάτινο περιβάλλον. Κατά μία άποψη οι χουμικές ενώσεις στα υδατορεύματα έχουν την ίδια φύση και παρόμοιες χημικές ιδιότητες με τις χουμικές ενώσεις των εδαφών. Άλλοι ερευνητές θεωρούν ότι η φύση των χουμικών ενώσεων στα υδατορεύματα είναι διαφορετική από αυτή του εδάφους. Μια τρίτη άποψη υποστηρίζει ότι ένα μέρος των χουμικών ενώσεων των υδατορευμάτων έχει χερσαία προέλευση, αλλά κατά τη μεταφορά του στο νερό υπόκειται σε σημαντικές αλλαγές σε αναερόβιο ή/και αερόβιο περιβάλλον (Βιδάλη, 2009).

3.1.4 Μοντέλα περιγραφής χουμικών ουσιών

Σύμφωνα με τα παραπάνω είναι φανερό ότι μπορούμε να μιλήσουμε μόνο περιγραφικά για τα χουμικά οξέα. Στη συνέχεια παρατίθενται δύο βασικά περιγραφικά μοντέλα που έχουν υιοθετηθεί ευρύτερα.

Το μοντέλο του πολυμερούς

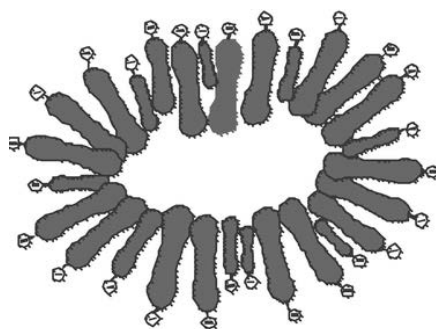
Οι χουμικές ουσίες, παρά τη χημική, δομική και μοριακή τους ετερογένεια, είναι δυνατό να παρουσιάζουν ορισμένες φυσικοχημικές ιδιότητες όμοιες με αυτές των οργανικών πολυμερών (Σχήμα 3.2) (LeBoeuf et al., 1997). Τα συσσωματώματα των χουμικών περιλαμβάνουν μακρομόρια με διαφορετικές τρισδιάστατες διαμορφώσεις, τα οποία παρουσιάζουν επιμήκη διαμόρφωση σε βασικά ή χαμηλής ιοντικής ισχύος διαλύματα, ενώ συμπυκνώνονται σε όξινα ή υψηλής ιοντικής ισχύος διαλύματα (Stevenson, 1994). Βασικά για την ανάπτυξη του μοντέλου θεωρούνται τα αποτελέσματα μιας μελέτης υπερφυγοκέντρισης χουμικού οξέος, τα οποία έδειξαν ότι τα μόρια στις χουμικές ουσίες έχουν μέσες μοριακές μάζες (κανονικοποιημένες ως προς τη μάζα) μεταξύ 20000 και 50000 Da, γυροσκοπικές ακτίνες μεταξύ 4 και 10 nm και τυχαίες τρισδιάστατες διαμορφώσεις (Cameron, et al., 1972).



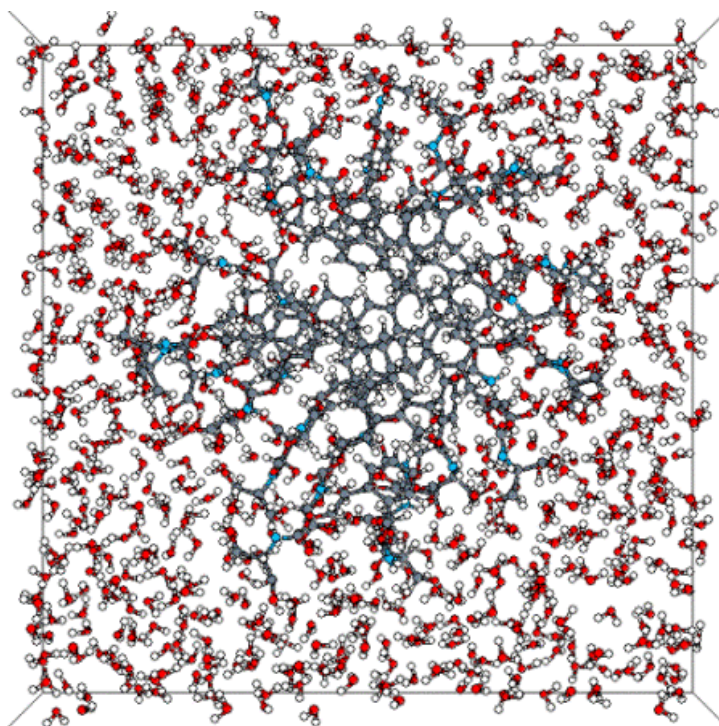
Σχήμα 3.2 Μονομέρες του χουμικού οξέος (Wandruszka, 2000).

Το μοντέλο της υπερμοριακής δομής

Η συλλογή πληροφοριών για τις χουμικές ουσίες με τη χρήση τεχνικών όπως φασματοσκοπία, μικροσκοπία, πυρόλυση, ιονισμός, είναι ασύμβατες με το μοντέλο του πολυμερούς. Αμφιβολίες για το μοντέλο δημιούργησε και η λεπτομερής εξέταση των διεργασιών που συμβαίνουν στο έδαφος και συμβάλλουν στη δημιουργία και διατήρηση των χουμικών ουσιών (Piccolo et al., 2001). Έτσι, προέκυψε μια νέα θεωρία για τα χουμικά οξέα, αυτή της “υπερμοριακής δομής”, σύμφωνα με την οποία πολλά, μικρού μεγέθους και χημικώς διαφορετικά οργανικά μόρια σχηματίζουν ομάδες, συγκρατούμενα με δεσμούς υδρογόνου και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις (Piccolo et al., 2001; Simpson et al., 2002). Οι χουμικές ουσίες σχηματίζουν δομές μικκυλίου και τα οργανικά μόρια διευθετούνται στο υδατικό μέσο δημιουργώντας υδρόφιλες εξωτερικές περιοχές, οι οποίες προστατεύουν τις υδρόφοβες εσωτερικές περιοχές από την επαφή με τα περιβάλλοντα μόρια νερού (Σχήματα 3.3 & 3.4) (Wandruszka et al., 1999).



Σχήμα 3.3 Υδρόφιλες εξωτερικές και υδρόφοβες εσωτερικές περιοχές σε μικκύλιο χουμικής ένωσης (Wandruszka, 2000).

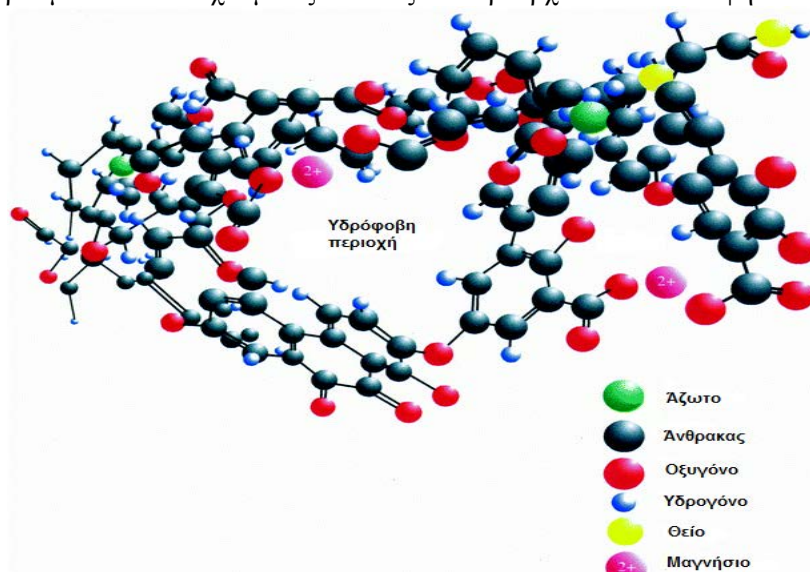


Σχήμα 3.4 Φάση χουμικού οξέος αποτελούμενου από 24 πανομοιότυπα μονομερή, διαλυμένου στο νερό. Όξινες, υδρόφιλες εξωτερικές και υδρόφοβες εσωτερικές περιοχές (άτομα οξυγόνου: κόκκινο, άτομα άνθρακα: μαύρο, άτομα αζώτου: μπλέ και άτομα υδρογόνου: λευκό χρώμα) (Duin et al., 2000).

Το φαινόμενο μέγεθος των σωματιδίων του χουμικού οξέος μεταβάλλεται δραστικά με την προσθήκη απλών οργανικών οξέων, σε σύγκριση με την αντίστοιχη μεταβολή όταν προστίθεται HCl. Φάσματα ορατού – υπεριώδους (UV-VIS) χουμικών οξέων που είχαν υποστεί επεξεργασία με οργανικό οξύ έδειξαν υποχρωμία, δηλ. μειωμένη απορρόφηση λόγω της αύξησης της απόστασης μεταξύ των χρωμοφώρων. Συνεπώς, τα φαινόμενα μεγέθη των χουμικών δε μεταβάλλονται λόγω της σύμπτυξης ή της ανάπτυξης της δομής τους, όπως προτείνεται από το “μοντέλο του πολυμερούς”, αλλά μάλλον λόγω της συσσωμάτωσης (ή αποσυσσωμάτωσης) συμπλεγμάτων μικρότερων μορίων. Η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης καρβοξυλικών και ανόργανων οξέων σε κλάσματα χουμικών με διαφορετικές υδροφοβικότητες οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ο διαχωρισμός των συσσωματωμάτων είναι μεγαλύτερος όταν περισσότερο υδρόφοβα χουμικά οξέα συνδυάζονται με οργανικά μόρια που περιέχουν υδρόφοβα και υδρόφιλα τμήματα (Piccolo, A. et al., 2001). Φαίνεται λοιπόν ότι τα μόρια των χουμικών ουσιών συγκρατούνται με υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις οι οποίες εύκολα διασπώνται όταν απλά οργανικά μόρια διεισδύουν ανάμεσα σε ισχυρά υδροφοβικά συμπλέγματα και τα διαχωρίζουν σε μικρότερα, υψηλότερης ενέργειας, τα οποία συγκρατούνται με δεσμούς υδρογόνου (Κωβαίος, 2007).

3.1.5 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των χουμικών δομών

Η παρουσία μεγάλου αριθμού μοριακών συστατικών που τα συνθέτουν και πολυάριθμων ειδών δεσμών με τους οποίους τα συστατικά αυτά ενώνονται μεταξύ τους, δυσχεραίνουν την εύρεση ακριβούς μοριακής δομής για τα χουμικά. Κάθε κλάσμα χουμικών ενώσεων θεωρείται ότι αποτελείται από μία σειρά μορίων διαφορετικού μοριακού βάρους, από τα οποία λίγα έχουν την ίδια μοριακή διάταξη, καθώς και τις ίδιες ενεργές χαρακτηριστικές ομάδες. Παρουσιάζουν ταυτόχρονα αρωματικό και αλειφατικό χαρακτήρα (Anirudhan et al., 2008). Οι αρωματικοί πυρήνες είναι πολύ σημαντικοί στη δομή των χουμικών ενώσεων και κυρίως του χουμικού οξέος. Τα 2/3 ή και περισσότερο των συστατικών του μορίου του φουλβικού οξέος συνδέονται με αλειφατικού χαρακτήρα δεσμούς. Γενικά, οι υδατικές χουμικές ενώσεις παρουσιάζουν αλειφατικό χαρακτήρα σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι οι χουμικές ενώσεις που προέρχονται από εδάφη.



Σχήμα 3.5 Προτεινόμενη τρισδιάστατη δομή του χουμικού οξέος (Wandruszka, 2000).

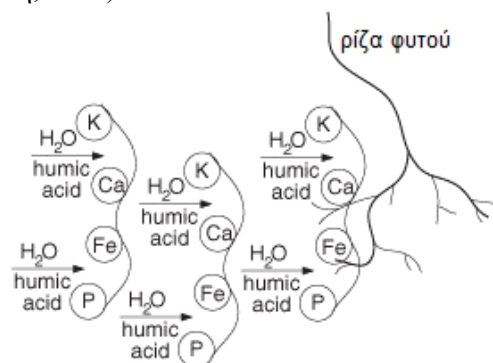
Μπορεί η ακριβής χημική δομή των χουμικών ουσιών να μην έχει καθοριστεί με σαφήνεια αλλά είναι γενικώς αποδεκτό ότι η στοιχειακή σύνθεση των χουμικών δομών είναι σχετικά σταθερή. Ο άνθρακας (C) περιέχεται στο χουμικό μόριο σε ποσοστό 40-50%, ενώ σε μερικά εδαφικά φουλβικά οξέα η περιεκτικότητα είναι ελαφρά μικρότερη. Το περιεχόμενο οξυγόνο είναι της τάξης του 30-40% και βρίσκεται σε χαμηλό ποσοστό στις χουμικές ενώσεις που προέρχονται από υπόγεια νερά. Η περιεκτικότητα σε υδρογόνο είναι της τάξης του 3% στις χουμικές ενώσεις που προέρχονται από εδάφη ή από γλυκό νερό. Στην περίπτωση του θαλασσινού νερού η περιεκτικότητα είναι μεγαλύτερη, γεγονός που αποσαφηνίζει τον αλειφατικό χαρακτήρα των χουμικών ενώσεων από θαλάσσιο περιβάλλον. Η περιεκτικότητα σε άζωτο είναι της τάξης του 1-6% και εξαρτάται από την προέλευση τους. Το 20-25% του αζώτου βρίσκεται με τη μορφή αμινοξέων και η ποσοστιαία αναλογία αυτών δε διαφέρει σημαντικά, ασχέτως της πηγής προέλευσης του εξεταζόμενου δείγματος. Το 1-10% του αζώτου βρίσκεται υπό μορφή αμινοσακχάρων, ενώ σε μικρότερα ποσά απαντώνται πουρίνες (γουανίνη, αδερίνη) και πυριμιδίνες (κυτοσίνη, θυμίνη και ουρακίλη). Η φύση του ενωμένου αζώτου καθορίζει τον πιθανό ρόλο τον οποίο δύναται να παίξει το χουμικό συστατικό ως αποδιαζωτικό μέσο στο έδαφος. Οι ενώσεις που φέρουν άτομο αζώτου ενώνονται μη αντιστρεπτά με το μακρομόριο του πολυμερούς και συμμετέχουν στο σχηματισμό ετεροκυκλικών δακτυλίων (Σκουλλός, 1976). Το άθροισμα της περιεκτικότητας σε φώσφορο (P) και θείο (S) δεν ξεπερνά το 1% της συνολικής στοιχειακής περιεκτικότητας των χουμικών ενώσεων (Σχήμα 3.5) (Βιδάλη, 2009).

Οι χουμικές ενώσεις θεωρούνται μεταξύ των πιο δύσκολα χαρακτηριζόμενων ενώσεων ως προς το μοριακό τους βάρος. Σε υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίζονται φαινόμενα συσσωμάτωσης, με αποτέλεσμα να καθίσταται αδύνατος ο διαχωρισμός μεταξύ πραγματικού

μοριακού βάρους και μάζας του συσσωματώματος. Αποτελούν μακρομόρια ετερογενούς χαρακτήρα και επομένως παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα μοριακών βαρών. Τα μοριακά βάρη των φουλβικών οξέων κυμαίνονται από μερικές εκατοντάδες έως μερικές χιλιάδες Daltons, ενώ εκείνα των χουμικών οξέων από χιλιάδες έως και εκατοντάδες χιλιάδες Daltons.

Το μέγεθος των χουμικών σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 10 και 10000 Å και επηρεάζεται από παραμέτρους όπως η συγκέντρωση, το pH και η ιοντική ισχύς του διαλύματος. Σε υψηλές συγκεντρώσεις χουμικού οξέος και σε υψηλή ιοντική ισχύ, αλλά σε χαμηλό pH, το χουμικό οξύ έχει την τάση να σχηματίζει σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους μέσω των δεσμών υδρογόνου ή της δράσης δυνάμεων Van der Waals. Με την αύξηση του pH οι ενεργές ομάδες της χουμικής δομής αποπρωτονιώνονται και αυτό συμπεριφέρεται ως γραμμικός πολυηλεκτρολύτης. Σαν συνέπεια της εξασθένησης των συνεκτικών δυνάμεων, τα σωματίδια αποσυνδέονται με αποτέλεσμα τα μόρια να απωθούνται μεταξύ τους (Feng et al., 2005).

Το μέγεθος και το σχήμα των χουμικών ενώσεων καθορίζονται από τη διαλυτότητα, δηλ. την ποσότητα του νερού που είναι συνδεδεμένη με το σωματίδιο του χουμικού καθώς και από τη σχετική θέση των επιμέρους τμημάτων του μορίου. Η εικόνα των χουμικών οξέων σαν γραμμικά πολυμερή με τυχαία σπειροειδή διάταξη είναι η ευρύτερα αποδεκτή (Tombácz et al., 1988). Στο εσωτερικό τους διαχέονται τα μόρια του διαλύτη και η μάζα τους είναι μεγαλύτερη στο κέντρο, ενώ μειώνεται προς τα άκρα του. Τα διαλυμένα φουλβικά οξέα έχουν κατά προσέγγιση σφαιρική δομή, με το νερό να καταλαμβάνει περισσότερο από 75% του συνολικού τους όγκου. Τα χουμικά οξέα με μοριακό βάρος μικρότερο από 50000 είναι δυνατό να παρουσιάζουν παρόμοια μορφή, ενώ τα χουμικά οξέα με μεγαλύτερα μοριακά βάρη έχουν την τάση να παρουσιάζουν πιο ανοικτές δομές, με μεγαλύτερες ποσότητες συνδεδεμένου διαλύτη. Γενικά, τα μικρότερα μόρια υφίστανται μέτριες αλλαγές στο μέγεθος και στο σχήμα τους καθώς αλλάζει το φορτίο τους ή η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα, ενώ τα μεγαλύτερα μόρια είναι δυνατό να διαστέλλονται και να συστέλλονται σε μεγαλύτερο βαθμό (Βιδάλη, 2009).



Σχήμα 3.6 Συγκράτηση θρεπτικών συστατικών από χουμικό οξύ στο έδαφος και διάθεση αυτών στις ρίζες φυτών [19].

Η διαδεδομένη παρουσία τους στο περιβάλλον σε συνδυασμό με τη μεγάλη ειδική τους επιφάνεια και την ύπαρξη πολλαπλών ενεργών λειτουργικών ομάδων στο μόριό τους, καθιστούν τις χουμικές ενώσεις υπεύθυνες για ένα μεγάλο αριθμό γεωχημικών και περιβαλλοντικών διεργασιών. Με την ικανότητα που έχουν να συνδέουν μεταξύ τους ανόργανα σωματίδια συνεισφέρουν στη δόμηση του εδάφους και συμβάλλουν στη διατήρηση της υγρασίας και στη ρύθμιση της οξύτητας του εδάφους. Ρυθμίζουν τη βιοδιαθεσιμότητα των θρεπτικών και λειτουργούν ως αποθήκες μικροσυστατικών τα οποία διαθέτουν στα φυτά (Σχήμα 3.6). Άλλες διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν τα χουμικά οξέα είναι η αποσάθρωση ορυκτών, η δέσμευση μικρών οργανικών μορίων ή ιόντων, η αναγωγή ιόντων μετάλλων και η διαμεσολάβηση κατά τη μεταφορά ηλεκτρονίων σε μικροβιακές και αβιοτικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Επηρεάζουν, επίσης την κινητικότητα των ρύπων, τη σταθερότητα των κολλοειδών και τον κύκλο του άνθρακα και του αζώτου στη φύση (Lippold and Lippmann-Pirke, 2009). Η ποικιλία και η έκταση αυτών των αντιδράσεων και

αλληλεπιδράσεων είναι ενδεικτική της μεγάλης δραστικότητας των χουμικών οξέων (Γιαννακόπουλος, 2007; Κωβαίος, 2007).

Τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα των χουμικών δομών συνοψίζονται ως εξής:

α) *Υδρόφιλος χαρακτήρας:*

Οι χουμικές ουσίες συνίστανται από μακρομόρια υδρόφιλου χαρακτήρα που αποτελούν τον κεντρικό πυρήνα της δομής. Στα μακρομόρια αυτά κατανέμονται διάφορες λειτουργικές ομάδες, μερικές από τις οποίες είναι υδρόφοβες (Σαμαράς, 1995). Παρά τη μεγάλη περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις η χουμική ύλη είναι υδρόφιλη, πιθανώς λόγω του γεγονότος ότι με κέντρο τον υδρόφοβο πυρήνα, οι υδρόφιλες ομάδες στρέφονται στην επιφάνεια (Σαμανίδου, 1990). Οι όξινες υδροφιλικές θέσεις του μορίου είναι πιθανό να αντιδρούν με κατιόντα όπως τα ίχνη μετάλλων και τα είδη υδρόλυσης του αργιλίου. Το υδρόφοβο τμήμα του μορίου ενδέχεται να είναι υπεύθυνο για τις συσχετίσεις μεταξύ των χουμικών συστατικών και ορισμένων μη ιοντικών οργανικών ενώσεων (Γεωργαντάς, 2006). Τα κolloειδή σωματίδια των χουμικών δομών διαλύονται στο νερό και περιβάλλονται από διπλή ηλεκτρική στιβάδα.

β) *Μόνιμο αρνητικό φορτίο:*

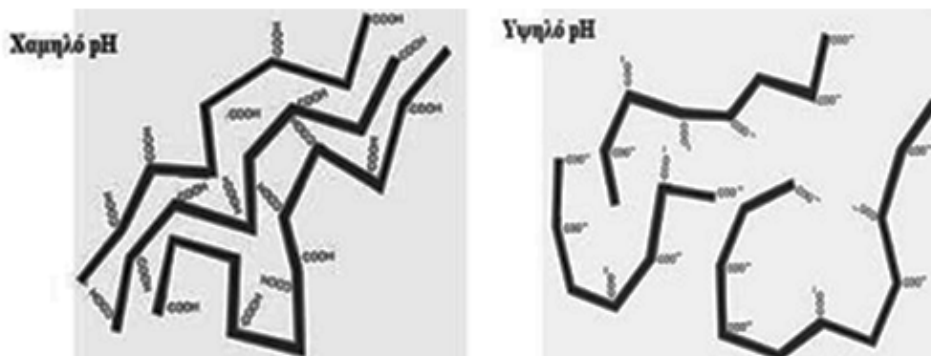
Όντας ικανές να δεσμεύουν και να απελευθερώνουν πρωτόνια καθώς μεταβάλλεται το pH του διαλύματος, οι χουμικές ουσίες θεωρούνται συχνά ως μακρομοριακά οξέα ή ολιγοηλεκτρολύτες. Η δραστικότητα των χουμικών εξαρτάται από τη δομή και τις λειτουργικές ομάδες που περιέχουν. Ανεξάρτητα από τη διαδικασία απομόνωσης των χουμικών ενώσεων, το χουμικό και το φουλβικό οξύ παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά όπως η ύπαρξη ενεργών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο (-COOH, φαινολικές και αινολικές υδροξυλομάδες -OH, κινόνες και ημι-υδροκινόνες), άζωτο (-RNH₂) και θείο (-RSH). Τόσο τα φαινολικά -OH όσο και η ομάδα -COOH, συμβάλλουν κατά κύριο λόγο στην όξινη φύση των χουμικών ουσιών. Η προέλευση του φορτίου οφείλεται στον ιονισμό των λειτουργικών ομάδων, που αποδίδεται από το μηχανισμό (Βιδάλη, 2005; Tombácz et al., 1988):



Αύξηση του pH συνεπάγεται αύξηση του αρνητικού φορτίου λόγω ιονισμού των λειτουργικών ομάδων.

Οι δραστικές ομάδες των χουμικών υλικών συνδέονται με ετερογενώς δομημένα άτομα άνθρακα και ως εκ τούτου παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα χημικής συγγένειας με πρωτόνια (Κωβαίος, 2007). Μια βασική διαφορά ανάμεσα στις λειτουργικές ομάδες του χουμικού και του φουλβικού οξέος είναι ότι οι ομάδες -COOH, R-OH και C=O του χουμικού οξέος περιέχουν μικρότερη ποσότητα οξυγόνου. Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο των λειτουργικών ομάδων του φουλβικού οξέος είναι υψηλότερη από οποιαδήποτε άλλο φυσικό πολυμερές. Το φουλβικό οξύ χαρακτηρίζεται από μικρότερο μοριακό βάρος και μεγαλύτερο περιεχόμενο σε καρβοξυλομάδες. Η ολική οξύτητα των φουλβικών οξέων που κυμαίνεται από 640-1420 meq/100 g είναι αναμφίβολα υψηλότερη από αυτή των χουμικών οξέων που κυμαίνεται από 560-770 meq/100 g.

Σε χαμηλό pH οι λειτουργικές ομάδες είναι πρωτονιωμένες και αφόρτιστες, με συνέπεια να λαμβάνει χώρα κροκίδωση της χουμικής δομής. Σε υψηλότερο pH οι λειτουργικές ομάδες είναι σε πλήρη διάσταση και αρνητικά φορτισμένες προκαλώντας τη διασπορά της χουμικής δομής λόγω ενδομοριακής άπωσης (Σχήμα 3.7)



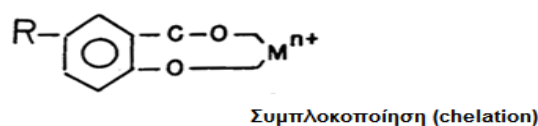
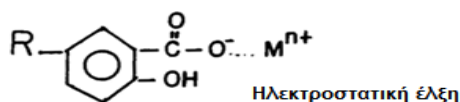
Σχήμα 3.7 Μοντέλο χουμικής δομής που παρουσιάζει κροκίδωση σε χαμηλό pH και διασπορά σε υψηλό pH (Γιαννακόπουλος, 2007).

γ) *Μεγάλη κατιοανταλλακτική ικανότητα (CEC):*

Λόγω του αρνητικού φορτίου και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας οι χουμικές ουσίες συγκρατούν μεγάλες ποσότητες ιόντων στη δομή τους σε ανταλλάξιμη μορφή π.χ. K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH^+ κ.α. Η κατιοανταλλακτική ικανότητα της οργανικής ουσίας μεταβάλλεται με το pH.

δ) *Σχηματισμός χηλικών ενώσεων – Δέσμευση μετάλλων:*

Όπως προαναφέρθηκε η χημική συμπεριφορά των χουμικών ενώσεων ελέγχεται κατά κύριο λόγο από τις καρβοξυλομάδες και τις φαινολικές υδροξυλομάδες (Liu and Gonzalez, 1999). Οι καρβοξυλομάδες αρχίζουν να χάνουν υδρογονοκατιόντα σε pH 3, ενώ οι φαινολικές υδροξυλομάδες αρχίζουν να δίστανται σε pH 9 με αποτέλεσμα το μόριο να αποκτά υψηλό αρνητικό φορτίο. Έτσι, σε αλκαλικό pH, όταν λαμβάνει χώρα απομάκρυνση υδρογονοκατιόντων από τις φαινολικές υδροξυλομάδες οι χουμικές ενώσεις είναι δυνατό να αλληλεπιδρούν με μέταλλα μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων αλλά παράλληλα να τα συμπλοκοποιούν (Chen and Wu, 2004; Lippold and Lippmann-Pirke, 2009) (Σχήμα 3.8).



Σχήμα 3.8 Πιθανοί τρόποι αλληλεπίδρασης χουμικών ενώσεων με μέταλλα (M^{n+} = μεταλλικό κατιόν με φορτίο n+) (Βιδάλη, 2005).

Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των ενεργών ομάδων τους σε οξυγόνο, οι χουμικές δομές παρουσιάζουν την τάση να σχηματίζουν χηλικές ενώσεις με μέταλλα. Οι χηλικές αυτές ενώσεις διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αδρανοποίηση του ρυπαντικού φορτίου. Οι αντιδράσεις μεταξύ των χουμικών ενώσεων και των μετάλλων είναι ιδιαίτερα περίπλοκες και εξαρτώνται από το είδος της λειτουργικής ομάδας, το σθένος του μεταλλικού ιόντος, το pH, την ιοντική ισχύ του διαλύματος και τη θερμοκρασία (Liu and Gonzalez, 1999; Σαμανίδου, 1990). Οι μεταβολές στη συγκέντρωση των χουμικών είναι δυνατό να προκαλούν αλλαγή στη διαμόρφωση του μορίου και συνεπώς αλλαγή της διάταξης των θέσεων δέσμευσης στο χώρο, καθιστώντας τες μη διαθέσιμες για τη δέσμευση κατιόντων (Βιδάλη, 2009).

Υπάρχουν δυο πιθανά αποτελέσματα της συμπλοκοποιητικής δράσης των χουμικών στα μέταλλα, με διαφορετικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις στην κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων: (i) ο σχηματισμός διαλυτών συμπλόκων χουμικού-

μετάλλου, τα οποία είναι δυνατό να προκαλέσουν ρύπανση των υπόγειων υδάτων και (ii) ο σχηματισμός αδιάλυτων συμπλόκων, με αποτέλεσμα τη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας και επομένως της τοξικής δράσης των μετάλλων στο περιβάλλον (Sprecht et al., 2000). Η σειρά δέσμευσης των μετάλλων στις χουμικές ενώσεις εξαρτάται από τις μεταβολές του pH. Για παράδειγμα, σε pH 2,4 η σειρά αποτελεσματικότητας ρόφησης είναι:



ενώ σε pH 5.8 είναι η εξής:



Ο Hg(II) παρουσιάζεται ως το μέταλλο με τη μεγαλύτερη ευκολία δέσμευσης σε χουμικό οξύ και το Mn είναι αυτό που προσροφάται δυσκολότερα (Kerndorff and Schnitzer, 1980; Liu and Gonzalez, 1999).

ε) *Διαλύτες υδρόφοβων οργανικών ενώσεων:*

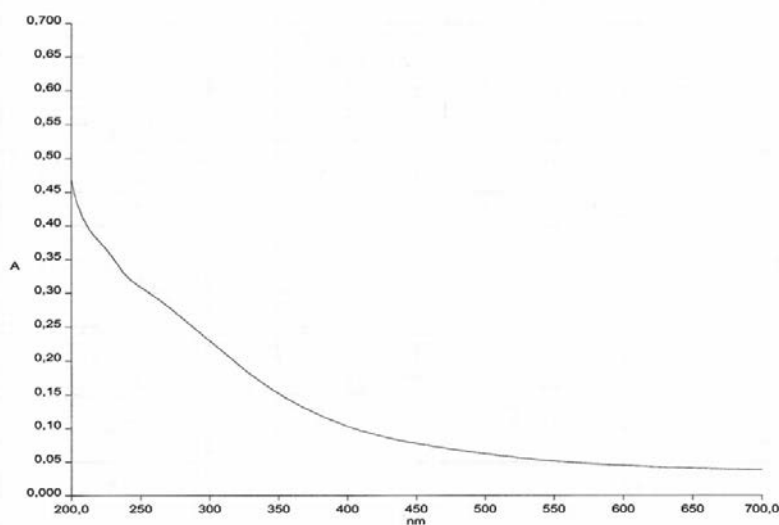
Ο κύριος παράγοντος που ελέγχει την δέσμευση και την αργή μετακίνηση των συνθετικών οργανικών μορίων όπως τα φυτοφάρμακα, είναι η προσρόφηση-καταμερισμός (adsorption-partitioning) μεταξύ οργανικής ύλης και νερού. Καθώς το φουλβικό οξύ δρα ως μεταφορέας αλκανίων και άλλων κανονικά μη υδατοδιαλυτών ουσιών στα υδατικά περιβάλλοντα, οι χουμικές δομές είναι δυνατόν να μεταφέρουν ζιζανιοκτόνα και άλλα προσροφημένα γεωργικά φάρμακα. Οι ενεργές λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οι χουμικές ουσίες είναι δυνατό να δράσουν ως καταλύτες της χημικής αποσύνθεσης των οργανικών ρύπων και έτσι κατά την προσρόφηση οργανικών ενώσεων μπορεί να συμβεί βιολογική διάσπαση ή να δεσμευθεί χημικά η οργανική ένωση για μεγάλο χρονικό διάστημα. Οι παράγοντες που καθορίζουν το βαθμό ρόφησης οργανικών ρύπων από τις χουμικές δομές είναι τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του προσροφώντος υλικού, η φύση του οργανικού μορίου και οι ιδιότητες του εδαφικού συστήματος (υγρασία, θερμοκρασία, pH, ιοντική ισχύς, σύνθεση αργιλικών ορυκτών).

στ) *Οπτικές ιδιότητες χουμικών δομών:*

Οι χουμικές ενώσεις απορροφούν ακτινοβολία στην ορατή, υπεριώδη και υπέρυθη περιοχή και αφενός επηρεάζουν τη θέρμανση του εδάφους, αφετέρου δε τη διέλευση του φωτός στα υδάτινα περιβάλλοντα. Το UV-vis φάσμα των χουμικών ενώσεων δεν παρουσιάζει κύριες κορυφές αλλά η απορρόφηση του φωτός μειώνεται σχεδόν εκθετικά με την αύξηση του μήκους κύματος (Σχήμα 3.9). Η απορρόφηση στα 218.5 nm (Chang and Juang, 2004), 253 nm (Lorenz-Grabowska and Gryglewicz, 2005), 254 nm (Peng et al., 2005; Peng et al., 2006), 350 nm (Anirudhan and Ramachandran, 2007), 400 nm (Hautala et al., 2000; Vinod and Anirudhan, 2003; Zhang and Bai, 2002) και στα 420 nm (Cheng, 1977; Daifullah et al., 2004) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης των χουμικών οξέων σε υδατικά τους διαλύματα.

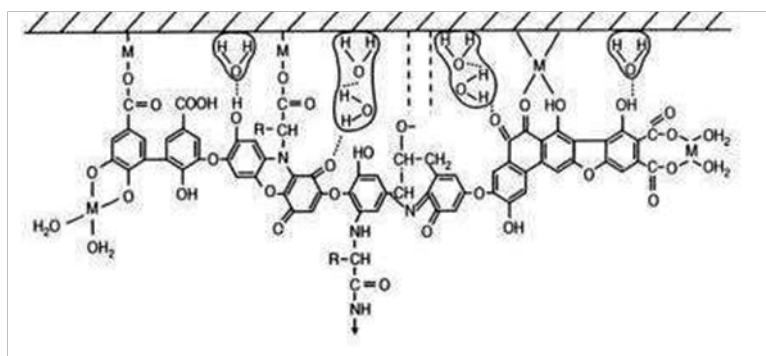
Ο λόγος των απορροφήσεων στα 465 και 665 nm E_4/E_6 (οπτική πυκνότητα) χρησιμοποιείται συχνά ως μέτρο διαφοροποίησης των χουμικών υλικών. Ανάλογα με το αν η τιμή του λόγου είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη του 5, το δείγμα παρουσιάζει χαρακτηριστικά χουμικού ή φουλβικού οξέος, αντίστοιχα. Το φάσμα των χουμικών ενώσεων είναι το αποτέλεσμα ενός μείγματος χρωμοφόρων κέντρων, τα σημαντικότερα από τα οποία θεωρείται ότι αποτελούνται από αρωματικές δομές, δομές κινόνης και συζυγείς δομές. Πιστεύεται ότι στην υπεριώδη (UV) περιοχή απορροφούν οι αρωματικές ομάδες (carboxyphenols) και η απορρόφηση αυξάνει με τη παρουσία -COOH και -OH, ενώ στην ορατή περιοχή (Vis) απορροφούν τα αλειφατικά χρωμοφόρα μόρια όπως ακόρεστες κετόνες και δικαρβονύλια. Στο υπέρυθρο (IR) φάσμα οι χουμικές ουσίες δείχνουν ένα μεγάλο αριθμό δεσμών και παρέχουν πληροφορίες για την κλασματοποίηση αυτών. Τόσο τα φάσματα των χουμικών όσο και των φουλβικών οξέων χαρακτηρίζονται από την παρουσία εμφανών ζωνών

απορρόφησης στην περιοχή 1540-1550 cm^{-1} και περί τα 1050 cm^{-1} , δηλώνοντας την παρουσία πρωτεϊνών και υδατανθράκων (Ζόρπας, 1999; Τσαντηλάς, 1992).



Σχήμα 3.9 UV-vis φάσμα του χουμικού οξέος (Fluka, technical grade solid).

Εξαιτίας της απορρόφησης στο ορατό φως, οι χουμικές ενώσεις εμφανίζουν ένα κίτρινο-καφέ χρώμα. Τα φουλβικά οξέα όταν εκχυλιστούν και καθαριστούν έχουν γενικά κίτρινο χρώμα ενώ τα χουμικά οξέα μαύρο (Κωβαίος, 2007). Η ετερογενής κατανομή των χρωμοφόρων μορίων στις χουμικές δομές οδηγεί στην επικάλυψη των ζωνών απορρόφησης-εκπομπής. Μικρές αλλαγές στο περιβάλλον του χρωμοφόρου κέντρου μπορεί να προκαλέσουν μετατόπιση του φάσματος. Το pH είναι δυνατό να επιδράσει στο φάσμα UV-Vis των χουμικών, εξαιτίας της αλλαγής απορροφητικότητας των χρωμοφόρων κέντρων λόγω ιονισμού ή πρωτονίωσης των καρβοξυλο-φαινολικών ομάδων. Ο ιονισμός αυτός μπορεί να προκαλέσει αλλαγή στη διαμόρφωση της χουμικής μακροδομής με συνέπεια την μικρότερη ή μεγαλύτερη έκθεση των χρωμοφόρων κέντρων στο διαλύτη. Η μελέτη της απορρόφησης διαλυμάτων χουμικών ενώσεων είναι ιδιαίτερος χρήσιμη στις επί τόπου μελέτες σαν ένα μέσο εκτίμησης της συγκέντρωσής τους (Βιδάλη, 2009; Γιαννακόπουλος, 2007).



Σχήμα 3.10 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ οργανικής ύλης του εδάφους, μετάλλων (M) και αργίλου (Γιαννακόπουλος, 2007).

3.1.6 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ χουμικών δομών και ανόργανων εδαφικών συστατικών

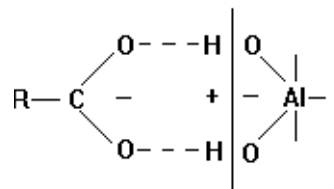
Οι συνεχείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ ορυκτών και οργανικής ύλης στο έδαφος επηρεάζονται από φυσικοχημικές παραμέτρους όπως το pH, η ιοντική ισχύς και η ενυδάτωση των ενεργών λειτουργικών ομάδων των χουμικών ουσιών (Evans and Russell, 1959). Ένα μεγάλο κλάσμα του εδαφικού χούμου (60%-85% του ολικού οργανικού άνθρακα του εδάφους) είναι ισχυρά συνδεδεμένο με ανόργανα ορυκτά. Το ακριβές ποσοστό της αργίλου που συνδέεται με τις χουμικές ουσίες εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εδάφους σε

άργυλο και οργανική ουσία, καθώς και από τον τρόπο με τον οποίο αυτά αλληλεπιδρούν. Καθώς τα χουμικά συστατικά είναι ελάχιστα διαλυτά στο νερό, το μεγαλύτερο μέρος τους παραμένει στην επιφάνεια του εδάφους. Αυτό το κομμάτι των χουμικών καλύπτει την άμμο, την ιλύ και τα σωματίδια του πηλού και τα δεσμεύει ή τα συγκολλά σε συστάδες, καθορίζοντας με αυτό τον τρόπο την υφή του εδάφους (Wang and Xing, 2005) (Σχήμα 3.10).

Η αλληλεπίδραση μεταξύ χουμικών οξέων και φυλλόμορφων ορυκτών είναι δυνατό να προκαλέσει την απομάκρυνση των θετικών ιόντων από το διαστρωματικό χώρο του ορυκτού (Ghosh et al., 2009). Οι ισχυρές απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των φύλλων λόγω της επικράτησης αρνητικών φορτίων, προκαλούν τη διάλυση του φυλλόμορφου υλικού διευκολύνοντας τη διείδυση μορίων νερού. Διακρίνονται οι εξής τύποι αλληλεπιδράσεων (Anirudhan et al., 2008; Arnarson and Keil, 2000; Γιαννακόπουλος, 2007; Feng et al., 2005):

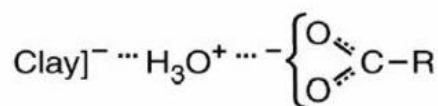
α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις:

- *Δεσμοί υδρογόνου*: Γεφύρωση μέσω μορίων νερού με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ επιφανειακών οξυγόνων του ορυκτού και λειτουργικών ομάδων της χουμικής δομής (καρβοξύλια, καρβοξυφαινόλες, αμινοκαρβοξύλια και ετεροκυκλικό άζωτο) (Σχήμα 3.11). Ο βαθμός ενυδάτωσης των ομάδων επηρεάζει κατά κύριο λόγο αυτού του τύπου τις αλληλεπιδράσεις.



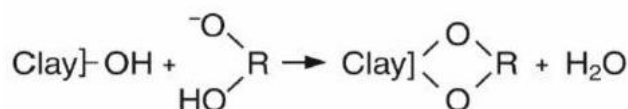
Σχήμα 3.11 Αλληλεπίδραση μεταξύ της χουμικής ουσίας και προσροφημένων μορίων νερού ή οξυγόνων στην επιφάνεια ορυκτού [20].

- *Πρωτονίωση*: Γεφύρωση μέσω πρωτονίων μεταξύ των επιφανειακών θέσεων δέσμευσης του ανόργανου ορυκτού με αρνητικό φορτίο και των αποπρωτονιωμένων λειτουργικών ομάδων των χουμικών (καρβοξύλια, καρβονύλια, αμίνες, ετεροκυκλικό άζωτο κ.α.) (Σχήμα 3.12). Ο μηχανισμός δέσμευσης επηρεάζεται από το pH του διαλύματος, το είδος των παραβρισκόμενων κατιόντων και το βαθμό ενυδάτωσης των ιόντων.



Σχήμα 3.12 Προσρόφηση χουμικής λειτουργικής ομάδας στην επιφάνεια ανόργανου ορυκτού μέσω γέφυρας πρωτονίων (Γιαννακόπουλος, 2007).

- *Αντικατάσταση υποκαταστατών*: Το υδρογόνο των επιφανειακών υδροξυλομάδων στα φυλλόμορφα πυριτικά ορυκτά αντικαθίσταται από λειτουργικές ομάδες, όπως τα καρβοξύλια, οι φαινόλες και οι καρβοξυφαινόλες της χουμικής δομής (Arnarson and Keil, 2000) (Σχήμα 3.13). Το είδος μεταλλικού ιόντος και ορυκτού και ο βαθμός ενυδάτωσης καθορίζουν την ένταση αυτού του δεσμού.



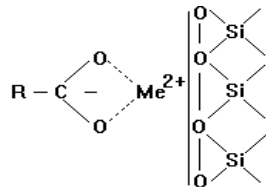
Σχήμα 3.13 Προσρόφηση χουμικής λειτουργικής ομάδας στην επιφάνεια ανόργανου ορυκτού μέσω αντικατάστασης πρωτονίων (Γιαννακόπουλος, 2007).

- *Ανταλλαγή ιόντων:*

- **Κατιοντική ανταλλαγή:** Ο μηχανισμός αυτός λαμβάνει χώρα στον ενδοστρωματικό χώρο των φυλλόμορφων αργιλοπυριτικών ορυκτών και κυρίως των σμεκτιτών, μέσω της ανταλλαγής των υπό ανταλλάξιμη μορφή κατιόντων του ορυκτού με λειτουργικές ομάδες των χουμικών (αμίνες, ετεροκυκλικό άζωτο και δακτύλιος-NH). Ο βαθμός αντικατάστασης εξαρτάται από το είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων και από την ηλεκτροθετικότητα των ομάδων της χουμικής ένωσης.
- **Ανιοντική ανταλλαγή:** Λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των φυλλόμορφων αργιλοπυριτικών ορυκτών και στις άκρες των οξειδίων κυρίως του Al και του Fe. Το pH και η ιοντική ισχύς επιδρούν σε μεγάλο βαθμό τις φορτισμένες θέσεις των ορυκτών. Η σύνδεση της χουμικής ένωσης με τις θέσεις αυτές γίνεται κυρίως μέσω των καρβοξυλίων και των καρβοξυφαινολών.

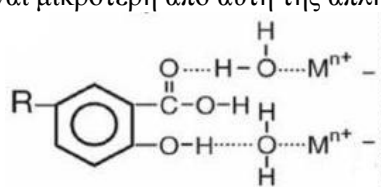
- *Τριαδική ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση:* Περιγράφει το σύστημα που αποτελείται από ορυκτό, μέταλλο και χουμική ουσία.

- **Γέφυρα κατιόντος:** Οι λειτουργικές ομάδες (καρβοξύλια, υδροξύλια, καρβοξυφαινόλες, αμίνες, καρβονύλια) της χουμικής ένωσης συνδέονται με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του ορυκτού (σμεκτίτες, βερμικουλίτες, ιλλίτες) μέσω δεσμευμένου μετάλλου (Σχήμα 3.14). Το είδος του μετάλλου επηρεάζει την ένταση του δεσμού.



Σχήμα 3.14 Προσρόφηση χουμικής λειτουργικής ομάδας στην επιφάνεια ανόργανου ορυκτού μέσω γέφυρας μετάλλου [20].

- **Γέφυρα κατιόντος με δεσμό υδρογόνου:** Γίνεται μέσω γέφυρας υδρογόνου (Σχήμα 3.15). Ο δεσμός εξαρτάται από την ενυδάτωση των μεταλλικών ιόντων και η ισχύς του είναι μικρότερη από αυτή της απλής μεταλλικής δέσμευσης.



Σχήμα 3.15. Προσρόφηση χουμικής λειτουργικής ομάδας στην επιφάνεια ανόργανου ορυκτού μέσω μεταλλικής δέσμευσης με δεσμό υδρογόνου (Γιαννακόπουλος, 2007).

β) Μη ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις:

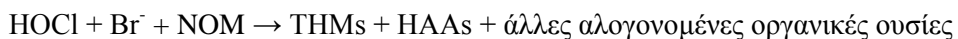
Οφείλονται σε φυσικού τύπου δέσμευση μέσω δυνάμεων υδροφοβικού τύπου και δυνάμεων Van der Waals (Arnarson and Keil, 2000). Λαμβάνει χώρα μεταξύ πορωδών ορυκτών (σμεκτίτες, καολινίτες) και αφόρτιστων μη πολικών ομάδων της χουμικής δομής (αρωματικά και αλκύλια-R). Η ιοντική ισχύς του διαλύματος και η ποσότητα της οργανικής ύλης που αλληλεπιδρά με το ορυκτό καθορίζουν την ισχύ του δεσμού.

3.1.7 Επιπτώσεις των χουμικών οξέων στο νερό

Η έλλειψη γνώσης σχετικά με τη δομή των χουμικών ενώσεων, επιφέρει αδυναμία πρόβλεψης της χημικής και βιολογικής επίδρασής τους στο περιβάλλον. Οι χουμικές ουσίες θεωρούνται ανεπιθύμητες καθώς η παρουσία τους στο νερό δημιουργεί προβλήματα. Οι

αιτίες συνοψίζονται στη συνέχεια (Lorenc-Grabowska and Gryglewicz, 2005; Nyström et al., 1996; Peng *et al.*, 2005; Peng et al., 2006; Wang, S. et al., 2008a, Wang, S. et al., 2008b):

1. Προκαλούν ανεπιθύμητη οσμή και χρώμα.
2. Αντιδρούν ισχυρά και συγκρατούν κατιόντα βαρέων μετάλλων και τοξικά οργανικά (όπως φυτοφάρμακα) στο μόριο τους (Anirudhan and Ramachandran, 2007). Μεταβάλλοντας τη διαλυτότητα τους συντελούν στη συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων από τα συστατικά αυτά. Επηρεάζουν την κίνηση των ρυπογόνων ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον και συντελούν στη μεταφορά τους σε μεγαλύτερες αποστάσεις (Liu and Gonzalez, 1999).
3. Κατά την κατεργασία του νερού με μεθόδους ιοντοεναλλαγής, αντίστροφης όσμωσης ή προσρόφησης, οι χουμικές ουσίες είναι δυνατό να επιδείξουν ανταγωνιστική δράση με τα μόρια των ανεπιθύμητων συστατικών και να προκαλέσουν το φράξιμο ρητινών ή μεμβρανών μειώνοντας έτσι την απόδοση της διεργασίας (Peng et al., 2005; Vreysen and Maes, 2006).
4. Οι φυσικές οργανικές ύλες (NOM, Natural Organic Matter), π.χ. χουμικά οξέα, που αποτελούν το κύριο μέρος των ολικών οργανικών ουσιών (TOC, Total Organic Carbon) στα περισσότερα νερά, έχουν αναγνωριστεί ως οι κύριες πρόδρομες ουσίες, με τις οποίες αντιδρούν τα αλογόνα (χλώριο και βρώμιο) για να σχηματίσουν τα διάφορα παραπροϊόντα της χλωρίωσης του νερού (χλωροφόρμιο, διχλωροξικό και τριχλωροξικό οξύ), γνωστά για την τοξική και καρκινογόνο φύση τους (Chang and Juang, 2004; Naceur et al., 2003). Οι διάφορες ομάδες των αλογονομένων οργανικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης του νερού σχηματίζονται κατά την επίδραση του ελεύθερου χλωρίου με την μορφή υποχλωριώδους οξέος στα μόρια της φυσικής οργανικής ύλης και στα ιόντα βρωμίου που πιθανόν να υπάρχουν στο νερό, σύμφωνα με τη γενική εξίσωση:



όπου: THMs (Trihalomethanes) τα τριαλογονοπαράγωγα του μεθανίου και HAAs (Haloacetic acids) τα αλογονομένα οξικά οξέα. Τα THMs είναι, γενικά, πτητικά υγρά, δυσδιάλυτα στο νερό και μη βιοαποδομήσιμα. Η κυρίαρχη μορφή των THMs στα χλωριωμένα νερά είναι συνήθως το χλωροφόρμιο, ενώ το βρωμοφόρμιο είναι το λιγότερο συχνά σχηματιζόμενο. Τα βρωμιωμένα THMs είναι λιγότερο πτητικά από το χλωροφόρμιο. Τα HAAs είναι κρυσταλλικά στερεά με εξαίρεση το CHCl_2COOH , που είναι υγρό με χαρακτηριστική οσμή. Τα HAAs είναι μη πτητικές ενώσεις, βιοαποδομήσιμες και ευδιάλυτες στο νερό (Μπάμπη, 2008; Σαμαράς, 1995).

3.1.8 Απομάκρυνση των χουμικών οξέων από το νερό - Προσρόφηση

Για την απομάκρυνση των χουμικών οξέων από το νερό χρησιμοποιούνται είτε παραδοσιακές μέθοδοι κατεργασίας όπως συσσωμάτωση με χημικά μέσα και καθίζηση (Duan et al., 2002; Duan et al., 2003; Edzwald et al., 1977), είτε πιο εξελιγμένες μέθοδοι, όπως κατεργασία με μεμβράνες (Fang et al., 2005; Jones and O'Melia, 2000; Naceur et al., 2003) και προσρόφηση (Wang, S. et al., 2008a). Ενεργός άνθρακας (Chen and Wu, 2004; Daifullah and Girgis, 2004; Han et al., 2003; Lorenc-Grabowska and Gryglewicz, 2005), ρητίνες (Cheng, 1977) και βιοπολυμερή (chitosan) (Chang and Juang, 2004; Zhang and Bai, 2003) έχουν μελετηθεί ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση του χουμικού οξέος από το νερό. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αυξημένη χρήση φυσικών ορυκτών προσροφητικών μέσων, όπως του μοντιμοριλλονίτη.

3.2 Χρώματα

3.2.1 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 (Ceyhan and Baybas 2001; Ελευθεριάδης, 1995).

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 3.1). Έτσι κάθε ένωση γίνεται αντιληπτή με το συμπληρωματικό χρώμα αυτού που απορροφά (Ζήση, 1998). 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 (Καμπασακάλη, 2009). 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 3.1 Σχέση μεταξύ μήκους κύματος, ακτινοβολίας και παρατηρούμενου χρώματος (Ζήση, 1998; Καμπασακάλη, 2009; Σακαλής, 2003).

Απορροφούμενη ακτινοβολία λ (nm)	Χρώμα	Συμπληρωματικό χρώμα
400-435	ιώδες	κιτρινο-πράσινο
435-480	μπλε	κίτρινο
480-490	πρασino-μπλε	πορτοκαλί
490-500	μπλε-πράσινο	κόκκινο
500-560	πράσινο	ερυθρο-ιώδες (πορφυρό)
560-580	κιτρινο-πράσινο	ιώδες
580-595	κίτρινο	μπλε
595-605	πορτοκαλί	πρασino-μπλε
605-700	κόκκινο	μπλε-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 (Ελευθεριάδης, 1995; Στυλίδη, 2004).

3.2.2 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) (Gök et al. 2010).

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 π τροχιακά) και απορροφούν επιλεκτικά ακτινοβολία μήκους κύματος στην ορατή και εγγύς υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. (Μπούρας, 2007). 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) (Ζήση, 1998). 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 3.2 Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες (Ζήση, 1998; Μπούρας, 2007; Στυλίδη, 2004).

Χρωμοφόρες ομάδες			
αζω-ομάδα -N=N-	αζωξυ-ομάδα 	αζοαμινο-ομάδα -N=N-NH	νιτρώδο-ομάδα -N=O -N-OH
καρβονυλική ομάδα 	ανθρακική ομάδα 	θειοσουλφονική ομάδα 	νιτρο-ομάδα -NO ₂
ομάδα άνθρακα-άζωτο 		κινουοειδής 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 3.3). 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 άπω 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: -NR₂, NHR, -NH₂, -OH, αλογόνα, -OCH₃ (Ζήση, 1998). Οι αυξόχρωμες ομάδες μπορεί να είναι είτε δότες ηλεκτρονίων, είτε δέκτες ηλεκτρονίων στο σύστημα (Ελευθεριάδης, 1995; Στυλίδη, 2004).

Πίνακας 3.3 Οι κυριότερες αυξόχρωμες ομάδες (Ζήση, 1998; Μπούρας, 2007; Στυλίδη, 2004).

Αυξόχρωμες ομάδες		
αμινομάδα - NH ₂	υδροξυλομάδα - OH	αλογονομάδα - Cl, Br
αλκυλαμινομάδα - NHR	μεθυλομάδα - CH ₃	σουλφονομάδα - SO ₃ H
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 (Σακαλής, 2003):

- Αυξημένη υδατοδιαλυτότητα (-SO₃Na, -OSO₃Na, -COONa, -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NH⁺R₃)
- 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).

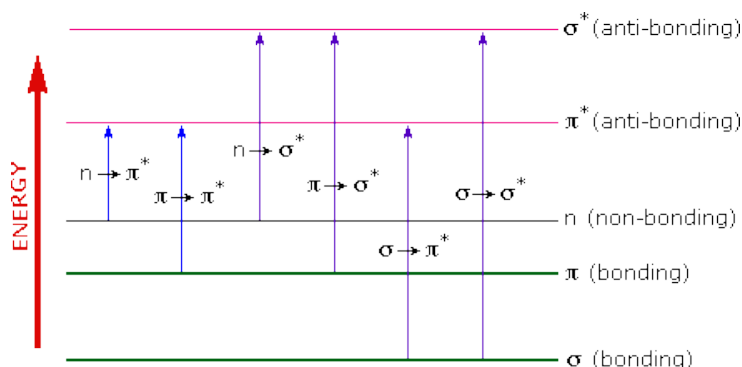
3.2.3 Θεωρία των μοριακών τροχιακών

Η σχέση μεταξύ μοριακής δομής και χρώματος γίνεται κατανοητή με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, σύμφωνα με την οποία όταν δυο ατομικά τροχιακά συγχωνεύονται, δημιουργείται ένα νέο μοριακό τροχιακό με ιδιαίτερη κυματική συνάρτηση. Με βάση τα ενεργειακά κριτήρια, για το σχηματισμό σταθερού μορίου, θα πρέπει το μοριακό τροχιακό, όπου βρίσκονται τα κοινά πλέον ηλεκτρόνια δεσμού, να έχει χαμηλότερη ενέργεια από τα αρχικά ατομικά τροχιακά. Το μοριακό αυτό τροχιακό ονομάζεται δεσμικό. Προκύπτει όμως και ένα μοριακό τροχιακό υψηλότερης ενέργειας που δεν ευνοεί τη σταθερότητα του δεσμού και ονομάζεται αντιδεσμικό. Δυο βασικές αρχές που ισχύουν είναι ότι το κάθε μοριακό ή ατομικό τροχιακό, μπορεί να συμπεριλάβει δύο το πολύ ηλεκτρόνια και ότι στη θεμελιώδη κατάσταση τα ηλεκτρόνια των μορίων συμπληρώνουν πρώτα τα μοριακά τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας. Όταν το μόριο βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση, τα δύο ηλεκτρόνια του δεσμού, βρίσκονται στη δεσμική κατάσταση με αντιπαράλληλο spin, ενώ το αντιδεσμικό τροχιακό είναι κενό.

Η απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα μόριο, ισοδυναμεί με απορρόφηση ενέργειας, η οποία είναι κβαντισμένη και διέπεται από την εξίσωση του Planck:

$$E = h\nu = h\left(\frac{c}{\lambda}\right) \quad (1.65)$$

όπου: h η σταθερά Planck (6.62×10^{-27} erg sec), c η ταχύτητα του φωτός, λ το μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας και ν η συχνότητα της απορροφούμενης ακτινοβολίας



Σχήμα 3.16 Ηλεκτρονικές διεγέρσεις στις οργανικές ενώσεις (Καμπασακάλη, 2009; Σακαλής, 2003).

Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην υπεριώδη και ορατή περιοχή στις οργανικές ενώσεις, οφείλεται σε μετάβαση σ και π δεσμικών ηλεκτρονίων και n αδεσμικών ηλεκτρονίων σε αντιδεσμικά σ^* και π^* τροχιακά (διεγερμένες καταστάσεις) (Σχήμα 3.16). Σύμφωνα με την εξίσωση του Planck, όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας, τόσο μεγαλύτερο ποσό ακτινοβολίας απορροφάται. Διεγέρσεις τύπου $\sigma \rightarrow \sigma^*$ εμφανίζονται σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες και απαιτούν υψηλότερο ποσό ενέργειας από ότι διεγέρσεις τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$ που απαντώνται σε ακόρεστους υδρογονάνθρακες. Οι πρώτες εμφανίζονται ως έντονες απορροφήσεις σε $\lambda_{\max} < 160$ nm, ενώ οι δεύτερες εμφανίζονται σε μήκη κύματος $\lambda_{\max} > 160$ nm (αιθυλένιο, $\lambda_{\max} = 160$ nm). Η αύξηση του αριθμού των ακόρεστων δεσμών σε συζυγιακή θέση σε ένα μόριο συνεπάγεται μείωση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού και χαμηλότερου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού, με παράλληλη μετατόπιση της απορρόφησης σε υψηλότερα μήκη κύματος κατά την $\pi \rightarrow \pi^*$ διέγερση, με αποτέλεσμα την εμφάνιση χρώματος (βαθυχρωμία). Η διέγερση $n \rightarrow \pi^*$ εμφανίζεται στις καρβονυλικές και στις ετεροαρωματικές ενώσεις με ετεροάτομο αζώτου, σε $\lambda \approx 300$ nm. Είναι πολύ ασθενής λόγω της διαφορετικής συμμετρίας ανάμεσα στα n και π^* τροχιακά, γεγονός που την καθιστά απαγορευμένη. Σε καρβονυλικές ενώσεις και γενικά ενώσεις που έχουν άτομο με αδέσμευτα ηλεκτρόνια (αλκοόλες, αιθέρες, αμίνες, αλκυλαλογονίδια), εμφανίζεται η διέγερση $n \rightarrow \sigma^*$ σε $\lambda < 30$ nm, περίπου ίδιο με τη $\pi \rightarrow \pi^*$ διέγερση (Καμπασακάλη, 2009; Σακαλής, 2003).

3.2.4 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 νιτρωδο- 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 (Bouberka et al. 2008).
- *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 (Kittinaovarat et al. 2010).
- *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 ή θειούχο 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 (Koswojo et al. 2010; Özcan et al., 2004).
- *Βασικά χρώματα (Basic)*: χρησιμοποιούνται στη βαφή ακρυλικών ινών. Όταν διαλυθούν σε νερό δίνουν κατιόντα με λαμπερό χρώμα (Eren and Afsin 2008; Eren and Afsin 2009).

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 (Ελευθεριάδης, 1995; Ζήση, 1998, Κοσιτζή, 2006).

3.2.5 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 (Li et al. 2007). 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 (Hu et al. 2007; Özcan et al. 2007). 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) (Li et al. 2007). Η τοξικότητα των χρωμάτων είναι δυνατό να προκαλέσει φαινόμενα παρεμπόδισης στη δραστηριότητα και ανάπτυξη των μικροοργανισμών καθώς και μείωση του βακτηριακού πληθυσμού, έχοντας ως συνέπεια την αδυναμία βιοαποδόμησης πολλών οργανικών ουσιών. Η καρκινογόνος-μεταλλαξιόγόνος δράση και οι τοξικές ιδιότητες των χρωμάτων έχουν άμεση σχέση με τη δομή τους (Ζήση, 1998; Ceyhan and Baybaş 2001).
- 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 (Khenifi et al., 2007; Koswojo et al. 2010).
- 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 (Koswojo et al. 2010). Απορρίψεις χρωστικών ακόμα και της τάξης του 1 ppm είναι δυνατό να προκαλέσουν ανεπιθύμητο χρωματισμό των επιφανειακών νερών (Gök et al. 2010).
- Αυξάνουν το οργανικό φορτίο των αποβλήτων (Ζήση, 1998).
- 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) (Baskaralingam et al. 2006). 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 (Κοσιτζή, 2006).

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 οικολογικό κίνδυνο (Khenifi et al., 2007). 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 (Eren and Afsin 2008). 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 (Ζήση, 1998; Σακαλής, 2003; Στυλίδη, 2004).

3.2.6 Μέθοδοι απομάκρυνσης χρωστικών από το νερό

Οι συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης των χρωστικών ουσιών από το νερό διακρίνονται σε δύο κατηγορίες (Khenifi et al., 2007; Özcan and Özcan 2004):

- (α) *Φυσικοχημικές μέθοδοι*, οι οποίες περιλαμβάνουν τις εξής τεχνικές: προσρόφηση σε άνθρακα, διήθηση μέσω μεμβρανών, κροκίδωση-καθίζηση, χημική οξειδωση με όζον, Cl_2 , H_2O_2 και διοξείδιο του χλωρίου κ.α. Οι φυσικοχημικές μέθοδοι παρουσιάζουν συνήθως υψηλό λειτουργικό κόστος των μονάδων επεξεργασίας και αρκετά προβλήματα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας και της συντήρησης. Πολλές φορές οδηγούν στην παραγωγή επικίνδυνων παραπροϊόντων (Arvanitoyannis et al., 1989).
- (β) *Βιολογικές μέθοδοι*, οι οποίες χρησιμοποιούν βιοχημικές αντιδράσεις για την απομάκρυνση των χρωστικών ουσιών. Ο καθαρισμός γίνεται με αερόβια ή αναερόβια επεξεργασία, η οποία περιλαμβάνει τη βιολογική αποικοδόμηση των οργανικών και στη συνέχεια την απομάκρυνση των σχηματιζόμενων αιωρημάτων με καθίζηση. Οι βιολογικές μέθοδοι είναι περισσότερο “φιλικές” προς το περιβάλλον, παρουσιάζουν σχετικά χαμηλό κόστος λειτουργίας και το πλεονέκτημα της μη προσθήκης χημικών. Σε πολλές περιπτώσεις όμως έχουν μειωμένη απόδοση, καθώς τα χρώματα είναι σκόπιμα κατασκευασμένα έτσι ώστε να αντιστέκονται σε τέτοιου είδους διάσπαση.

Οι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την αξιολόγηση κάθε τεχνικής είναι: το κόστος, η δυνατότητα εφαρμογής, η ευκολία λειτουργίας, η σταθερότητα, οι επιπτώσεις στο περιβάλλον, η παραγωγή παραπροϊόντων και ιλύος, η απαίτηση προκατεργασίας και η πολυπλοκότητα χρήσης (Ceyhan and Baybas, 2001; Σακαλής, 2003).

Η βέλτιστη επεξεργασία επιτυγχάνεται με συνδυασμό των φυσικοχημικών και των βιολογικών διεργασιών (Benguella and Yacouta-Nour, 2009). Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται η φυσικοχημική επεξεργασία ως πρώτο στάδιο και ακολουθεί η βιολογική, ιδιαίτερα όταν το απόβλητο περιέχει μη βιοαποδομήσιμες ενώσεις ή όταν κατά τη φυσικοχημική επεξεργασία παράγονται κάποια προϊόντα τα οποία δεν είναι περαιτέρω επεξεργάσιμα με αυτές τις μεθόδους (Yue et al., 2007). Σε άλλες περιπτώσεις που το απόβλητο περιέχει μεγάλο ποσοστό βιοαποδομήσιμων ενώσεων ενδείκνυται να είναι η βιολογική διεργασία το πρώτο στάδιο και να ακολουθεί η φυσικοχημική. Με αυτό τον τρόπο μειώνεται η απαίτηση σε χημικά και συνεπώς το κόστος επεξεργασίας (Ζήση, 1998). Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα κάθε μεθόδου.

Πίνακας 3.4 Συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης χρώματος (Ζήση, 1998); Μπούρας, 2007; Στυλίδη, 2004).

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<i>Φυσικοχημικές μέθοδοι</i>		
Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα	<ul style="list-style-type: none"> • Ικανοποιητική απομάκρυνση μεγάλης ποικιλίας χρωμάτων 	<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλό κόστος • Δύσκολη αναγέννηση • Αργή διαδικασία
Κροκίδωση- Καθίζηση	<ul style="list-style-type: none"> • Οικονομικά εφικτή • Ικανοποιητική για τα Direct χρώματα 	<ul style="list-style-type: none"> • Αναποτελεσματική για τις υπόλοιπες κατηγορίες χρωμάτων • Μεγάλη παραγωγή έγχρωμης λάσπης
Χλωρίωση	<ul style="list-style-type: none"> • Ικανοποιητική απομάκρυνση μονο-άζω και ανθρακινίνων 	<ul style="list-style-type: none"> • Αναποτελεσματική για τις υπόλοιπες κατηγορίες χρωμάτων • Δημιουργία παραπροϊόντων
Τεχνολογία μεμβρανών	<ul style="list-style-type: none"> • Υπερδιήθηση: μη αποτελεσματική • Μικροδιήθηση: μέτρια • Αντίστροφη ώσμωση: μέτρια 	<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλό κόστος • Πιθανότητα «φραξίματος» • Προβλήματα διάθεσης • Δύσκολος καθαρισμός
<i>Βιολογικές μέθοδοι</i>		
Αερόβια αποδόμηση	<ul style="list-style-type: none"> • Οικονομικά εφικτή 	<ul style="list-style-type: none"> • Πολύ μικρή διάσπαση χρώματος • Μεγάλος χρόνος • Μεγάλος όγκος λυματολάσπης
Αναερόβια αποδόμηση	<ul style="list-style-type: none"> • Καλή απομάκρυνση χρώματος • Μικρός όγκος λάσπης • Μεγάλη ταχύτητα διεργασίας 	<ul style="list-style-type: none"> • Παραγωγή τοξικών ενδιάμεσων (αρωματικές αμίνες)

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές τεχνολογίες γνωστές ως Εξειλιγμένες Μέθοδοι Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes) οι οποίες περιλαμβάνουν τη φωτόλυση (UV), τη χρήση UV/ H₂O₂, την οζονόλυση (O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV), τα αντιδραστήρια Fenton (Fe⁺²/H₂O₂) και Photo-Fenton (Fe⁺²/UV/H₂O₂), τη χρήση υπερήχων (sonolysis), τη χρήση καταλυτών παρουσία φωτός (π.χ. TiO₂/UV) κ.α. Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται στη δημιουργία ελευθέρων ριζών (όπως οι ρίζες υδροξυλίου, OH^{*}), παρουσία ή απουσία ακτινοβολίας. Οι ρίζες υδροξυλίου έχουν μεγάλη οξειδωτική ικανότητα και μπορούν να προσβάλλουν μη-εκλεκτικά μια μεγάλη σειρά οργανικών ενώσεων. Οι αντιδράσεις με τις οποίες οι ρίζες υδροξυλίου προσβάλλουν τα οργανικά μόρια περιλαμβάνουν απόσπαση υδρογόνου, ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη, μεταφορά ηλεκτρονίου και αντιδράσεις ριζών (Μπούρας, 2007; Στυλίδη, 2004). Η πρόκληση οξειδωτικών θερμικών αντιδράσεων οδηγεί

τελικά στην πλήρη διάσπαση των αρχικών οργανικών μορίων σε CO₂, H₂O και ανόργανα άλατα ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους τα οποία είναι λιγότερο ή καθόλου τοξικά και μπορούν να βιοαποδομηθούν ευκολότερα (Damardji et al., 2009; Du et al., 2009; Μπούρας, 2007; Ρήγα, 2009).

3.2.7 Επιλογή εγχρώμων ρύπων στην παρούσα διατριβή

Για την αξιολόγηση της προσροφητικής συμπεριφοράς του μεντονίτη, ο οποίος αποτελεί το υπό διερεύνηση προσροφητικό μέσο στην παρούσα διατριβή, οι ρύποι που επιλέχθηκαν να μελετηθούν όσον αφορά στα χρώματα, ήταν το πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (Methyl orange, MO) και το κυανού του μεθυλενίου (Methylene blue, MB).

3.2.7.1 Πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου

Το MO είναι ένα πρότυπο απευθείας βάφον (direct), μη-βιοαποδομήσιμο, μονο-αζώχρωμα (Σχήμα 3.17). Η χρωμοφόρος ομάδα του είναι ο αζωδεσμός, ενώ η παρουσία της σουλφονικής ομάδας, καθιστά το μόριο του χρώματος διαλυτό στο νερό.



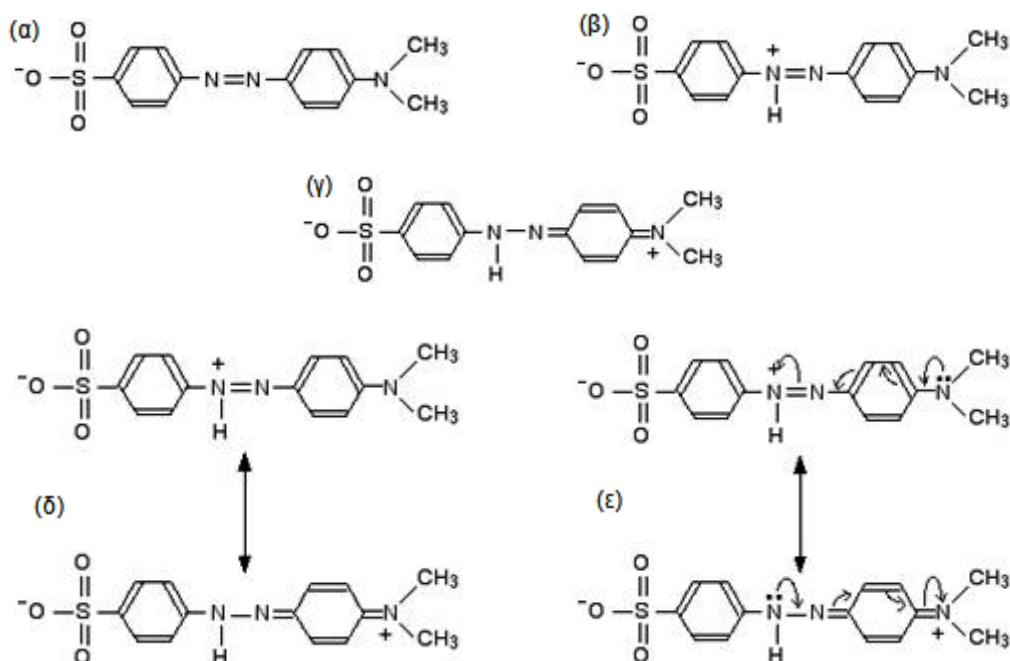
Σχήμα 3.17 Συντακτικός τύπος του methyl orange.

Χρησιμοποιείται ως δείκτης οξέων-βάσεων λόγω της ιδιότητάς του να δρα ως ασθενές οξύ και να χρωματίζεται ανάλογα, εάν επικρατεί η όξινη δομή ή η δομή των αλάτων του. Σε αλκαλικό διάλυμα το MO έχει τη δομή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.18(α). Σε όξινο διάλυμα ένα υδρογονοκατιόν λαμβάνεται από ένα από τα άτομα αζώτου στον αζωδεσμό (Σχήμα 3.18(β)). Το θετικό φορτίο που εμφανίζεται στο άζωτο απεντοπίζεται (delocalized) και μοιράζεται σε όλο το μόριο (Σχήμα 3.18(γ)). Οι δύο μορφές του μορίου στο Σχήμα 3.18(δ) θεωρούνται ως αποτέλεσμα της εσωτερικής μεταφοράς ηλεκτρονίων στο μόριο (Σχήμα 3.18(ε)).

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) (Bouberka et al., 2008; Στυλίδη, 2004). 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 (Μπούρας, 2007). Τα αζωχρώματα είναι συνθετικές, οργανικές ενώσεις, που χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη στο μόριο τους μίας ή περισσότερων αζωομάδων (-N=N-), γειτονικών προς άτομα άνθρακα με sp²-υβριδισμό (βενζολικό, ναφθαλινικό, ή ετεροκυκλικό αρωματικό δακτύλιο) (Li et al. 2009). 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) (Ζήση, 1998). 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 sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα, ικανοποιώντας με αυτό τον τρόπο τον κανόνα της οκτάδας και την προϋπόθεση ύπαρξης συζυγίας μεταξύ των διπλών δεσμών (Σακαλής, 2003).



Σχήμα 3.18 (α) Δομή του MO σε αλκαλικό διάλυμα, (β) δομή του MO σε όξινο διάλυμα, (γ) απεντοπισμός του θετικού φορτίου, (δ) οι δυο μορφές του μορίου σε όξινο διάλυμα, (ε) μεταφορά ηλεκτρονίων μέσα στο μόριο [21].

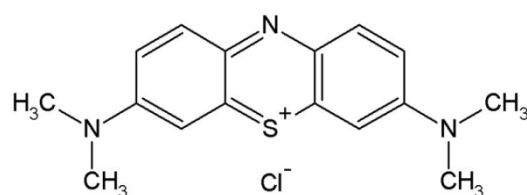
Η αδυναμία σχηματισμού των αζωδεσμών στη φύση, έχει σα συνέπεια την κατάταξη των αζωχρωμάτων στην κατηγορία των ξενοβιοτικών. Οι ουσίες αυτές είναι ξένες προς τα βιολογικά συστήματα και εμμένουν στο περιβάλλον λόγω της μη ύπαρξης στη φύση μικροοργανισμών ικανών να τις αποδομήσουν. Παρασκευάζονται σκόπιμα 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) (Ζήση, 1998).

Ενώ τα περισσότερα αζωχρώματα δεν είναι τα ίδια τοξικά, ένα σημαντικά μεγάλο μέρος των προϊόντων διάσπασής τους θεωρούνται ως τοξικά (Στυλίδη, 2004). 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

(Σακαλής, 2003). 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 (Jonic-Jonidic et al., 2010; Μπούρας, 2007). Σημαντικό, επίσης, πρόβλημα που προκύπτει από τη χρήση των αζωχρωμάτων είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις εναπομείναντος χρώματος, λόγω της μειωμένης ικανότητας συγκράτησης αυτών στο υπόστρωμα (Σακαλής, 2003).

3.2.7.2 Κυανούν του μεθυλενίου

Το MB είναι μια υδατοδιαλυτή ετεροαρωματική, βασική χρωστική (Σχήμα 3.19). Τα βασικά χρώματα χαρακτηρίζονται από κατιοντικές ιδιότητες, οι οποίες προέρχονται από τα θετικά φορτισμένα κέντρα αζώτου ή θείου (Almeida et al. 2009). Ανήκει στην κατηγορία των αζα-δифαινυλικών χρωμάτων και πιο ειδικά των θειαζινών.

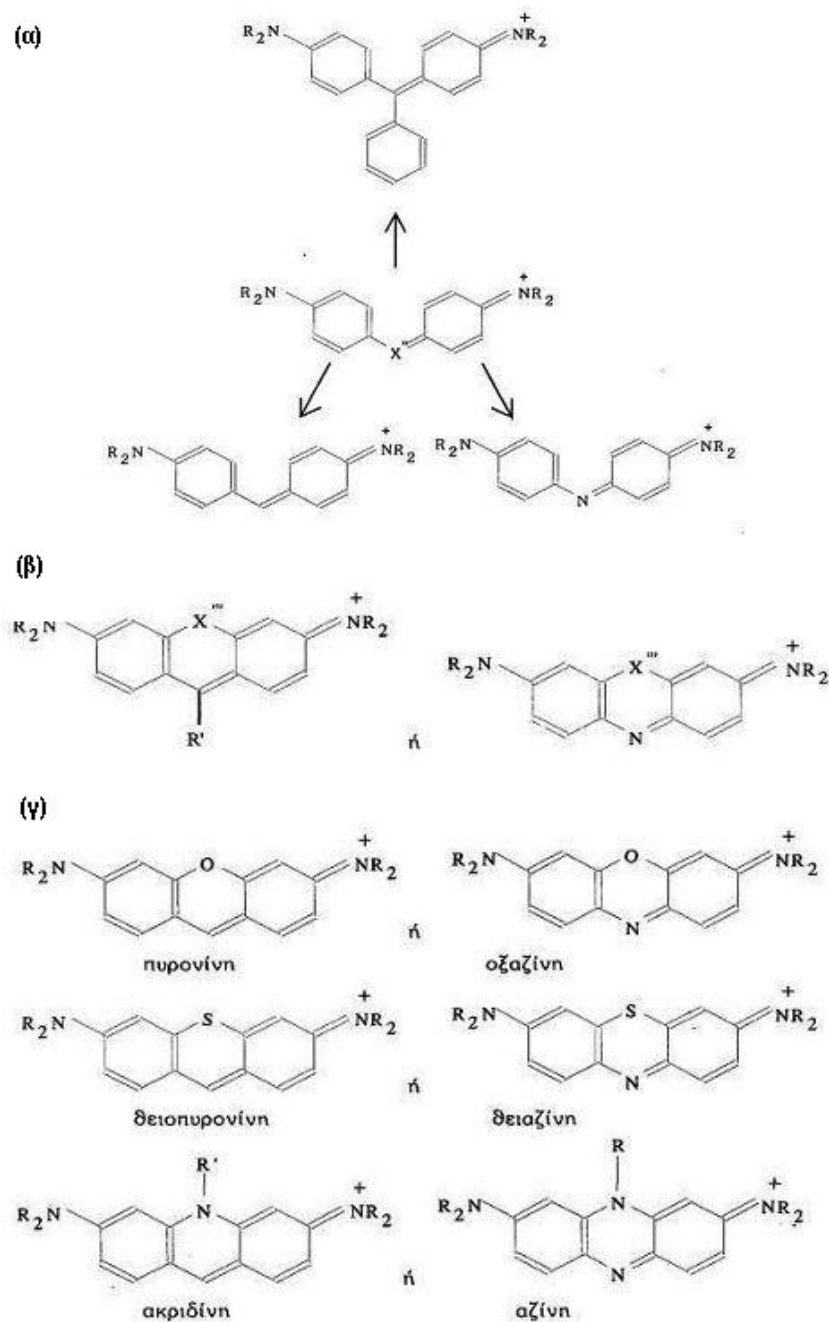


Σχήμα 3.19 Συντακτικός τύπος του methylene blue

Μπορεί να θεωρηθεί ότι οι σημαντικότερες δι- και τρι-φαινυλομεθανικές χρωστικές προκύπτουν από μια βασική δομή (Σχήμα 3.20(α)). Αν X'' είναι μια μεθενική ή βενζυλιδινική ομάδα προκύπτουν αντίστοιχα οι δι-φαινυλομεθανικές και τρι-φαινυλομεθανικές χρωστικές, ενώ αν το X''' είναι το άζωτο προκύπτουν οι αζα-δифαινυλικές. Τα ετεροκυκλικά τους παράγωγα σχηματίζονται όταν “γεφυρωθούν” οι ορθο- και ορθο-θέσεις των δι-φαινυλομεθανικών παραγώγων ή των αζα-δифαινυλίων με κάποιο ετεροάτομο (Σχήμα 3.20(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-δифαινυλίων είναι οι οξαζίνες, οι θειαζίνες και οι αζίνες (αν R = φαινύλιο, λέγονται σαφρανίνες) (Σχήμα 3.20(γ)) (Θεοχάρη, 1997).

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 (κυανούν της τολουιδίνης 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 (Gemeay et al., 2002; Μπερδελής, 1972).



Σχήμα 3.20 (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 (Θεοχάρη, 1997).

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

4.1 Προσρόφηση χουμικού οξέος σε μοντμοριλλονίτη

Στον Πίνακα 4.1 συνοψίζεται η ερευνητική δραστηριότητα που αφορά στην προσρόφηση χουμικών ενώσεων σε φυσικό και τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη. Συμπεριλαμβάνονται και οι εργασίες οι οποίες αναφέρονται σε συνδυασμό της προσρόφησης σε μοντμοριλλονίτη με κάποια άλλη μέθοδο διαχωρισμού. Παρέχονται στοιχεία σχετικά με τον τύπο και τη συγκέντρωση της χουμικής ένωσης, την προέλευση, τις τροποποιήσεις και την ποσότητα του μπεντονίτη (μοντμοριλλονίτη). Υπογραμμίζονται τα κυριότερα σημεία που αφορούν στις πειραματικές συνθήκες και τα συμπεράσματα κάθε μελέτης.

Πίνακας 4.1.1 Ερευνητική δραστηριότητα για προσρόφηση χουμικού οξέος σε μοντμοριλλονίτη.

Δημοσίευση	Χουμικό οξύ	Μπεντονίτης,	Πειραματική διαδικασία - Αποτελέσματα	Απόδοση – Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμων
Evans and Russell (1959)	Εκχύλισμα (Oxford University Parks) OC: ~28.8%	- Bt (Wyoming) (0,5 g/200 ml) - Acid Bt - Na Bt - Mg Bt - K Bt - Ca Bt	Προσρόφηση HA και FA. Επίδραση χρόνου, θερμοκρασίας, συγκέντρωσης, pH κ.α. Μικρή απόδοση.	OC%: 1.23-3.39
Tombác et al. (1988)	Από λιγνίτη (Hungary): 0-3 meq/dm ³	- Mt (Czechoslovakia) (0,5 g/100 ml) - H-Mt - Na-Mt	Επίδραση pH και NaCl στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ HA και Mt. Ισόθερμες.	- HA: 12 meq/g - Na-humate: 4.5 meq/g
Koyama (1995)	Ca-Na-HA (Japan): [HA(D ⁻)]	(744 mg/ 5 ml) - Ca-Mt	Μελέτη διαλυτότητας και μοριακών μεγεθών των χουμικών στο νερό. Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος.	Μονομοριακό στρώμα: 20-38 g/kg
Liu and Gonzalez (1999)	Aldrich: 140 mg C/l	(20-30 g/l) - Na-Mt (Wyoming), επεξεργασία με HCl, NaCl	Ταυτόχρονη προσρόφηση HA και διασθενών μετάλλων σε Mt. Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος. Μηχανισμός: γέφυρα μεταλλοκατιόντος.	[pH 2,37, απλό σύστημα] 93.29%
Naceur et al. (2003)	Aldrich: 10 mg/l	- Mt (Algeria) - Al ₁₃ -Mt	Συνδυασμός μεθόδων: προσρόφηση και μικροδιήθηση με μεμβράνη πολυσουλφόνης για την αποτροπή στομάματος των μεμβρανών.	TOC: 60%
Naceur et al. (2004)	Aldrich: 10 g/l	(2 g/l) - Mt (Algeria) - Al ₁₃ -CTAB-Mt	Προσρόφηση HA και FA σε ανοργανο-οργανο-Mt - υψηλή απόδοση. Συνδυασμός μεθόδων: μικροδιήθηση και προσρόφηση - καλές αποδόσεις.	87%
Feng et al. (2005)	Από τύρφη (Florida): 10-100 mg C/l	(~150 mg) - Homoionic SAz-1 Mt:	Προσρόφηση HA σε Mt και καολίνη. Επίδραση pH, ιοντικής ισχύος και μεταλλοκατιόντων. Ισοθ. L και F. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ ορυκτών και HA.	$k_F=0.07-4,29 \text{ mgC}^{-1}\text{N}^n\text{g}^{-1}$, $n=0.22-0.71$
Peng et al. (2005)	Aldrich: 0-1300 mg/l	(0,05 g/50 ml) Aluminum pillared Bt	Χαρακτηρισμός, επίδραση pH, ιοντικής ισχύος και μεταλλοκατιόντων, ισοθ. L, μηχανισμός: αλλαγή υποκαταστάτη. Αναγέννηση προσροφητικού 83-85% (NaOH).	$q_{max, exp}=537 \text{ mg/g}$
Wang and Xing (2005)	Από τύρφη (Amherst): 500 mg/l	Mt (Fluka)(<0.01 OC%) Αναλογία Mt /HA (w/w): - 1:5 - 1:50 - 1:1000	Προσρόφηση σε Mt και καολίνη. Δομικές μεταβολές του HA. Αυξημένη ρόφηση των αλειφατικών τμημάτων σε σχέση με τα αρωματικά. Ρόφηση phenanthrene σε συμπλέγματα ορυκτών-HA.	Mt /HA complexes OC% - 0.97 - 0.61 - 0.34

(συνέχεια)

Πίνακας 4.1.1 (συνέχεια)

Δημοσίευση	Χουμικό οξύ	Μπεντονίτης,	Πειραματική διαδικασία - Αποτελέσματα	Απόδοση – Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμων
Zermane et al. (2005)	Across: 5 mg/l	(0,1 g/100 ml) - Bt (Algeria) - Al ₁₃ -CTAB-Mt:	Απομάκρυνση HA από θαλασσινό νερό με τη χρήση ανοργανο-οργανο-υποστυλωμένου Mt. Επίδραση pH, κινητική.	[pH 3,0] μέγιστη απομάκρυνση: ~70%
Peng et al. (2006)	Aldrich: 4,4 mg/l	(0.05 g/50 ml) - Mt–Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material	Χαρακτηρισμός, κινητική, ισορροπία. Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος. Μηχανισμός: αλλαγή υποκαταστάτη. Θερμική αναγέννηση του προσροφητικού (300 °C).	[pH: 6.1, 0.02 M NaCl] απομάκρυνση 96%
Anirudhan and Ramachandran (2007)	Fluka: 10-350 μmol/l	- Na-Bt (Sigma Aldrich) (0.1 g/50 ml) - HDTMA-Bt (100% of CEC)	Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος. Χημική τροποποίηση: αύξηση 2,3 φορές προσροφητικής ικανότητας. Κινητική (Lagergren, F-P dif.), ισοθ. L. Εξώθερμη διεργασία, αναγέννηση προσροφητικού (NaOH).	[pH: 3.0, C _{0,HA} = 25 μmol/l] Απομάκρυνση 99% q _m (μmol/g)=73,52, k _L (l/μmol)=0,155
Salman et al. (2007)	Εκχύλισμα (Azraq): 10-150 ppm	(0,02 g/20 ml) - Raw Bt (Jordan) - NaCl treated Bt - HCl treated Bt - CH ₃ COOH treated Bt - HCOOH treated Bt	Κατεργασία Bt με NaCl και οξέα. Τροποποίηση με HCl ελαττώνει την περιεκτικότητα σε Al ₂ O ₃ και Fe ₂ O ₃ . Επίδραση pH, κινητική, ισοθ. L. Ενδόθερμη διεργασία.	[pH 5.0/ 298 K] - q _m (mg/l)=45, k _L x 10 ⁻² (l/mg)=1.9 - q _m =40, k _L x 10 ⁻² =1.9 - q _m =15, k _L x 10 ⁻² =5.6 - q _m =33, k _L x 10 ⁻² =1.9 - q _m =46, k _L x 10 ⁻² =1.9
Anirudhan et al. (2008)	Sodium salt (Sigma Aldrich): 25-100 μmol/l	- Bt (Fluka) (0,1 g/50 ml) - Am-PAA-Bt	Τροποποίηση Bt με PAA και Am - χαρακτηρισμός. Αλληλεπιδράσεις ομάδων NH ₂ του προσροφητικού με καρβοξύλια. Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος, κινητ. Lagergren, ψ-δ-τ, ισοθ. L, F, θερμοδυναμική. Αναγέννηση προσροφητικού (NaOH).	Μέγιστη απομάκρυνση: ~98% [293-323 K] q _m (μmol/g)=80.12-121.64, k _L (l/μmol)=1.7-2.331, k _F =14.34-27.9, 1/n=0.224-0.295
Doulia et al. (2009)	Fluka: 10-200 mg/l	- Bt (Greece) (0,4-20 g/l) - H ₂ SO ₄ -treated Bt	Επίδραση όξινης ενεργοποίησης στην προσροφητική ικανότητα του Bt. Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος, κινητ. Lagergren, ψ-δ-τ, διάχυση, ισοθ. L, F, T, θερμοδυναμική. Ενδόθερμη διεργασία.	Μέγιστη απομάκρυνση: 99% [308-338 K] q _m (mg/g)=10.7-12.06, k _L (l/mg)=0.0069-0.012, k _F =0.114-0.233, n=0.79-0.74
Ghosh et al. (2009)	Από τύρφη (Amherst): 5 g/l 50.9 C%	- Mt (Fluka) [Αναλογία Mt/HA: 3:1 (w/w)] - Na-saturated Mt:	Προσρόφηση σε επιφάνειες ορυκτών - συμπεριφορά κλασμάτων του HA. Ρόφηση κυρίως αλειφατικών τμημάτων σε Mt, καολινίτη.	49.8-51.2 C%
Lippold and Lippmann-Pipke (2009)	Sigma Aldrich: 5 mg/l	5 g/l (solid to liquid ratio) - Na-Mt (SWy-2):	Ταυτόχρονη προσρόφηση Tb(III) και HA σε ορυκτά, με ανιοντική και κατιοντική ανταλλαγή. Αύξηση της ρόφησης του μετάλλου παρουσία του HA σε όξινο και ουδέτερο pH. Γραμμικό προσθετικό μοντέλο.	

Ονοματολογία	
Al ₁₃	[Al ₁₃ O ₄ (OH) ₂₄ (H ₂ O) ₁₂] ⁷⁺
Am	αμίνη
Bt	μπεντονίτης
CEC	κατιοντοεναλλακτική ικανότητα
CTAB	cetyltrimethyl-ammonium bromide
F	ισόθερμος Freundlich
FA	φουλβικό οξύ
F-P dif.	film-Pore diffusion
HA	χουμικό οξύ
[HA(D ['])]	Ca-Na-HA, Ca ²⁺ :Na ⁺ =3.5:3.4 μοριακή αναλογία
HDTMA	hexadecyltrimethylammonium
k _F	σταθερά ισόθερμου Freundlich
k _L	σταθερά ισόθερμου Langmuir
L	ισόθερμος Langmuir
Mt	μοντμοριλλονίτης
n	σταθερά ισόθερμου Freundlich
OC	οργανικός άνθρακας (Organic Carbon)
PAA	polyacrylamide
q _m	σταθερά ισόθερμου Langmuir
q _{max, exp}	ποσό προσρόφησης στην ισορροπία
T	ισόθερμος Temkin
TOC	ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon)

Βιβλιογραφικές αναφορές

- Anirudhan, T.S. and Ramachandran, M. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters. *Applied Clay Science* 35 (2007) 276-281.
- Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S., Rijith, S. Amine-modified polyacrylamide-bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 326 (2008)147-156.
- Douliá, D., Leodopoulos, Ch., Gimouhopoulos, K., Rigas, F.,. Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite *Journal of Colloid and Interface Science* 340 (2009) 131-141.
- Evans, L.T., Russell, E.W., The adsorption of humic and fulvic acids by clays, *Journal of Soil Science* 10(1) (1959) 119-132.
- Feng, X., Simpson, A.J. and Simpson, M.J. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Organic Geochemistry* 36 (2005) 1553-1566.
- Ghosh, S., Wang, Z.-Y., Kang, S., Bhowmik, P.C., Xing, B.S., Sorption and Fractionation of a Peat Derived Humic Acid by Kaolinite, Montmorillonite, and Goethite, *Pedosphere* 19(1) (2009) 21-30.
- Koyama, M., Adsorption of Humic Acid on Ca-Montmorillonite, *Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition* 41(2) (1995) 215-223.
- Lippold, H., Lippmann-Pipke, J., Effect of humic matter on metal adsorption onto clay materials: testing the linear additive model, *Journal of Contaminant Hydrology* 109(1-4) (2009) 40-48.
- Liu, A., Gonzalez, R.D., Adsorption/Desorption in a System Consisting of Humic Acid, Heavy Metals, and Clay Minerals *Journal of Colloid and Interface Science* 218 (1999) 225-232.
- Naceur, W.M., Messaoudene, N.A., Aggoun, A., Microfiltration reinforced adsorption of humic acid onto modified Algerian clay, *Desalination* 158 (2003), 271-276
- Naceur, M.W., Messaoudene, N.A., Megatli, S., Khelifa, A., Organic matter adsorption on montmorillonite pillared by an organophile complex for tangential microfiltration through a ZrO₂-TiO₂ inorganic membrane, *Desalination* 168 (2004) 253-258.
- Peng, X., Luan, Z., Chen, F., Tian, B., Jia, Z. Adsorption of humic acid onto pillared bentonite. *Desalination* 174 (2005) 135-143.
- Peng, X., Luan, Z., Zhang, H. Montmorillonite-Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material as adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration. *Chemosphere* 63 (2006) 300-306.
- Salman, M., El-Eswed, B., Khalili, F. Adsorption of humic acid on bentonite. *Applied Clay Science* 38 (2007) 51-56.
- Tombác, E., Gilde, M., Ábrahám, I., Szántó, F., Effect of electrolyte concentration on the interaction oh humic acid and humate with montmorillonite, *Applied Clay Science* 3 (1988) 31-52.
- Wang, K., Xing, B. Structural and Sorption Characteristics of Adsorbed Humic Acid on Clay Minerals. *Journal of Environmental Quality* 34 (2005) 342-349.
- Zermane, F., Naceur, M.W., Cheknane, B., Messaoudene, N.A., Adsorption of humic acids by a modified Algerian montmorillonite in synthesized seawater, *Desalination* 179 (2005) 375-380.

4.2 Προσρόφηση χρωμάτων σε μοντμοριλλονίτη

Στον κεφάλαιο αυτό συνοψίζεται η ερευνητική δραστηριότητα που αφορά στην προσρόφηση χρωμάτων σε φυσικό και τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη.

Στον Πίνακα 4.2.1 παρέχονται κατά χρονολογική σειρά πληροφορίες σχετικά με την προέλευση, την ονομασία και τις τροποποιήσεις στις οποίες έχει υποβληθεί ο μπεντονίτης (μοντμοριλλονίτης) που χρησιμοποιήθηκε για την προσρόφηση χρωμάτων θετικά φορτισμένων σε διάλυμα. Παρουσιάζονται, επίσης οι μέθοδοι χαρακτηρισμού και τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά (ειδική επιφάνεια, CEC, d_{001} κ.α.) του μπεντονίτη. Υπογραμμίζονται τα κυριότερα σημεία που αφορούν στις πειραματικές συνθήκες (επίδραση pH, ιοντικής ισχύος κ.α.), τη μεθοδολογία και τα συμπεράσματα (κινητική, ισορροπία, θερμοδυναμική κλπ.) κάθε μελέτης.

Ο Πίνακας 4.2.2 αντιστοιχεί στον Πίνακα 4.2.1 και αφορά στις ίδιες εργασίες για την προσρόφηση χρωμάτων σε μπεντονίτη. Ωστόσο, παρέχει λεπτομερή στοιχεία για τις αρχικές συγκεντρώσεις, τις αποδόσεις, τις παραμέτρους των μοντέλων κινητικής και ισορροπίας και τις τιμές των θερμοδυναμικών μεγεθών.

Οι Πίνακες 4.2.3 και 4.2.4 είναι ανάλογοι με τους Πίνακες 4.2.1 και 4.2.2 με τη διαφορά ότι αναφέρονται σε προσρόφηση χρωμάτων αρνητικά φορτισμένων σε διάλυμα.

Στον Πίνακα 4.2.5 περιλαμβάνονται ερευνητικές εργασίες προσρόφησης χρωμάτων και θετικού και αρνητικού φορτίου σε μπεντονίτη, σε απλά ή σύνθετα συστήματα. Τα λεπτομερή στοιχεία σχετικά με τις αρχικές συγκεντρώσεις, τις αποδόσεις, τις παραμέτρους των μοντέλων και τα θερμοδυναμικά μεγέθη των εργασιών του Πίνακα 4.2.5 περιλαμβάνονται στους Πίνακες 4.2.2 και 4.2.4.

Στους Πίνακες 4.2.6 και 4.2.7 παρουσιάζονται λεπτομερή στοιχεία σχετικά με τις εργασίες των Πινάκων 4.2.1, 4.2.3 και 4.2.5, οι οποίες περιλαμβάνουν ταυτόχρονη προσρόφηση χρώματος με άλλη ουσία, από δυαδικά διαλύματα ή τριμερή συστήματα, αντίστοιχα. Σε όλους τους πίνακες αναφέρονται με έναν, δύο ή τρεις αστερίσκους (*) οι εργασίες που αφορούν σε ταυτόχρονη προσρόφηση χρώματος με χρώμα, άλλη οργανική ένωση (π.χ. τασιενεργό) ή μέταλλο, αντίστοιχα.

Τέλος, στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται η χημική δομή, η κατηγορία κάθε χρώματος και το μήκος κύματος στο οποίο αυτό ανιχνεύεται φασματοφωτομετρικά.

Πίνακας 4.2.1 Δημοσιευμένες εργασίες προσρόφησης χρωμάτων θετικού φορτίου σε μοντμοριλλονίτη

Δημοσίευση	Χρώμα	Αρχικός μπεντονίτης, χαρακτηρισμός	Τροποποιήσεις του μπεντονίτη	Πειραματική διαδικασία - Αποτελέσματα
Hang and Brindley (1970)	MB	- Wyoming Mt: < 1μ {BET, XRD, titration methods}	- Na-Mt: $S_{MB}=743$, $CEC_{MB}^1=126$ - Ca-Mt	Μέτρηση ειδικής επιφάνειας και CEC με προσρόφηση MB, ($t_{eq}=1$ h).
Grauer et al. (1984)	R6G	- Bt (Na-Mt): 80 mesh {XRD}		Mt και λαπονίτης, επίδραση συγκέντρωσης, μελέτη με φασματοσκοπία ορατού και φθορισμού, κατιοντοανταλλαγή.
Margulies and Rozen (1986)	MG ²⁺	- Na-Mt (Swy-1): c spacing=12.7 Å {FTIR, XRD}		Απλά και σύνθετα συστήματα με benzyl benzoate και benzophenone, μελέτη με φασματοσκοπία απορρόφησης ορατού.
Grauer et al. (1987)	RhB	- Wyoming Bt (Na-Mt): 80 mesh {XRD, IR}		Προσρόφηση σε Mt και λαπονίτη παρουσία HCl, κατιοντοανταλλαγή, μελέτη με φασματοσκοπία ορατού, επίδραση συγκέντρωσης και pH.
Hepler et al. (1987)	CV	- Wyoming Bt (Mt): 80 mesh	- 8 cationic-Mt clays	298 K, θερμοδομετρικές μετρήσεις της ενθαλπίας ρόφησης, ($t_{eq}=200-300$ s).
Yariv et al. (1989)	CV	- Mt (Wyoming Bt) {XRD και DTA}	- Mt treated with CV (0-100 mmole /100 g):	Διερεύνηση προσρόφησης με φασματοφωτομετρία, είδη ρόφησης, συσχετισμός μεθόδων.
Kahr and Madsen (1995)	MB	- MX-80 (Na-Bt): $CEC(meq/g)=0.76$, $S(m^2/g)=562$ - Montigel (Ca-Bt): $CEC=0.62$, $S=493$ - Arizona Bt (SAz-1): $CEC=1.20$, $S=820$ {ammonium acetate method, glycerol method}		Προσρόφηση σε Bts, ιλλίτη και καολίνη, σύγκριση μεθόδων μέτρησης ειδικής επιφάνειας και CEC.
Ogawa et al. (1996)	PIC	- Na-Mt (Japan): $CEC^1=119$ {XRD}		Προσρόφηση και συσσωμάτωση χρώματος σε σμεκτίτες, μελέτη με φασματοσκοπία φθορισμού.
Bujdák and Komadel (1997)	MB	- Li-Mt {ammonium acetate method, XRD}	- RCM: $CEC(0-483$ K)=1.07-0.11 meq/g	Μελέτη προσρόφησης με φασματοσκοπία απορρόφησης ορατού, ($t=2$, 60 min, 18 h).
Chen et al. (1999)	MB	- Na-Mt (Swy-1): $CEC^1=76.4$, $S_{BET}=30.7$, $S_{MB}=705$ {BET}	- Fe-Mt: $S_{BET}=47.5$, $S_{MB}=414$, - Al-Mt: $S_{BET}=37$, $S_{MB}=509$	298.15 K, L, 24 h, επίδραση είδους ανταλλάξιμου κατιόντος του Mt στην προσρόφηση, σύγκριση μεθόδων μέτρησης ειδικής επιφάνειας.
Helmy et al. (1999)	MB	- Mt (Argentina): <2 μm, $CEC=0.91$ meq/g {XRD}	- H-Al-Mt: $CEC=0.58$ meq/g	Προσρόφηση μορίων διαφόρων μεγεθών σε Mts, 301 K, επίδραση μεγέθους μορίων στην ειδική επιφάνεια.
Miyamoto et al. (2000)	PIC	- Na-Mt (Japan): $CEC^1=119$	- TMA-Mt	Επίδραση μεγέθους κόκκων, κατιόντων, διαλυτών, μελέτη με φασματοσκοπία απορρόφησης ορατού.
* Rytwo et al. (2000)	MG ²⁺ AF ⁺	- Na-Mt (Swy-1, Wyoming): $CEC=0.764$ mol/kg, $S_{BET}=7.65 \times 10^5$ m ² /kg {XRD}		Απλή προσρόφηση MG ²⁺ σε Mt και σεπιολίτη, 298 K, επίδραση pH, μελέτη με φασματοσκοπία UV-vis, ταυτόχρονη ρόφηση με AF ⁺ .

(συνέχεια)

Πίνακας 4.2.1 (συνέχεια)

Δημοσίευση	Χρώμα	Αρχικός μπεντονίτης, χαρακτηρισμός	Τροποποιήσεις του μπεντονίτη	Πειραματική διαδικασία - Αποτελέσματα
Arbeloa et al. (2002)	R3B	- Wyoming Mt: CEC ¹ =76.4	- Na-Mt: <0.2 μm	Μελέτη προσρόφησης χρώματος σε αιώρημα Mt με Φασματοσκοπία ηλεκτρονικής απορρόφησης.
Gemeay (2002)	R6G	- Mt (USA): CEC ¹ = 108, S _{BET} =21 {BET, BaCl ₂ method}	- Na ⁺ -Mt - H ⁺ -Mt - Fe ³⁺ -Mt	Κατιοντοανταλλαγή, επίδραση συγκέντρωσης και θερμοκρασίας, κινητ. πρώτης τάξης, ισοθ. F και D-R, εξώθερμη, επίδραση κατιόντος στη σταθερά ρυθμού: H ⁺ >Na ⁺ >Fe ³⁺ .
* Vinod and Anirudhan (2003)	MB CV RhB	- Mt (Fluka) {FTIR, BET, BaCl ₂ method}	- Na-Mt: CEC=0.86 meq/g, S _{BET} =121.4 - PILC: S _{BET} =169.2, CEC=0.83 meq/g - HA-PILC ([HA]=51.4 μmol/g): S _{BET} =214.5, CEC=1.13 meq/g	Απλή και ταυτόχρονη προσρόφηση χρωμάτων, 303 K, βέλτιστο pH 5.0–7.0, κινητ. U-T, ισοθ. (t _{eq} =3 h) F, SRS.
Al-Bastaki and Banat (2004)	MB	- Bt clay (FLOCBEN)(India)	- UF/Bt system	Συνδυασμός υπερδιήθησης (UF) και προσρόφησης σε ένα στάδιο, επίδραση συγκέντρωσης, θερμοκρασίας, ποσότητας Bt, πίεσης.
Czímerová et al. (2004)	MB	- Bt (Czech Republic): <2 μm	- MCMts: 0.2 mm, CEC=1.1 mmol/g - Acid Mt K10 - Acid Mt KSF	Επίδραση ανταλλάξιμων κατιόντων, 24 h, μελέτη με φασματοσκοπία ορατού.
Ma et al. (2004)	MB	- Na-Mt (NaM) (China): CEC=1.47 mmol/g, S _{BET} =90.4 - Ca-Mt (CaM): CEC=1.05 mmol/g, S _{BET} =84.8 {XRD, FTIR, BET, ammonium acetate meth.}	- NaM-Cu (1.5 of CEC): [Cu ²⁺]=0.86 mmol/g - CaM-Cu (1.5 of CEC): [Cu ²⁺]=0.54 mmol/g	Α.σ., επίδραση pH, ιοντικής ισχύος και θερμοκρασίας, ισοθ. (t _{eq} =2 h) L, BET, αποτελεσματικότητα: NaM>NaM-Cu>CaM>CaM-Cu, ενδόθερμη, αυθόρμητη.
Wang et al. (2004a)	BG5 BV10	- Ca-Mt (SAZ-1): CEC=120, S _{BET} =80.4, {XRD, BET}	- Ti-Mt: S _{BET} =215.5,	Ιοντοανταλλαγή Ti ⁴⁺ σε Ca-Mt, 298 K, t _{eq} =50 min, κινητ. ψ-δ-τ, αυξημένος ρυθμός για Ti-Mt.
Wibulswas (2004)	MB	- Mt: CEC=80, S _{BET} =49.5 {BET, XRD, particle size analysis}	- QAC-clays: S _{BET} =2.0-97.7	Α.σ. και σ.κ., ισοθ. L.
Bilgiç (2005)	MB	- Bt (Turkey)(UB): 200 mesh, CEC ¹ =32.35 {NH ₄ saturation method, XRF, DTA}	- UB(Na ⁺): UB saturated by Na ⁺ - UB(Ca ²⁺): UB saturated by Ca ²⁺	Προσρόφηση σε Bt και σεπιολίτη, 298 K, ανεξάρτητη του pH, επίδραση ιοντικής ισχύος, ισοθ. (t _{eq} =48 h) L.
Roulia and Vassiliadis (2005)	BB 41	- Bt (Greece): CEC ¹ =85, S _{BET} =43.1 - Ca ²⁺ STx-1 Mt (Texas): CEC ¹ =80, S _{BET} =103.7 {XRD, BET, XRF}	- Na ⁺ STx-1 Mt: <2μm	Προσρόφηση χρώματος σε Bt, Mt και περλίτη, 291-353 K, 3h, μελέτη με φασματοφωτομετρία ορατού, μηχανισμός.
Shiau and Pan (2005)	BG5 BV10	- Mt (Aldrich)	- AAMt (HNO ₃ , 3 h): S _{BET} =165.05	Προσρόφηση σε άργιλο, Mt και AC, α.σ., 298 K, pH 3.0, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. (t _{eq} =~90 min) L-F.

Πίνακας 4.2.1 (συνέχεια)

Δημοσίευση	Χρώμα	Αρχικός μπεντονίτης, χαρακτηρισμός	Τροποποιήσεις του μπεντονίτη	Πειραματική διαδικασία - Αποτελέσματα
Gürses et al. (2006)	MB	- Clay (Turkey): -180+450 μm , $\text{CEC}^{\text{I}}=34.4$, $S_{\text{BET}}=30.0$ {XRD, BET, ammonium acetate method}		Επίδραση θερμοκρασίας και pH, κινητ. ψ - δ - τ , $t_{\text{eq}}=1$ h.
Hu et al. (2006)	BR2	- Bt (Australia): $\text{CEC}^{\text{I}}=75$, $S_{\text{BET}}=47.73$ {BET, XRD}		Α.σ., επίδραση θερμοκρασίας και pH, κινητ. ψ - π - τ , ισοθ. ($t_{\text{eq}}=1$ h) L, μηχανισμός.
Özacar and Şengil (2006)	MB	- Bt (Turkey): 53-75 μm , $S_{\text{BET}}=28$		Α.σ., 298 \pm 2 K (pH=7.9), κινητ. ψ - δ - τ , ισοθ. ($t_{\text{eq}}=60$ min) L, σχεδιασμός συστήματος δύο σταδίων για την ελαχιστοποίηση του χρόνου επαφής.
Tahir and Rauf (2006)	MG	- Bt (Commercial grade): 30 mesh, $\text{CEC}^{\text{I}}=95$, $S_{\text{BET}}=46.61$ {XRF, BET, BaCl ₂ method, AAS, ASTM standard methods No. B329-70, No. B527-70}		Α.σ., απομάκρυνση χρώματος 91% σε pH 9, ευνοείται σε χαμηλή θερμοκρασία, κινητ. ψ - π - τ , διάχυση, ισοθ. ($t_{\text{eq}}=10$ min)L, F, D-R, φυσική ρόφηση.
Teng and Lin (2006a)	R6G	- Mt (SAZ-1): 0.03mm, $\text{CEC}^{\text{I}}=120$, $S_{\text{BET}}=14.9$ {BET}	- AAMt (HCl 6N): $S_{\text{BET}}=19.3$ - Raw Mt beds - AAMt beds	Σ.κ. Mt, 298 K, pH 8, μοντελοποίηση, αποτελεσματικότητα: AAMt >Mt.
Banat et al. (2007)	MB	- NBt: 200-300 mesh, $\text{CEC}^{\text{I}}=90$, $S_{\text{BET}}=400$	- AABt: [H ₂ SO ₄ 50/50(v/v)], 0.125 mm - MW-Bt: 3 h in MW oven	Χημική και φυσική τροποποίηση Bt, Α.σ., επίδραση θερμοκρασίας, κινητ. ψ - δ - τ , διάχυση, ισοθ. ($t_{\text{eq}}=30$ min) L, αποτελεσματικότητα: MW-B>AAB>NB.
Mana et al. (2007)	MB Safr.	- VBE: $S_{\text{BET}}=147.45$ {XRD, FTIR, SEM, BET, TGA}	- SBE - TSBE: $S_{\text{BET}}=47.45$	Α.σ., ανεξάρτητη του pH, κινητ. ψ - δ - τ , διάχυση, ισοθ. (8 h) L.
Weng and Pan (2007)	MB	- Raw SAC (Taiwan) {BET, EPA method NIEA S202.60A}	- Treated SAC: $\text{CEC}=55.7$ cmol/kg, $S_{\text{BET}}=10.1$	Επίδραση pH και θερμοκρασίας, κινητ. DEE, ισοθ. ($t_{\text{eq}}=5$ h) πολυστρωματικής ρόφησης (L), ενδόθερμη, αυθόρμητη.
Bulut et al. (2008b)	MG	- Bt (Turkey): 53-75 μm , $S_{\text{BET}}=28$, $\text{CEC}=1.35$ meq/g {XRD, BET, proton exchange method}		Α.σ., ανεξάρτητη του pH, κινητ. ψ - δ - τ , ισοθ. ($t_{\text{eq}}=60$ min) L, Elovich, ενδόθερμη, αυθόρμητη, σχεδιασμός συστήματος ενός σταδίου.
Eren and Afsin (2008)	CV	- RBt (Turkey): 78-120 μm $\text{CEC}=0.25$ mmol/g - Ni-Bt {Cu(II) ethylene diamine complex adsorption, XRD, thermal analysis}	- Co-Bt - Zn-Bt	Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος, ισοθ. ($t_{\text{eq}}=24$ h) L, αυθόρμητη χημειορρόφηση.
Jiang et al. (2008)	BV14	- Ca-Bt (China): $\text{CEC}_{\text{MB}}=0.65$ mmol/g, $d_{001}=1.519$ nm {XRD}	- Na-Bt: $\text{CEC}_{\text{MB}}=1.15$ mmol/g $d_{001}=1.061$ nm	Α.σ., 298 K, επίδραση συγκέντρωσης και ιοντικής ισχύος, κινητ. ψ - π - τ , ισοθ. ($t_{\text{eq}}=90$ min) L, F.
Kundakci et al. (2008)	LV	- Bt (Germany) {FTIR}	- AAm/AMPS/Bt composite hydrogels	Παρασκευή συνθέτων υδρο-γελών μπεντονίτη (hydrogels) με πολυμερισμό, Α.σ. (4 d), 298 K.

Πίνακας 4.2.1 (συνέχεια)

Δημοσίευση	Χρώμα	Αρχικός μπεντονίτης, χαρακτηρισμός	Τροποποιήσεις του μπεντονίτη	Πειραματική διαδικασία - Αποτελέσματα
Roulia and Vassiliadis (2008)	BB 41	- Ca ²⁺ STx-1 Mt (Texas) - Bt (Greece): CEC ¹ =85, S _{BET} =43.1 {XRD, BET}	- Na ⁺ STx-1 Mt: CEC ¹ =80, S _{BET} =103.7	Προσρόφηση σε Bt, Mt και περλίτη, επίδραση pH και θερμοκρασίας, μοντελοποίηση, θερμοδυναμική, οι άργιλοι αποδείχτηκαν πιο αποτελεσματικοί.
Selvam et al. (2008)	RhB	- Mt (India): CEC=0.8 meq/g, S _{BET} =35.45 {BET}	- Na-Mt	Α.σ., βέλτιστο pH 7, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. L, ενδόθερμη, αυθόρμητη.
* Turabik (2008)	BR46 BY28	- Bt (Turkey): <45 μm, CEC ¹ =99.2, S _{BET} =72.5 {XRD}		Απλή και ταυτόχρονη προσρόφηση χρωμάτων, α.σ., pH 6.0, φασματοφωτομετρική μέθοδος ανάλυσης, ισοθ. (2 h) L για απλά και E-F για σύνθετα συστήματα, αυθόρμητη ενδόθερμη διεργασία.
Wang et al. (2008)	MB	- Mt (China): CEC ¹ =102.8, 320 mesh	- CTS-g-PAA/Mt νανοσύνθετα: 200 mesh	Α.σ., επίδραση pH και θερμοκρασίας, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. (t _{eq} =120 min) L.
Almeida et al. (2009)	MB	- Mt clay (Brazil) (MC): 53-105 μm, CEC ¹ =147.19, S _{BET} =62 {BET, XRD, XRF}		Α.σ., επίδραση pH, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. (t _{eq} =30 min) L, αυθόρμητη, ενδόθερμη, φυσική διεργασία.
Anirudhan et al. (2009)	MG MB CV	- Na-Bt (Fluka): CEC(meq/g)=0.39, d ₀₀₁ (nm)=1.53 {XRD, conductometric titration methods, potentiometric method}	- HA-Am-PAA-Bt: 80-230 mesh, CEC=0.83, d ₀₀₁ =3.85	Α.σ., 323 K, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. (t _{eq} =1 h) F, προσρόφηση: MG>MB>CV, αναγέννηση προσροφητικού (HNO ₃).
* Anirudhan and Suchithra (2009)	MG MB CV	- Bt (Fluka) {ammonium acetate, conductometric titration, potentiometric methods, SEM}	- Na-Bt: 80-230 mesh, CEC(meq/g)=0.39 - PAA-Bt - Am-PAA-Bt: 80-230 mesh - HA-Am-PAA-Bt ([HA]=103.9 μmol/g): CEC=0.83	Απλή και ταυτόχρονη προσρόφηση χρωμάτων, α.σ., 303 K, βέλτιστο pH 6.0–8.0, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. (t _{eq} =1 h) F.
Chen et al. (2009)	MB R6G	- Na-Bt (Asia): CEC=1.05 mmol/g, d ₀₀₁ =1.24 nm {AAS, FTIR, XRD}		Α.σ., 300 K, ιοντοανταλλαγή, τροποποίηση με PTMOS, χρήση για εμφάνιση αποτυπωμάτων.
Eren (2009a)	CV	- RBt (Turkey): S _{BET} =36.1, CEC=0.65 mmol/g {XRD, BET, BaCl ₂ method}	- MMBt: S _{BET} =63.70	Α.σ., επίδραση του pH, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. [t _{eq} =200 min (RBt), 25 min (MMBt)] F.
Eren (2009b)	CV	- RBt (Turkey): CEC=0.65 mmol/g, d ₀₀₁ =15.3 {BaCl ₂ method, XRD}	- MCBt: d ₀₀₁ = 14.31	pH=6.5, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. (t _{eq} =200 min) L, F, μη αυθόρμητη διεργασία, αποτελεσματικότητα: MCBt>Bt.
Eren and Afsin (2009)	CV	- RBt (Turkey): S _{BET} =36.17, CEC=0.65 mmol/g {XRD, BET, BaCl ₂ method}	- AABt: (H ₂ SO ₄ /RBt: 0.2-2.0 w/w) S _{BET} =110-190	Α.σ., κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. [t _{eq} =250 min (RBt), 130 min (0.2-AABt)] F, φυσική διεργασία, αποτελεσματικότητα: RBt>AABt.

Πίνακας 4.2.1 (συνέχεια)

Δημοσίευση	Χρώμα	Αρχικός μπεντονίτης, χαρακτηρισμός	Τροποποιήσεις του μπεντονίτη	Πειραματική διαδικασία - Αποτελέσματα
Hajjaji and Arfaoui (2009)	MB	- RBt (Morocco): <math><2\mu\text{m}</math>, $S_{\text{MB}}=608$, $\text{CEC}_{\text{MB}}=1.15$ meq/g {ICP-AES, XRD, IR}	- AABt (HCl 6.7 N)	298 K, ισοθ. ($t_{\text{eq}}=40$ min) H-J για RBt και F για AABt.
Hong et al. (2009)	MB	- Bt (China): average particle size=698.4 nm {XRF, laser diffraction}		Επίδραση θερμοκρασίας, ισοθ. (4.5 h) R-P και L καλύτερες από F, ενδόθερμη, αυθόρμητη.
İyim and Güçlü (2009)	NB BCB	- NC (Turkey): $S_{\text{BET}}=80-90$ {XRF}		pH 5, κινητ. ψ-π-τ, ισοθ. ($t_{\text{eq}}=8$ h) F, αποτελεσματικότητα: BCB>NB.
Lin et al. (2009)	MV	- Na ⁺ -Mt (Kunipia F)(Japan): $\text{CEC}^1=119$ - Na ⁺ -Mt (PK-802)(Taiwan): $\text{CEC}^1=115$ {FTIR, TGA, WXRD, FE-SEM, OM}	- μεμβράνες PMMA/Na ⁺ -Mt: $\text{CEC}=23.1-539.9$ meq/g	Παγίδευση Mt στο πλέγμα μεμβρανών, προσρόφηση χρώματος με ασυνεχή και συνεχή διεργασία.
Monvisade and Siriphannon (2009)	BB9 BB66 BY1	- Na ⁺ -Mt: $d_{001}=1.42$ nm, $\text{CEC}=1$ meq/g, $S_{\text{BET}}=46$ {XRD, XRF, FTIR, TGA, BET}	- Chi-Mt: $d_{001}=2.21$ nm, $S_{\text{BET}}=23$	Τροποποίηση Mt με chitosan, προσρόφηση χρωμάτων, 2 h, αποτελεσματικότητα: Chi-Mt>Na ⁺ -Mt.
Nogueira et al. (2009)	MB	- Mt: $S_{\text{BET}}=22$, $d_{001}=0.126$ nm {BET, XRD, FTIR, SEM-EDS}	- Pill-Mt: $S_{\text{BET}}=217$, $d_{001}=0.177$ nm - Heat-Mt: $S_{\text{BET}}=7$, $d_{001}=0.98$ nm	A.σ., 298 K, pH 5, μελέτη με ESI-MS, αποτελεσματικότητα (24 h): Heat-Mt<Pill-Mt<Mt.
*Wei et al. (2009)	CV	- HB-Bt (China): $\text{CEC}^1=76$ - NM-Bt (China): $\text{CEC}^1=106$		A.σ., 298 K, $t_{\text{eq}}=4$ h, ταυτόχρονη προσρόφηση με 2-naphthol, σύγκριση με AC.
Cheknane et al. (2010)	BY28	- Bt (Algeria): {FTIR, XRD, SEM/EDS}	- PIOC: $S_{\text{BET}}=13.26$ - GIOCs: $300<d_p<1200$	Επίδραση pH, κινητ. ψ-π-τ, ισοθ. ($t_{\text{eq}}=60-120$ min) L.
Mouzdahir et al. 2010	MB	- RC (Morocco): $\text{CEC}=0.87$ meq/g, $S_{\text{BET}}=125$, {BET, XRF, t-meth, ammonium acetate meth}	- TAC: S(100-800 °C) - AAC: S(0.5-3 mol/ dm ³ HNO ₃)	A.σ., pH 5.6, θετική επίδραση θερμικής κατεργασίας και ενεργοποίησης με HNO ₃ , ισοθ. (2 h) Toth.

Πίνακας 4.2.2 Λεπτομερή στοιχεία (αρχικές συγκεντρώσεις, αποδόσεις, παράμετροι μοντέλων, τιμές θερμοδυναμικών μεγεθών) για προσρόφηση χρωμάτων θετικού φορτίου σε μοντιοριλλονίτη. Οι εργασίες περιλαμβάνονται στους Πίνακες 4.2.1 και 4.2.5.

Χρώμα	Προσροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
BB 41 (Roulia & Vassiliadis 2005)	(0.05 wt%) Bt & Na ⁺ -ST _x -1	5-400% of CEC	(mmol/100 g) 166-333 (65-100%)			
BB 41 (Roulia & Vassiliadis 2008)	(1 g/l) Na ⁺ ST _x -1	(g/l) 0.80	[291-353 K, pH 3.0] (g/100 g) 79.87-79.65	$q_m=1.035-1.069$ g/g		$\Delta H^\circ=8.046$ $\Delta S^\circ=71.16$ $-\Delta G^\circ=12.66-17.07$
	Bt	1.2 1.6 0.80 1.2 1.6	101.6-101.2 104.8-102.6 79.81-79.89 91.70-119.8 96.70-145.3	$q_m=0.95-1.560$ g/g		$\Delta H^\circ=16.80$ $\Delta S^\circ=90.77$ $-\Delta G^\circ=9.610-15.24$
BB66 (Monvisade & Siriphannon 2009)	(10 g/l) Na ⁺ -Mt Chi-Mt	(mg/l) 500 500 10 ⁴	(mg/g) 38.0 (76%) 49.2 (99%) 977			
BB9 (Monvisade & Siriphannon 2009)	(10 g/l) Na ⁺ -Mt Chi-Mt	(mg/l) 500 500 10 ⁴	(mg/g) 42.1 (84%) 48.9 (97%) 690			
BCB (İyim & Güçlü 2009)	NC 4 g/l	50-500 mg/l 500 mg/l	42 mg/g	$k_F=3.162$ mg/g, $n=2.192$	$k_1=2.5 \times 10^{-1}$, $q_1=42$	
BG5 (Wang et al. 2004a)	(1 g/l) Ca-Mt Ti-Mt	900 mg/l	452.8 mg/g 115.3 mg/g		$k_2=5.87 \times 10^{-4}$ $k_2=6.42 \times 10^{-3}$	
BG5 (Shiau & Pan 2005)	AA-Mt 2 g/l	700 mg/dm ³	125 mg/g	$q_m=127.6$, $k_L=0.207$, $k_F=53.9$ (mg/g)(dm ³ /mg), $n=0.155$ $K_{LF}=0.434$ (dm ³ /mg) ^{1/n} $q_{m(LF)}=130.4$, $n_{LF}=0.71$	$k_2(x 10^3)=13.64$, $q_2=126$, $h=215$	

(συνέχεια)

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
BR2 (Hu et al. 2006)	Bt 1.5 g/l	(mg/l)	(mg/g)	[288/303/318 K]	[303 K] $q_2=125-239$	
		50-450	[303 K]	$q_m=269/274/273,$ $k_L=3.00/3.54/2.97$		
		100-200	[pH 4-11] 270-290			
BR46 (Turabik 2008)	Bt 1 g/l	(mg/l)	(mg/g)	[293-333 K]		$\Delta H^\circ=8.80,$ $\Delta S^\circ=57.0$ [293-333 K] $-\Delta G^\circ=7.70-9.92$
		300	278.4-292.1	$q_m=333.3, k_L=0.769 k_F=150.8,$ [303 K] $n=6.390$		
BV10 (Arvanitoyannis et al. 1987)	6 Bts 0.5-20 g/l	25-100	~100%	100.0-321.4		
		ppm	Σειρά αποδοτικότητας: A, D, B, C, E, F			
BV10 (Arvanitoyannis et al. 1989)	Three types of Bt 0.5-1 g/l	50 ppm	[pH 3]			
			95-100 %			
BV10 (Wang et al. 2004a)	(1 g/l) Ca-Mt Ti-Mt	900 mg/l	[pH 5]			
			95-100 %			
BV10 (Shiau & Pan 2005)	AA-Mt 2 g/l	700 mg/dm ³	[pH 7-11]			
			60-90 %			
BV14 (Jiang et al. 2008)	(5 g/l) Ca-Bt Na-Bt	(mg/dm ³) 200-600	(mg/g)	$q_m=158.3, k_L=0.047, k_F=38.8$ (mg/g)(dm ³ /mg), $n=0.238$ $K_{LF}=0.154 (dm^3/mg)^{1/n}$ $q_{m(LF)}=250.9, n_{LF}=0.39$	$k_2=1.04 \times 10^{-3}$ $k_2=2.41 \times 10^{-3}$ $k_2(x 10^3)=3.92, q_2=170,$ $h=113$	
			73.96	$q_m=100, k_L=0.00562$ $k_F=2.427, n=1.799$ $q_m=147.49, k_L=0.0244$ $k_F=12.519, n=2.345$	$k_1=5.64 \times 10^{-2}, q_1=117.1$ $k_2(g g^{-1} min^{-1})=1.29 \times 10^{-3}, q_2=77.82$ $k_1=7.57 \times 10^{-2}, q_1=300.4$ $k_2=1.08 \times 10^{-3}, q_2=139.9$	

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
BY1 (Monvisade & Siriphannon 2009)	10 g/l Na ⁺ -Mt Chi-Mt	(mg/l) 500 500 10 ⁴	(mg/g) 24.7 (49%) 45.9 (92%) 300			
BY2 (Arvanitoyannis et al. 1987)	6 Bts 0.5-20 g/l	25-100 ppm	~100% Σειρά αποδοτικότητας: A, D, B, C, E, F			
BY28 (⁸ Turabik 2008)	Bt 1 g/l	300	(mg/g) [293-333 K] 230.8-241.7 [303 K] 98.7-253.3	$q_m=256.4, k_L=0.257$ $k_F=105.9, n=6.071$		$\Delta H^\circ=8.30, \Delta S^\circ=42.8$ [293-333 K] $-\Delta G^\circ=4.16-5.79$
BY28 (Cheknane et al. 2010)	(0.1-1 g/l) PIOCs GIOCs: 300<d _p <400 400<d _p <600 700<d _p <800 1000<d _p <1200	100 mg/l		[pH 3/6] $q_m=408/780$ $k_L(\text{mg}^{1/n} \text{l}^{3n} \text{g}^{-1})=0.06/0.45$	$k_1(x 10^{-2})=7.40$	
				$q_m=292/514, k_L=0.07/0.35$ $q_m=234/464, k_L=0.03/0.44$ $q_m=154/307, k_L=0.06/0.23$ $q_m=100/247, k_L=0.08/0.22$	$k_1(x 10^{-2})=4.56$ $k_1(x 10^{-2})=3.482$ $k_1(x 10^{-2})=2.83$ $k_1(x 10^{-2})=2.59$	
CV (Hepler et al. 1987)	(0.1-0.3 g/84 g νερού) Li ⁺ -Mt K ⁺ -Mt Cs ⁺ -Mt Mg ²⁺ -Mt Ca ²⁺ -Mt Ba ²⁺ -Mt Cd ²⁺ -Mt Al ³⁺ -Mt		[mmol/100g clay] 10-116 10-108 10-48 10-76 16-41 7-82 7-70 10-39			$-\Delta H^\circ=13.8-8.1$ $-\Delta H^\circ=9.2-2$ $-\Delta H^\circ=4.1-5.8-2$ $-\Delta H^\circ=15.7-4.5$ $-\Delta H^\circ=15.6-11.2$ $-\Delta H^\circ=18-5.5$ $-\Delta H^\circ=19-5.1$ $-\Delta H^\circ=18-3.5$
CV (Yariv et al. 1989)	Mt (2-400) x 10 ⁻⁴ wt%	4.0 x 10 ⁻⁶ M	4-100 mmole/100 g			

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
CV (Vinod & Anirudhan 2003)	HA-PILC 2 g/l	($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$) 250 250-2500 1 500	[pH 5-7] 92.7-97.3% [pH 6] 121.6-435.4 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 63.80 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 194.21 $\mu\text{mol}/\text{g}$	$q_m=484.73$ $k_L=0.007$, $k_F=63.8$, $1/n=0.28$, $K_{1(R-P)}=3.5$, $p=0.927$, $K_{2(R-P)}=0.014$	$k_1=3.97 \times 10^{-2}$, $k_2(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1})=8.25 \times 10^{-4}$, $D_i=8.08 \times 10^{-12}$, $k_{in}(\mu\text{mol g}^{-1} \text{ min}^{-0.5})=15.62$	
CV (Rytwo et al. 2006)	0.15 g/l Swy-1	CV-applied (% CEC) 20-400	CV-uptake (% CEC) 20-146			
CV (Rytwo & Gonen 2006)	Mt 0.02/1 g/l	Added CV: 100% of CEC	~100% (0.8 mol/kg)			
CV (Eren and Afsin 2008)	(1 g/l) Raw Bt Ni-Bt Co-Bt Zn-Bt	(mmol/g) 0.01-1.0	(mmol/g) 0.27 (108% CEC) 0.37 (148% CEC) 0.49 (196% CEC) 0.54 (216% CEC)	$q_m(\text{mmol}/\text{g})=0.35$, $k_L(\text{l}/\text{g})=0.64$ $q_m=0.41$ $k_L=8.96$ $q_m=0.56$, $k_L=14.86$ $q_m=0.50$, $k_L=51.29$		[295-309 K] $\Delta H^\circ=-83.81$, $\Delta S^\circ=-260.0$, $-\Delta G^\circ=4.41-0.64$ $\Delta H^\circ=54.58$, $\Delta S^\circ=180.0$ $-\Delta G^\circ=0.39-3.00$ $\Delta H^\circ=41.94$, $\Delta S^\circ=140.0$ $-\Delta G^\circ=0.99-3.02$ $\Delta H^\circ=39.03$, $\Delta S^\circ=130.0$ $-\Delta G^\circ=0.66-2.54$
CV (Anirudhan et al. 2009)	HA-Am-PAA-Bt 2 g/l	($\mu\text{mol}/\text{l}$) 200 400-1000 200-2000	[pH 2-6] 29-98.8% [pH 6] 187.5-358.8 $\mu\text{mol}/\text{g}$	$q_m(\mu\text{mol}/\text{g})=510.4$, $k_L(\text{l}/\mu\text{mol})=0.012$ $k_F(\text{l g}^{-1})=71.8$, $1/n=0.385$ $q_m(D-R)=670.4$, $\beta=0.144$	$k_2(\text{mg g}^{-1} \text{ s}^{-1})=(2.64-1.25) \times 10^{-2}$ $q_2(\mu\text{mol}/\text{g})=186.0-354.4$	

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθερμών	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
CV (*Anirudhan & Suchithra 2009)	Am-PAA-Bt HA-Am-PAA-Bt	($\mu\text{mol/l}$) 200-400 800 400	($\mu\text{mol/g}$) πολύ μικρή [pH 6] 98.8-74.3% 308.7 187.5	$q_m(\mu\text{mol/g})=510.4$, $k_L(\text{l}/\mu\text{mol})=0.012$ $k_F=71.8$, $1/n=0.385$ $q_{m(D-R)}(\mu\text{mol/g})=670.4$, $\beta=0.144$	$k_2=2.64 \times 10^{-2}$	
CV (Eren 2009a)	(2 g/l) RBt	(mmol/g) 0.6-2.0	(mmol/g) 0.2-0.4	$q_m(\text{mmol/g})=0.32$ $k_L(\text{l}/\text{mmol})=1.61$ $k_F(\text{mmol}^{(1-1/n)} \text{l}^{1/n}/\text{g})=0.83$, $n=3.58$ $q_{m(D-R)}(\text{mmol/g})=0.42$ $E=11.47$	$k_1(x 10^2)=1.16-1.12$ $k_2(x 10^2 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1})=5.59-2.63$ $q_2(\text{mmol/g})=0.25-0.49$ $k_{int}(x 10^3 \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-1/2})=11.02-18.09$	$\Delta H^{\circ}=117.4$ $\Delta S^{\circ}=41.50$ [295-309 K] $-\Delta G^{\circ}=5.07-10.88$
	MMBt		0.38-1.76	$q_m=1.12$, $k_L=5.59$ $k_F=1.11$, $n=14.92$ $q_{m(D-R)}=1.12$, $E=19.55$	$k_1(x 10^2)=0.04-0.51$ $k_2(x 10^2)=66.72-81.38$ $q_2=0.38-1.76$, $k_{int}=3.84-3.47$	$\Delta H^{\circ}=21.191$ $\Delta S^{\circ}=98.34$ $-\Delta G^{\circ}=7.84-9.22$
CV (Eren 2009b)	MCBt 2 g/l	(mg/l) 150-410 410		$q_m=496$, $k_L=0.52$, $k_F=243 \text{ mg}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1}$ $n=6.31$	$k_1=0.2-0.27$, $k_2(x 10^3)=1.6-1.23$, $q_2=194-454$ [295 K] [295-318 K]	$E_a=14.86$, $\Delta H^{\circ}=53.9$ $\Delta S^{\circ}=-117.2$, $\Delta G^{\circ}=88.5-91.1$
CV (Eren & Afsin 2009)	(2 g/l) RBt	0.1-1.2 mmol/g	0.16-0.23 mmol/g	$q_m(\text{mmol/g})=0.51$ $k_L(\text{l}/\text{mmol})=0.95$ $k_F(\text{mmol}^{(1-1/n)} \text{l}^{1/n}/\text{g})=0.35$ $n=1.30$	$k_1(x 10^2)=1.21-1.09$ $k_2(\text{g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1})=13.5-5.5$ $q_2(\text{mmol/g})=0.23-0.29$ $h(x 10^2 \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-1})=0.42-0.52$ $k_1(x 10^2)=0.54-1.81$	$\Delta H^{\circ}=62.1$ $\Delta S^{\circ}=245$ [290-338 K] $-\Delta G^{\circ}=8.9-20.7$.
	0.2-AABt:		0.15-0.23 mmol/g	$q_m=0.23$, $k_L=1.60$ $k_F=0.21$, $n=3.63$	$k_2=52.70-6.69$, $q_2=0.2-0.27$ $h(x 10^2)=0.29-0.52$	$\Delta H^{\circ}=45.5$ $\Delta S^{\circ}=193$ $-\Delta G^{\circ}=10.5-19.8$
	0.5-AABt			$q_m=0.21$	$k_2=0.34$	
	1.0-AAB			$q_m=0.20$	$k_2=0.19$	
	2.0-AABt			$q_m=0.18$	$k_2=0.14$	
CV (*Wei et al. 2009)	(10 g/l) HB-Bt	(mg/l) 50-7000 <4000	50-500 mg/g >99%			
	NM-Bt	50-9500 <7000	50-800 mg/g >99%			

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
FB (Du et al. 2009)	0.5 g/l Blank clay 20FeC	(ppm) 50 50	(mmol/g) 0.293 0.258			
LV (Kundakci et al. 2008)	(1% αιώρημα) AAm/AMPS AAm/AMPS/Bt	[AMPS: 60-300 mg] 5×10^{-5} M	(mol/g) (0.87-2.27) $\times 10^{-5}$ (1.69-2.6) $\times 10^{-5}$			
MB (Hang & Brindley 1970)	Na-Mt 1.4 g/l Ca-Mt 0.14 g/l	(meq/100 g) 20.1-230.7 20-130	20.0-120.0 20-85			
MB (Kahr & Madsen 1995)	(20 g/l) MX-80 Arizon. Bt	0.01 mol/l	0.67 mmol/g 1.0 mmol/g			
MB (Bujdák & Komadel 1997)	RCM 0.05 g/l	2.5×10^{-6} mol dm ⁻³	Έκταση κάλυψης: 800 m ² /g (<5% ειδικής επιφάνειας)			
MB (Chen et al. 1999)	(25 cm ³ of 0.5 wt% Mt suspension) Na-Mt Fe-Mt Al-Mt	1.00 mmol/dm ³		$q_m=0.90$ mmol/g $q_m=0.53$ mmol/g $q_m=0.67$ mmol/g		
MB (Helmy et al. 1999)	(4 g/l) Mt H-Al-Mt	(mmol/g) 0.25-1.1 1.6-2.6 0.25-2.2	100% 1.2-1.4 mmol/g 0.23-0.42 mmol/g			

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
MB (Vinod & Anirudhan 2003)	HA-PILC 2 g/l	($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)	[pH 5-7]	$q_m(\mu\text{mol}/\text{g})=608.4$, $k_L(\text{dm}^3 \mu\text{mol}^{-1})=0.013$ $k_F=85.15$, $1/n=0.265$ $K_{1(R-P)}=8.30$, $p=0.997$, $K_{2(R-P)}=0.017$	$k_1=5.02 \times 10^{-2}$, $k_2(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1})=8.89 \times 10^{-4}$ $D_1=11.40 \times 10^{-12}$, $k_{im}(\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-0.5})=19.48$	
		250	95.2-99.2%			
		250-2500	124.0-595.0 $\mu\text{mol}/\text{g}$			
		1	85.15 $\mu\text{mol}/\text{g}$			
		500	246.21 $\mu\text{mol}/\text{g}$			
MB (Al-Bastaki & Banat 2004)	UF	(ppm)	μικρή			
		90				
	UF/Bt	[Bt: 200-800 mg/l, πίεση: 2.5 bar, 308 K]				
	200-800 mg/l	90	65-97%			
		[Bt: 200 mg/l, πίεση: 0.5-2.5 bar, 308 K]				
		90	60-65%			
	[Bt: 400 mg/l, πίεση: 0.5-2.5 bar, 308 K]					
	90	91-95%				
	[Bt: 800 mg/l, πίεση: 0.5-2.5 bar, 308 K]					
	90	97%				
	[Bt: 800 mg/l, πίεση: 2.5 bar, 298-308 K]					
	90	94-97%				
MB (Czimerová et al. 2004)	MCMts	$5 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{dm}^{-3}$	0.10 mmol/g			
	0.05 g/l					
MB (Ma et al. 2004)	(1 g/l)		(mmol/g)	[298,15 K]		[277-310 K]
	NaM	2.5	2.52	$q_m(\text{mmol}/\text{g})=1.21$, $k_L(\text{l}/\text{mmol})=687.7$	$k_{LAR} (x 10^4)=6.00$	$\Delta H^\circ=2.92$, $\Delta S^\circ=26$ $-\Delta G^\circ=4.29-5.14$
		mmol/g	(171% CEC)	$a(\text{mmol}/\text{g})=0.945$, $b=367.7$		$\Delta H^\circ=2.7$, $\Delta S^\circ=24.4$ $-\Delta G^\circ=4.01-4.81$
	CaM	clay	2.19	$q_m=0.994$, $k_L=223.9$ $a=0.662$, $b=236.0$	$k_{LAR} (x 10^4)=4.94$	$\Delta H^\circ=2.3$, $\Delta S^\circ=23.4$ $-\Delta G^\circ=4.20-4.98$
	NaM-Cu		(209% CEC)	$q_m=1.12$, $k_L=1001.2$ $a=0.91$, $b=576.3$	$k_{LAR} (x 10^4)=5.65$	$\Delta H^\circ=2.2$, $\Delta S^\circ=22.3$ $-\Delta G^\circ=3.94-4.68$
	CaM-Cu		2.1	$q_m=0.92$, $k_L=310.3$, $a=0.636$, $b=245.9$	$k_{LAR} (x 10^4)=4.73$	

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
MB						
Ασυνεχές σύστημα						
(Wibulswas 2004)	(0.4 g/l) MMT	20-200 mg/l		$q_m=322.6$ [100-200% CEC]		
	TMA-clay			$q_m=172.4-217.4$ [50-200% CEC]		
	HDTMA-clay			$q_m=243.9-13.7$ [50-200% CEC]		
	TDMA-clay			$q_m=163.9-208.3$		
	BDHDMMA-clay		[100% of CEC] 0%			
	Σταθερές κλίνες [ύψος κλίνης=5.5 cm, F=3.51 ^[1] , 13.75 ^[2] , 19.90 ^[3] cm ³ /min]					
	(220 g) MMT	40 mg/l	(mg/g) 253.14 ^[1]			
	HDTMA-clay		[100% CEC] 43.49 ^[2]			
	TDMA-clay		[100% CEC] 32.06 ^[3]			
MB (Bilgiç 2005)	(1-10 g/l) UB	600 ppm	[pH 2-11.5]	$q_m(\text{mmol}/100 \text{ g})=38.02,$ $k_L(100 \text{ g}/\text{mmol})=21.04$		
	UB(Na ⁺) UB(Ca ²⁺)	600 ppm	47-40 mmol/100 g	$q_m=48.30, k_L=1.2395$ $q_m=43.516, k_L=0.2750$		
MB (Gürses et al. 2006)	Clay 1-3 g/l	10-100 mg/l	9.2-58.3 mg/g	[pH 5.65, 293 K]	$k_1(\times 10^{-3})=5.02-36.42$ $q_1=28.8-1.73$ $k_2(\times 10^{-3})=33.2-1.1$ $q_2=9.63-65.5$ $h=3.08-4.98, k_{int}=0.7-5.9$	[293-313 K] $E_a=25.6$ [40-60 °C] $E_a=11.4$ $\Delta H_{ads}=-7.99$
		100 mg/l		[pH 5.65, 293-333 K]	$k_1=0.0469-0.0474, q_1=27.5-33.9$ $k_2=0.00103-0.00263$ $q_2=66.23-44.05$ $h=4.52-5.10, k_{int}=6.10-2.74$	

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
		100 mg/l	57.1-66.1 mg/g	[W= 0.1-0.3 g clay, 293 K]	$k_1=0.0230-0.0187, q_1=10^{4.27}-10^{3.80}$ $k_2=0.00106-0.00178$ $q_2=65.4-69.9, h=4.52-8.70$ $k_{int}=3.21-2.49$	
		100 mg/l	58-40 mg/g	[293 K][90-200 rpm]	$k_1=0.0476-0.0310, q_1=34.7-41.7$ $k_2=0.00115-0.00280$ $q_2=65.4-49.5, h=4.93-6.85$ $k_{int}=5.45-3.53$	
MB (Özacar & Şengil 2006)	Bt 1 g/l	100-1000 mg/l	99.1-978 mg/g	$q_m=1667, k_L=0.071$ $k_F=119 \text{ l/g}, n=1.383$	$k_1=(2.83-4.22) \times 10^{-2}, q_1=47.39-551.4$ $k_2=(13.09-1.667) \times 10^{-4}$ $q_2=103.1-10^3, k_{int}=7.9-86.31$	
MB (Banat et al. 2007)	(5 g/l) NBt AABt MW-Bt	(mg/l) 100 100 100 60-1000	(mg/g) 19.93 19.96 20.00	[298/303/313 K] $q_m=75.2/92.6/111$	$k_2=2.23 \text{ min}^{-1}$ $k_2=4.18 \text{ min}^{-1}$ $k_2=3.13 \text{ min}^{-1}$	
MB (Mana et al. 2007)	(0.1-0.5 g/l) VBE SBE TSBE	100 mg/l (κινητική) 0-180 mg/l (ισόθερμες)	(mg/g) 199.5 81.5 199	$q_m=208.3, k_L=1.66$ $R_L=0.004-0.029$ $k_F=83.65, n=3.21$ $q_m=196.1, k_L=1.55$ $R_L=0.004-0.031$ $k_F=99.76, n=5.31$ $q_m=231.0, k_L=2.16$ $R_L=0.003-0.023$ $k_F=145.9, n=7.89$	$k_1(x 10^2)=0.88, q_1=63.4$ $k_2(x 10^3)=0.61, q_2=200$ $k_1(x 10^2)=0.15, q_1=171.7$ $k_2(x 10^3)=0.26, q_2=88.5$ $k_1(x 10^2)=0.018, q_1=101.4$ $k_2(x 10^3)=0.48, q_2=204.3$ $k_{int}=6.88$	

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
MB (Weng & Pan 2007)	Treated SAC 0.2 g/l	(1-5) $\times 10^{-5}$ M	[pH=3-9.5] (1.42-1.595) $\times 10^{-4}$ mol/g	[278-318 K] $q_m=(0.94-3.4) \times 10^{-4}$ mol/g $K_1=(5.46-9.89) \times 10^5$ $K_2=0-4272$ [298 K, pH=5.5, $K_2=0$] $q_m=2.44 \times 10^{-4}$ mol/g $k_L=9.39 \times 10^5$	[pH=3.0-9.5] $D_1=(1.304-1.537) \times 10^{-5}$ $K_{D1}=0.013-0.19$ $D_2=(1.304-1.537) \times 10^{-5}$ $K_{D2}=0.013-0.19$ $D_T=(2.608-3.074) \times 10^{-5}$, $K_{DT}=0.0134-0.1922$, $k_{DEE}=5.7 \times 10^{-3}-9.2 \times 10^{-2}$, $r_{T0}=1.69 \times 10^{-6}-2.96 \times 10^{-5}$	
		3.38×10^{-5} M	(1.49-1.65) $\times 10^{-4}$ mol/g	[288-318 K]	$D_1=(1.266-1.571) \times 10^{-5}$ $K_{D1}=0.0147-0.1117$ $D_2=(1.266-1.571) \times 10^{-5}$ $K_{D2}=0.0137-0.1113$ $D_T=(2.532-3.142) \times 10^{-5}$ $K_{DT}=0.0095-0.0882$ $k_{DEE}=4.16 \times 10^{-3}-4.26 \times 10^{-2}$ $r_{T0}=1.798 \times 10^{-6}-1.752 \times 10^{-5}$	$E_a=13.5$ kcal/mol First layer: 278-318 K $\Delta H^o=2.91$ Kcal/mol $\Delta S^o=36.8$ cal K^{-1} mol $^{-1}$ $-\Delta G^o=7.32-8.72$ kcal/mol Multilayer: 303-318 K $-\Delta G^o=3.55-5.16$ kcal/mol
MB (Wang et al. 2008)	CTS-g-PAA/Mt 1 g/l	[pH 2.0-9.0] (mg/l) 2000 [Αναλογία βάρους AA/CTS (wr): 4.0-7.2, Mt 30 wt%] 2000 [Mt wt%: 0-2, wr: 7.2] 2000 [Mt wt%: 2-30, wr: 7.2] 2000 [T=303/313/323 K, wr: 7.2, Mt 30 wt%] 2000 [T=303 K, wr: 7.2, Mt 30 wt%] 1800-2200	(mg/g) 1035-1890 1748-1857 1870-1910 1910-1857 1857/1936/1909 1796-1857	$q_m=1859$, $k_L=0.9993$ l/g, $k_F=1.805 \times 10^{-3}$ (mg/g)(mg/l) $^{1/n}$, $1/n=5.430 \times 10^{-3}$	[pH 6.5, wr: 7.2, Mt 30 wt%] $k_2=3.874 \times 10^{-4}$, $q_2=1871$, $h=1356$	

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθερμών	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
MB (Almeida et al. 2009)	MC 2 g/l	(mg/l)	(mg/g)	[308-333 K]	[308 K]	$\Delta H^o=145$
		200-1000	[318 K] 86.3-348.8	$q_m=289.12-293.26$ $k_L=10.20-769.23$ l/g $R_L=0.0016-0.3623$	$10^2 k_2(\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1})=249.0-22.35$ [318 K]	$\Delta S^o=492$ [308-333 K]
		700	[308-333 K] 245-300		$10^2 k_2=456.82-5.54$ [333 K]	$-\Delta G^o=6.7-19.0$
		[pH 3-11, 308 K] 600	241.1-292.1		$10^2 k_2=571.14-28.96$	
MB (Anirudhan et al. 2009)	HA-Am-PAA-Bt 2 g/l	($\mu\text{mol/l}$)	[pH 2-6] 35-99.3%			
		200	[pH 6] 193.4-423.5			
		400-1000	$\mu\text{mol/g}$	$q_m(\mu\text{mol/g})=648.4$, $k_L(\text{l}/\mu\text{mol})=0.015$ $k_F(\text{l g}^{-1})=89.7$, $1/n=0.304$ $q_{m(D-R)}=979.2$, $\beta=0.154$	$k_2(\text{mg g}^{-1} \text{s}^{-1})=(2.95-1.32) \times 10^{-2}$ $q_2(\mu\text{mol/g})=191.3-419.3$	
MB (* Anirudhan & Suchithra 2009)	(2 g/l) Am-PAA-Bt HA-Am-PAA-Bt	($\mu\text{mol/l}$)	($\mu\text{mol/g}$) πολύ μικρή [pH 6]			
		200-400	99.3-78.1%	$q_m(\mu\text{mol/g})=648.4$ $k_L(\text{l}/\mu\text{mol})=0.015$ p $k_F=89.7$, $1/n=0.304$		
		800 400	356.2 193.4	$q_{m(D-R)}(\mu\text{mol/g})=979.2$, $\beta=0.154$	$k_2=2.95 \times 10^{-2}$	
MB (Chen et al. 2009)	Na-Bt 10 g/l	5-100 % της CEC	220 mg/g			
MB (Hajjaji & Arfaoui 2009)	(0.5 g/l) RBt AABt	(mol/l)	(mmol/g)	$q_m(\text{mmol/g})=2.22$, $k_L(\text{l}/\text{mol})=7120.9$ $k_F=3.64$, $1/n=0.103$, $A(\text{l}/\text{mol})=3043.2 \times 10^5$ $B_T(\text{mmol/g})=0.145$, $q_{m(D-R)}(\text{mmol/g})=2.27$ $E(\text{J mol}^{-1})=24967.9$, $A_{H-J}([\text{mmol/g}^2])=3.60$ $B=-1.777$		
		$0-3.5 \times 10^{-3}$	2.1	$q_m=1.56$, $k_L=63656.3$ $k_F=133.85$, $1/n=0.48$ $A=11.06 \times 10^5$, $B_T=0.27$, $q_{m(D-R)}=8.64$, $E=12199.8$, $A_{H-J}=0.07$, $B=-4.447$		

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφτικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
MB (Hong et al. 2009)	Bt 2 g/l	200-380 mg/l	[293 K] μεγ. προσρ.: 165 mg/g	$q_m=151-175$, $k_L=3.65-5.25$ $k_F=114-147$, $1/n=0.115-0.0621$ $K_{2(R-P)}=4.91-8.76$ (l/mg) ^p $K_{1(R-P)}=695-1430$ l/g, $p=0.974-0.976$		[283-308 K] $\Delta H^\circ=9.21$ $\Delta S^\circ=92.2$ $-\Delta G^\circ=17.0-19.4$
MB (Nogueira et al. 2009)	(1.6 g/l) Mt Pill-Mt Heat-Mt	(mg/l) 1000	(mg/g) 556 81 62			
MB (Mouzdahir et al. 2010)	(2 g/l) RC TAC: S-100 S-200 S-300 S-400 S-500 S-600 S-700 S-800 AAC: S-0.5 S-1 S-1.5 S-2	(mg/dm ³) 100-1200	(mg/g) 350 360 370 470 460 440 370 300 250 500 300 220 190	$q_m=384$, $k_L=0.021$, $k_F=140$, $n=6.8$, $q_T=345$, $k_T=0.006$, $m_T=17$ $q_m=423$ $k_L=0.013$ $k_F=93$ $n=4.6$ $q_T=365$ $k_T=0.006$ $m_T=4$ $q_m=421$ $k_L=0.021$ $k_F=153$ $n=6.7$ $q_T=400$ $k_T=0.012$ $m_T=1.5$ $q_m=539$ $k_L=0.011$ $k_F=101$ $n=4.1$ $q_T=491$ $k_T=0.008$ $m_T=1.6$ $q_m=531$ $k_L=0.010$ $k_F=87$ $n=3.8$ $q_T=475$ $k_T=0.007$ $m_T=1.7$ $q_m=499$ $k_L=0.010$ $k_F=83$ $n=3.8$ $q_T=447$ $k_T=0.007$ $m_T=1.7$ $q_m=437$ $k_L=0.012$ $k_F=87$ $n=4.3$ $q_T=377$ $k_T=0.006$ $m_T=3.0$ $q_m=331$ $k_L=0.016$ $k_F=91$ $n=5.4$ $q_T=303$ $k_T=0.008$ $m_T=2.0$ $q_m=311$ $k_L=0.006$ $k_F=24$ $n=2.7$ $q_T=322$ $k_T=0.006$ $m_T=0.9$ $q_m=558$ $k_L=0.016$ $k_F=91$ $n=3.6$ $q_T=545$ $k_T=0.015$ $m_T=1.1$ $q_m=337$ $k_L=0.015$ $k_F=55$ $n=3.7$ $q_T=358$ $k_T=0.020$ $m_T=0.8$ $q_m=237$ $k_L=0.017$ $k_F=42$ $n=3.8$ $q_T=308$ $k_T=0.052$ $m_T=0.5$ $q_m=205$ $k_L=0.017$ $k_F=35$ $n=3.7$		

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθερμών	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
	S-3		100	$q_T=215$ $k_T=0.021$ $m_T=0.8$ $q_m=99$ $k_L=0.041$ $k_F=30$ $n=5.3$ $q_T=101$ $k_T=0.047$ $m_T=0.9$		
MG (Tahir & Rauf 2006)	Bt 0.5 g/l	(mg/cm ³) 50-140		[298-328 K] $q_m=7.716-5.071$, $k_L=0.0386-0.0291$ $R_L=0.962-0.999$ $k_F=1.7 \times 10^{-3}-4.36 \times 10^{-4}$ mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ l ⁿ g ⁻¹ , $n=1.3-1.9$ $q_{m(D-R)}=(4.53-1) \times 10^{-4}$ $\beta=0.529-0.395$, $E=1.00-1.126$	$k_1=0.526$	$\Delta H^\circ=0.0134-0.0295$ $\Delta S^\circ=33.6-24.3$ [298-328 K] $-\Delta G^\circ=1.91-11.00$
MG (Bulut et al. 2008b)	Bt 1-10 g/l	75-300 mg/l	74.8-176.9 mg/g	$q_m=178.6$, $k_L=128.2$ l/g $R_L=0.005-0.018$ $k_F=101.8$ mg ^{1-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹ , $n=7.542$ g/l $B_T=16.43$, $A=597.8$ $q_{m(D-R)}=0.485$ mmol/g $\beta=2 \times 10^{-9}$ mmol ² /J ² , $E=15.81$	$(k_1 \times 10^2)=3.77-3.87$ $q_1=2.354-45.14$ $(k_2 \times 10^3)=46.55-2.03$ $q_2=75.2-181.8$ $\alpha_E=4.9 \times 10^{13}-4.6 \times 10^4$ mg g ⁻¹ min ⁻¹ , $\beta_E=1.03-0.07$ g/mg, $k_{in}=0.8-9.9$	[293-323 K] $\Delta H^\circ=13.21$ $\Delta S^\circ=62.85$ J/mol $-\Delta G^\circ=5.303-5.846$
MG (Anirudhan et al. 2009)	HA-Am-PAA-Bt 2 g/l	(μ mol/l) 200 400-10 ³ 200-2000	[pH 2-6] 42-99.7% [pH 6] 199.4-446.7 μ mol/g	$q_m(\mu$ mol/g)=656.5, k_L (l/ μ mol)=0.03, k_F (l g ⁻¹)=142.1, $1/n=0.248$, $q_{m(D-R)}=1009.7$, $\beta=0.128$	$k_2(\text{mg g}^{-1} \text{s}^{-1})=(2.97-1.43) \times 10^{-2}$ $q_2(\mu$ mol/g)=197.5-442.9	
MG (*Anirudhan and Suchithra 2009)	(2 g/l) Am-PAA-Bt HA-Am-PAA-Bt	(μ mol/l) 200-400 800 400	(μ mol/g) πολύ μικρή 99.7-84.0% 373.1 199.4	$q_m(\mu$ mol/g)=6565.5, k_L (l/ μ mol)=0.03 $k_F=142.1$, $1/n=0.248$ $q_{m(D-R)}(\mu$ mol/g)=1009.7, $\beta=0.128$	$k_2=2.97 \times 10^{-2}$	
MG (Du et al. 2009)	0.5 g/l Blank clay 20FeC	(ppm) 50 50	(mmol/g) 0.273 0.270	$q_m=1.56$ mmol/g, $k_L=18$ mM ⁻¹		

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
MG²⁺ (Margulies & Rozen 1986)	Na-Mt (0.5% w/w σε 20 ml)	Υποπολλαπλάσια του 10 mM	100%			
MG²⁺, MGOH⁺ (*Rytwo et al. 2000)	Na-Mt 0.33 kg/l	[MG ²⁺] 0-0.6 mmol/g clay	[MG ²⁺] ~100% για MG ²⁺ & MGOH ⁺			
		[MG ²⁺] 0.8-2.4 mmol/g clay	[MG ²⁺] MG ²⁺ : 0.67-0.75 mol/kg [pH 4.8] MGOH ⁺ : 0.75-1.15 mol/kg [pH 7.4]			
MV (Lin et al. 2009)	Na ⁺ -Mt Membr. B Membr. C Membr. B	Ασυνεχής διεργασία (mg/ml) 0.015	14.7 mg/g clay 4.3 mg/g membr (13.3 mg/g clay) ~100%			
		Συνεχής διεργασία 1 ml/min 0.015	1 st run 94% 2 nd run 91% 3 rd run 85.7% (4.1 mg/g membr)			
NB (İyim & Güçlü 2009)	NC 4 g/l	(mg/l) 50-500 500 mg/l	(mg/g) 25	$k_F=0.868$ mg/g, $n=1.735$		$k_1=5 \times 10^{-3}$, $q_1=25$
PIC (Ogawa et al. 1996)	Na-Mt (0.01-0.2 g/l)	Υδατικά αιωρήματα 5×10^{-6} M PIC Br cast films 5×10^{-6} M PIC Br	2.5 mmol/100 g (100%) 2.5 mmol/100 g (100%)			
PIC (Miyamoto et al. 2000)	(0.2 g/l) Na-Mt TMA-Mt	5×10^{-6} M PIC Br	2.5 mmol/100g (100%) 2.5 mmol/100g (100%)			
R3B (Arbeloa et al. 2002)	Na-Mt 2.6-0.0013 g/l	[φόρτωση 0.1-30% της CEC] 1×10^{-6} M	~100%			

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
R6G (Grauer et al. 1984)	Na-MtT (0.002/0.02% κ.β. σε 25 ml)	[Added clay: $<10^{-3}$] (weight %, log scale) 1.7×10^{-5} M	$<100\%$			
		[Added clay: $>10^{-3}$] 1.7×10^{-5} M	100%			
		[0.002% clay] $(4.5-2.5) \times 10^{-5}$ M	$<100\%$			
		$<2.5 \times 10^{-5}$ M	100%			
R6G (Gemeay 2002)	Na ⁺ -Mt 0.005-5 g/l	(mol/l) $(2-100) \times 10^{-6}$	[20-40 °C] $(90-65) \times 10^{-4}$ mol/g	$k_F=1.22-5.01$ mol/g, $1/n=0.52-0.91$ $q_{m(D-R)}=0.056-0.550$ mol/g, $-\beta=0.0028-0.0055$ kJ ² /mol ² , $E=13.36-9.52$	[291-307 K] $k=0.67-0.92$ s ⁻¹	$E_a=13.41$, $\Delta H^\ddagger=10.92$ $\Delta G^\ddagger=73.8$, $\Delta S^\ddagger=-220$ $\Delta H^\circ=-68.8$, $\Delta S^\circ=-6.50$ $\Delta H_{ads}=-35.9$, $\Delta H^\circ=-46.4$, $\Delta S^\circ=-4.64$, $\Delta H_{ads}=-23.2$
		2×10^{-4}				
		1×10^{-5}				
		3×10^{-5}				
	H ⁺ -Mt Fe ³⁺ -Mt				[299 K] $k=6.43$ s ⁻¹ $k=0.13$ s ⁻¹	
R6G (Teng & Lin 2006a)	[ύψος κλίσης=2.5-3.5 cm, F=1.4-2.0 cm ³ /min] (5 g/l) Mt beds AAMt beds	0.003-0.008 M	(mol/kg) 0.03-0.25 0.6-0.89			
R6G (Chen et al. 2009)	Na-Bt: 10 g/l	5-100 % της CEC	220 mg/g			
RhB (Grauer et al. 1987)	Bt (2.5 wt% αιωρ.)	[μοριακή αναλογία HCl/RhB: 0.75-3.75] (mmol/100 g clay)				
		20	16-20			
		60	44-45			

Πίνακας 4.2.2 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη				
RhB (Vinod & Anirudhan 2003)	HA-PILC 2 g/l	($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)	[pH 5-7] 83.4-91.0%	$q_m=413.08, k_L=0.003, k_F=39.78,$ $1/n=0.351, K_{1(R-P)}=1.45, p=0.899,$ $K_{2(R-P)}=0.008$	$k_1=3.81 \times 10^{-2},$ $k_2(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1})=6.31 \times 10^{-4}$ $D_i=7.55 \times 10^{-12}$ $k_{im}(\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-0.5})=14.74$					
		250	[pH 6] 113.8-345.6 $\mu\text{mol}/\text{g}$							
		250-2500	39.78 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 165.25 $\mu\text{mol}/\text{g}$							
RhB (Selvam & et al. 2008)	Na-Mt 0.3 g/l	(mg/l)		$q_m=42.19, k_L=0.309 \text{ l}/\text{g}, k_F=13.56$ $(\text{mg}/\text{g})(\text{dm}^3/\text{g})^n, n=3.233$	$k_1(x 10^{-2})=4.54-3.401$ $k_2(x 10^{-2})=2.819-0.5217$	[303-313 K] $\Delta H^\circ=35.7, \Delta S^\circ=1190-1230, -$ $\Delta G^\circ=24.11-22.98$				
		100-5000	[293-313 K]							
		100-200	72-99 %							
Safr. (Mana & et al. 2007)	(0.1-0.5 g/l) VBE	100	(mg/g) 194.8	$q_m=217.4, k_L=0.4, R_L=0.002-0.128$ $k_F=139.7, n=9.63$	$k_1(x 10^2)=1.52, q_1=52.5$ $k_2(x 10^3)=1.29, q_2=196.1$					
		mg/l (κινητική)	114.7				$q_m=250, k_L=0.34, R_L=0.018-0.068$ $k_F=86.69, n=3.42$	$k_1(x 10^2)=1.04, q_1=51.1$ $k_2(x 10^3)=0.658, q_2=116.3$		
		0-180	199.5						$q_m=473.6, k_L=1.97, R_L=0.003-0.025$ $k_F=241.2, n=4.83$	$k_1(x 10^2)=0.02, q_1=9.70$ $k_2(x 10^3)=10, q_2=198.0$ $k_{im}=28.6$
		mg/l (ισόθερμες)								
TSBE										

Πίνακας 4.2.3 Δημοσιευμένες εργασίες προσρόφησης χρωμάτων αρνητικού φορτίου σε μοντμοριλλονίτη.

Δημοσίευση	Χρώμα	Αρχικός μπεντονίτης, χαρακτηρισμός	Τροποποιήσεις του μπεντονίτη	Πειραματική διαδικασία - Αποτελέσματα
** Bae et al. 2000	OII	- Mt KSF: CEC ¹ =50.4, S _{BET} =97	- HDTMA-Mt: (HDTMA: 95% of CEC)	Απλή και ταυτόχρονη προσρόφηση χρώματος και τασιενεργού, 298 K, ισοθ. (t _{eq} = 24 h) L, R-P, IAST, προσροφ. DBS>OII, μηχανισμός.
Ceyhan and Baybaş 2001	ESY PG ESO 26CG ESR BL ESB 4BL ESR BWS	- Bt [Sigma] (USA) {XRD}	- Na-Bt: CEC ¹ =79.5, d ₀₀₁ =13.2 - HDTMA-Bt (100% of CEC): d ₀₀₁ =17.9	298 K, ισοθ. (t _{eq} =24 h) L, D-R, απομάκρυνση 60.3-99.2%.
Gemeay et al. 2002	MY	- Mt (TX, USA) {BaCl ₂ method, FTIR, XRD, DSC}	- Na ⁺ -Mt: CEC ¹ =108, d ₀₀₁ =9.3 - H ⁺ -Mt, - Fe ⁺ -Mt	Επίδραση pH, οξείδωση – κατιοντοανταλλαγή, διάχυση, t _{eq} =24 h, ενδόθερμη χημειορρόφηση.
Yermiyahu et al. 2002	CR	- Mt (Wyoming Bt) {XRD}	- Na ⁺ -Mt - Cs ⁺ -Mt - Mg ²⁺ -Mt - Cu ²⁺ -Mt - Al ³⁺ -Mt - Fe ³⁺ -Mt	Διερεύνηση των δειγμάτων με XRD, με/χωρίς πλύση, t _{eq} =30 min.
Epstein and Yariv 2003	Aliz	- Na-Mt (Wyoming Bt): {XRD}	- Al-Mt	Φασματοσκοπία ορατού, δέσμευση χρώματος από το Al ³⁺ , Na ⁺ και χρώμα δεν αντιδρούν.
Espantaleón et al. 2003	AY194 AB349 AR423 SFBH	- NBt (Spain)	- AABt (0.5 N H ₂ SO ₄)	Προσρόφηση σε Bts και σεπιολίτη, 298 K, t _{eq} =3 h, υψηλή απόδοση για AABt, σύγκριση με AC.
Lin et al. 2004	AB 10B	- Mt SAz-1: 0.03mm, CEC ² =120, S _{BET} =736, {BET}	- AAMt (6M HCl): S _{BET} =971, - Mt beds - AAMt beds	Σ.κ., 298 K, επίδραση όξινης ενεργοποίησης σε όγκο μικροπόρων και ειδική επιφάνεια, κινητ. μοντέλο μεταφοράς μάζας.
Özcan et al. 2004	AB193	- NBt (Turkey): CEC ² =980, S _{MB} =767 {EDX, XRD, FTIR}	- Na-Bt - DTMA-Bt (200% of CEC)	Α.σ., επίδραση pH και θερμοκρασίας, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. (t _{eq} =60 min) F, εξώθερμη, αυθόρμητη.
Özcan and Özcan 2004	AR57 AB294	- NBt (Turkey): S _{MB} =665.4, CEC _{MB} ¹ =8.375 {XRD-EDX, FTIR}	- AABt (H ₂ SO ₄)	Α.σ., επίδραση pH και θερμοκρασίας, κινητ. ψ-δ-τ, διάχυση, ισοθ. (t _{eq} =90 min) F, φυσική διεργασία.
Tsai et al. 2004	AO51 AB9 AO10	- ABE (Taiwan): <88 μm, S _{BET} =245 m ² /g,		Α.σ., 298 K, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. (t _{eq} =10 h) L, μέτριες αποδόσεις.
Wang et al. 2004b	AR1	- Mt SAz-1 (Mont): CEC ¹ =120, S _{BET} =80.4 {BET, XRD, FTIR}	- HMM: 0.4(H4-Mont), 0.8(H8-Mont), 1.6(H16-Mont) of CEC, S _{BET} =11.8-19 - TMM: 0.4(T4-Mont), 0.8(T8-Mont), 1.6(T16-Mont) of CEC: S _{BET} =143.9-174.9	Ιοντοανταλλαγή, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. (t _{eq} =3 h) D-R, ενέργεια ρόφησης, HMMs> TMMs.

Πίνακας 4.2.3 (συνέχεια)

Δημοσίευση	Χρώμα	Αρχικός μπεντονίτης, χαρακτηρισμός	Τροποποιήσεις του μπεντονίτη	Πειραματική διαδικασία - Αποτελέσματα
Bouberka et al. 2005	S.Y. 4GL	- Bt [ENOF] {XRD, BET, conductimetric methods}	- Na-Bt: $d_{001}=11.88$, $S_{BET}=110.07$, $CEC_{MB}^1=101.25$ - BP: $d_{001}=18.592$, $S_{BET}=220.67$ - BPS: $d_{001}=18.43$, $S_{BET}=348.23$	Τροποποίηση με Al (BP), Al/τασιενεργό (BPS), α.σ., επίδραση pH, $t_{eq}=45$ min(BNa ⁺), 30 min(BP), 15 min(BPS), ενδόθερμη, αυθόρμητη.
Özcan et al. 2005	AB193	- NBt (Turkey): $CEC^2=980$, $S_{MB}=767$ {EDX, XRD, FTIR}	- Na-Bt - BTMA-Bt (200% of CEC)	Α.σ., επίδραση pH, κινητ. ψ-δ-τ, διάχυση, ισοθ. ($t_{eq}=60$ min) L, F, D-R, εξώθερμη, φυσική.
Baskaralingam et al. 2006	AR 151	-Bt (Merck): $CEC^1=67$, $S_{BET}=27.6$, $d_{001}=14.38$ {ammonium acetate method, XRD, FTIR, BET}	- Na-Bt - CDBA-Bt: $S_{BET}=8.92$, $d_{001}=24.65$ - CP-Bt: $S_{BET}=2.41$, $d_{001}=22.63$	303 K, επίδραση pH, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. [$t_{eq}=60$ min(CDBA-Bt), 90 min (CP-Bt)] L.
Bouberka et al. 2006	S.Y. 4GL	- Mt (Algeria): <2 μm, $d_{001}=12.35$ {XRD, BET}	- BNa ⁺ : $d_{001}=11.88$, $CEC^1=101.25$, $S_{BET}=110$ - B-Cr: $d_{001}=23.06$, $S_{BET}=317$	Τροποποίηση με Cr, α.σ., επίδραση pH, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. ($t_{eq}=30$ min) L, εξώθερμη.
Teng and Lin 2006b	MO	- Mt SAZ-1: 0.03mm, $CEC^1=120$, $S_{BET}=87.55$, $d_{001}=14$ {BET, XRD}	- AAMt (6M HCl): $S_{BET}=114.7$ $d_{001}=8.7$ Σ.κ., 298 K, αυξημένη ρόφηση αλλά ελαττωμένος ρυθμός για τον AAMt. - Mt beds - AAMt beds	
Hu et al. 2007	RY2	- NBt [Australia]: $CEC^1=75$ {XRD, SEM, BET, TGA}	- Na-Bt - Bt-C: $S_{BET}=43.1$ - LDH-Bt: $S_{BET}=81.6-123.3$ - LDH-Bt-C: $S_{BET}=190.1$	Νανοςύνθετα LDH-Bt, 303 K, ισοθ. L, F, R-P.
Khenifi et al. 2007	S.Y. 4GL	- Na-Bt (Algeria): $d_{001}=12.35$, $CEC^1=103$, $S_{BET}=126$ {XRD, FTIR, BET, conductimetric methods}	- CTAB-Bt (5-150 % of CEC): $d_{001}=19.87$	Α.σ., κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. ($t_{eq}=20$ min) L, αυθόρμητη, ενδόθερμη.
Li et al. 2007	RB K-GL	- Na-Bt (China): $CEC_{MB}^2=700$, $d_{001}=12.54$ {XRD, TGA}	- EPI-DMA/Bt (200% of CEC): $d_{001}=16.91$	Τεχνική υπερίχων, επίδραση pH, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. ($t_{eq}=300$ min) F, D-R, εξώθερμη, φυσική.
Özcan et al. 2007	RB19	- NBt (Turkey): $CEC^1=145.74$, $S_{BET}=35.09$ {XRD, BET, FTIR, ammonium acetate method, στοιχειακή ανάλυση}	- DTMA-Bt: $S_{BET}=32.86$	Α.σ., επίδραση pH, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. ($t_{eq}=40$ min) L, εξώθερμη, αυθόρμητη.
Wang and Wang 2007	CR	- Mt (China): $CEC^1=102.8$, $S_{BET}=61.4$ {XRD, FTIR, BET}	- CTS/Mt: $S_{BET}=22.3-55.5$	Βιοπολυμερή νανοςύνθετα, επίδραση θερμοκρασίας και pH, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. ($t_{eq}=720$ min) L.
Yue et al. 2007a	DYB S-2RFL DR S-R DB SBL DY SE-6GFL	- Na-Bt (China): $CEC^2=70$, $S_{BET}=6.49$, $d_{001}=12.54$ {BET, XRD, TG, DSC}	- EPI-DMA/Bt (120% of CEC): $S_{BET}=18.68$, $d_{001}=14.97$	Κινητ. δύο-σταδίων, διάχυση, $t_{eq}=150$ min, μη αυθόρμητη διεργασία.

Πίνακας 4.2.3 (συνέχεια)

Δημοσίευση	Χρώμα	Αρχικός μπεντονίτης, χαρακτηρισμός	Τροποποιήσεις του μπεντονίτη	Πειραματική διαδικασία - Αποτελέσματα
Yue et al. 2007b	DY SE-6GRL DR S-R RRV K2-BP RJB K-GL	- Na-Bt (China): CEC ² =700 {XRD, TGA, DSC}	- EPI-DMA/Bt	A.σ., t _{eq} =2 h, αύξηση περιεκτικότητας σε πολυμερές → αυξημένη απομάκρυνση.
Bouberka et al. 2008	DR 2	- RBt [ENOF] (Algeria): d ₀₀₁ =15.65, {XRD, FTIR}	- Na-Bt: CEC ¹ =101.25, S _{BET} =110.07, d ₀₀₁ =12 - CTAB-Bt (100% CEC): d ₀₀₁ =19	A.σ., ανεξάρτητη του pH, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. (t _{eq} = 40 min) F, L, ενδόθερμη, χημειορροφήση, υπολογισμός ενέργειας.
Bulut et al. 2008a	CR	- Bt (Turkey): S _{BET} =28 {BET}		A.σ., 298 K, μηχανισμός, κινητ. ψ-δ-τ, Elovich, ισοθ. (t _{eq} =60 min) L, σχεδιασμός.
Wang and Wang 2008a	CR	- Mt (China): CEC ¹ =102.8, S _{BET} =61.4 {XRD, FTIR, BET, SEM}	- N,O-CMC-Mt: S _{BET} =41.6/29.2/15.9	Νανოსύνθετα, α.σ., επίδραση pH και θερμοκρασίας, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. (t _{eq} =480 min) L.
Wang and Wang 2008b	CR	- Natural Mt (China) - Purified Mt (P-Mt): CEC ¹ =102.8, d ₀₀₁ =12.74, S _{BET} =61.4, {FTIR, BET, XRD, SEM, TEM}	- OTAB-Mt - DTAB-Mt - CTAB-Mt: S _{BET} =8.10-32.6 - STAB-Mt	A.σ., κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. (t _{eq} =480 min) L.
** Zhu and Ma 2008	OII OG	- Bt (China)(Ca ²⁺ -Mt): CEC ² =1084, d ₀₀₁ =1.55 nm {XRD}		Ταυτόχρονη απομάκρυνση τασιενεργού και χρώματος (ένα στάδιο), 298 K, επίδραση ιοντικής ισχύος και pH, t _{eq} = 2 h.
Benguella and Yacouta-Nour 2009	RB GN	- NBt [ENOF] (Algeria): S _{BET} =23, d ₀₀₁ =12.44 {FTIR, BET, XRD}	- AABt (0.1 N H ₂ SO ₄): S _{BET} =56, d ₀₀₁ =16.66	A.σ., 298 K, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. (t _{eq} =2 h) L.
Bouberka et al. 2009	S.Y. 4GL	- Bt-Na ⁺ (Algeria): d ₀₀₁ =11.88, S _{BET} =110, CEC ¹ =10125 {XRD, BET, FTIR, conductimetric method}	- Al-Bt: d ₀₀₁ =20.2, S _{BET} =229, CEC ¹ =3116 - Cr-Bt: d ₀₀₁ =23.06, S _{BET} =317, CEC ¹ =59.3 - CTAB-Al-Bt: d ₀₀₁ =19.67, S _{BET} =25 - CTAB-Cr-Bt: d ₀₀₁ =18.80	293 K, pH 6.3, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. [t _{eq} (CTAB-Cr-Bt) =40 min, t _{eq} (CTAB-Al-Bt) = 50 min] F.
Damardji et al. 2009	SR 3BL	- Bt (Algeria) {XRD, IR, BET, TGA}	- Na ⁺ -Bt (purified): d ₀₀₁ =12.2, S _{BET} =90 - TiO ₂ -PIM/673 K: d ₀₀₁ =14.7, S _{BET} =123 - TiO ₂ -PIM/M-W: d ₀₀₁ =17.6, S _{BET} =151	Φωτοκαταλύτες βασισμένοι σε TiO ₂ -υποστηλωμένο Mt (TiO ₂ -PIM), επίδραση pH, ισοθ. (t _{eq} =60 min) L,.
* Kang et al. 2009	DFS EY RV K-3R	- Na-Bt (China): CEC _{MB} ¹ =67, d ₀₀₁ =1.28 nm, S _{BET} =12.9 {BET, XRD, SEM, FTIR, TG}	- EPI-DMA/Bt: 300 mesh, d ₀₀₁ =1.52 nm, S _{BET} =27.5	298 K, pH 5, σε απλά διαλύματα ισοθ. (t _{eq} = 6 h) L, στα μίγματα ισοθ. L και κινητ. ψ-δ-τ.
Koswojo et al. 2009	AG 25	- RBt (Indonesia): CEC ¹ =45, S _{BET} =118, d ₀₀₁ =12.3 {BET, XRD, FTIR}	- CTAB-Bt (150% of CEC) (M-W 600 W, 10 min): S _{BET} =96, d ₀₀₁ =25.1	A.σ., επίδραση pH, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. (t _{eq} =2 h) L, ενδόθερμη, χημειορροφήση.
Li et al. 2009	RB K-GL RY K-4G	- Na-Bt (China): CEC _{MB} ² =700, d ₀₀₁ =12.54	- EPI-DMA/Bt: d ₀₀₁ =14.97	A.σ., επίδραση pH και θερμοκρασίας, κινητ. δύο-σταδίων, διάχυση, t _{eq} = 2 h ενδόθερμη, φυσική.

Πίνακας 4.2.3 (συνέχεια)

Δημοσίευση	Χρώμα	Αρχικός μπεντονίτης, χαρακτηρισμός	Τροποποιήσεις του μπεντονίτη	Πειραματική διαδικασία - Αποτελέσματα
Lian et al. 2009a	CR	- Ca-Bt (China): $CEC_{MB}^2=552.0$		Α.σ., επίδραση pH και θερμοκρασίας, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. [$t_{eq}=480 \text{ min}(20-40^\circ\text{C}), 180 \text{ min}(50^\circ\text{C})$] F, αυθόρμητη, εξώθερμη, φυσική.
Lian et al. 2009b	CR	- Ca-Bt (China): $CEC^1=34.4, d_{001}=14.52$ {XRD}	- BCa^{2+} ($CaCl_2$: 4 x CEC): $d_{001}=15.43$	298-333 K, επίδραση θερμοκρασίας και pH, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. ($t_{eq}=150-60 \text{ min}$) F.
* Qiao et al. 2009	AR18 AY23	- NBt: $CEC^1=75$ {XRD, SEM, TEM, BET}	- LDH-modified Bt (w/w:1/1) - LDH-modified & calcined Bt (1.0L1BC): $S_{BET}=64.7$	Απλή και ταυτόχρονη προσρόφηση χρωμάτων, α.σ., 303 K, ισοθ. ($t_{eq}=24 \text{ h}$) R-P, E-L.
* Shen et al. 2009	AS-GR ATB-2G IC	- Na-Bt (China): $CEC_{MB}^1=67, d_{001}=1.28 \text{ nm}$ {XRD}	- PDADMA-Bt: $d_{001}=1.51 \text{ nm}$	Απλή και ταυτόχρονη προσρόφηση χρωμάτων, 298 K, pH 5, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. ($t_{eq}=4 \text{ h}$) L, EX-L.
Vimonses et al. 2009a	CR	- Na-Bt (Australia): $CEC^1=95, S_{BET}=25.70$ {XRD, BET, SEM}		Α.σ., επίδραση pH, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. ($t_{eq}\approx 1450 \text{ min}$) F, εξώθερμη, αυθόρμητη, [Bt > καολίνη > ζεόλιθου].
Vimonses et al. 2009b	CR	- Na-Bt (Australia): $CEC^1=95, S_{BET}=25.7$ {BET, DTA, TG}	10 μίγματα: -Bt(0-50%), -kaolin(5-40%), -zeolite(0-30%), -Ca(OH) ₂ (30-85%)	Α.σ., 303 K, επίδραση pH, διαπύρωση των μιγμάτων, ταχεία προσρόφηση, $t_{eq}=6 \text{ h}$.
Gök et al. 2010	RB19	- NBt (Turkey): $CEC^2=980, S_{BET}=67.49$ {FTIR, TGA, BET, στοιχειακή ανάλυση}	- DAH-Bt (1.5 of CEC): $S_{BET}=109.95$	Α.σ., επίδραση pH, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. ($t_{eq}=60 \text{ min}$) L.
*** Jović-Jovičić et al. 2010	AO 10	- Bt (Serbia): {ammonium acetate method, XRD}	- Na-rich Bt: $CEC^2=63, d_{001}=1.28 \text{ nm}$ - HDTMA-Bt (0.2-2.0 x CEC): $d_{001}=1.44-2.00 \text{ nm}$	Απλή και ταυτόχρονη προσρόφηση με Pb^{2+} , 298 K, κινητ. ψ-δ-τ, $t_{eq}=24 \text{ h}$.
Kittinaovarat et al. 2010	RR 120	- Na-Mt: $CEC^1=50, d_{001}=12.6$ {XRD}	- mMt - CTS/mMt beads	303 K, επίδραση pH, ισοθ. ($t_{eq}=8 \text{ h}$) L.
Li et al. 2010a	DB SBL VS R RV K-3R ADB 2G	- Raw Na-Bt (China): $CEC_{MB}^1=140$ {FTIR}	- EPI-DMA/Bt: 92.5 mg polymer/g clay	298 K, επίδραση pH, NaCl και SDBS, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. ($t_{eq}=2 \text{ h}$) L (μη-ιοντικά), F (ανιοντικά), σχεδιασμός συστήματος ενός σταδίου.
Li et al. 2010b	AS GR ADB 2G	- RBt (China): $CEC_{MB}^2=700, d_{001}=12.54$ {XRD, FTIR}	- EPI-DMA/Bt (92.5 mg polymer/g clay): $d_{001}=15.2$ - CTMAB/Bt - PDMDAAC/Bt	Α.σ., επίδραση άλατος και pH, ισοθ. ($t_{eq}=2 \text{ h}$) F, ενδόθερμη, αυθόρμητη, είδος ρόφησης, σχεδιασμός.
Tabak et al. 2010	RR 120	- Bt (Turkey): $CEC_{MB}^1=76$ {FTIR, TG-DTG/DTA}	- Na-Bt: - CP-Bt:	Α.σ., επίδραση pH και ιοντικής ισχύος, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. ($t_{eq}=75 \text{ min}$) L, ενδόθερμη.
Vimonses et al. 2010	CR	- Na-Bt (Australia): $S_{BET}=25.70$ {BET, XRD, SEM}	- 3 μίγματα: $S_{BET}=19.6-25.1$, -Bt(10-15%), -kaolin(10-15%) -zeolite(5-10%), -Ca(OH) ₂ (65-70%)	Α.σ., 303 K, κινητ. ψ-δ-τ, ισοθ. ($t_{eq}=24 \text{ h}$) F.

Πίνακας 4.2.4 Λεπτομερή στοιχεία (αρχικές συγκεντρώσεις, αποδόσεις, παράμετροι μοντέλων, τιμές θερμοδυναμικών μεγεθών) για προσρόφιση χρωμάτων αρνητικού φορτίου σε μοντιμοριλλονίτη. Οι εργασίες περιλαμβάνονται στους Πίνακες 4.2.3 και 4.2.5.

Χρώμα	Προσροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
AB 10B (Lin et al. 2004)	Mt beds AAMt beds	0.003-0.008	(mol/kg) 0.13-0.32	$\tau(\text{min})=35.4-94.7$ $k_{MT}(\text{min}^{-1})=0.12-0.17$ $\tau=225-617, k_{MT}=0.02-0.05$		
AB193 (Özcan et al. 2004)	Na-Bt 2 g/l	(mg/dm ³) 250	(mg/g) 67.1-30.6	[293-323 K] $q_m=242-(-552.7)$ $k_L(\text{dm}^3/\text{mg})=3.4 \times 10^{-3}-$ (-3.54×10^{-4}) $k_F(\text{dm}^3/\text{g})=4.51-0.119$ $1/n=0.570-1.11$	$k_2=8.67 \times 10^{-3}-1.62 \times 10^{-2}$ $q_2=67.1-30.6$	[293-333 K] $\Delta H^\circ=-24.9$ $-\Delta S^\circ=83.7-84.1$ $\Delta G^\circ=-0.36-3.13$ $E_a=12.6$
	DTMA-Bt 0.2 g/l	250	740-366	$q_m=1635.4-4153.0$ $k_L=6.53 \times 10^{-3}-4.52 \times 10^{-4}$ $k_F=127.1-3.05$ $1/n=0.367-0.886$	$k_2=6.32 \times 10^{-4}-1.83 \times 10^{-3}$ $q_2=740.5-366.2$	$\Delta H^\circ=-26.8$ $\Delta S^\circ=-88.3-(-87.8),$ $\Delta G^\circ=-0.91-2.44, E_a=22.4$
AB193 (Özcan et al. 2005)	BTMA-Bt 0.2 g/l	(mg/dm ³) 100-250	(mg/g) 252.8-505.3	[293 K] $q_m(x 10^3)(\text{mol/g})=2.228$ $k_L(\text{dm}^3/\text{mol})=3112.21$ $R_L=0.348, k_F(\text{dm}^3/\text{g})=0.17 n=1.59$ $q_{m(D-R)}(x 10^2)(\text{mol/g})=1.22$ $\beta(x 10^3)(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)=6.208,$ $E(\text{kJ mol}^{-1})=8.975$	$k_1=2.024-3.003$ $q_1=257.7-515.5$ $k_2(x 10^4)=12.85-5.911$ $q_2=260.7-518.9$ $k_{int}=7.681-19.09$	[293-313 K] $\Delta H^\circ=-59.06$ $\Delta S^\circ=-133.56$ $-\Delta G^\circ=19.6-16.89$
		100-250	234.7-480.4	[303 K] $q_m(x 10^3)=2.693 k_L=2060.37,$ $R_L=0.447$ $k_F=0.298, n=1.431$ $q_{m(D-R)}(x 10^2)=1.566$ $\beta(x 10^3)=6.510, E=8.764$	$k_1=2.573-2.997$ $q_1=237.6-495.1$ $k_2(x 10^4)=16.22-6.905$ $q_2=237.6-494.5$ $k_{int}=7.965-19.21$	
		100-250	209.5-472.4	[313 K] $q_m(x 10^3)=6.039 k_L=656.62,$ $R_L=0.717$ $k_F=0.974, n=1.177$ $q_{m(D-R)}(x 10^2)=2.774$ $\beta(x 10^3)=7.478, E=8.177$	$k_1=1.724-3.002$ $q_1=211.6-487.1$ $k_2(x 10^4)=17.32-7.229$ $q_2=216.3-485.8$ $k_{int}=5.714-20.08$	

(συνέχεια)

Πίνακας 4.2.4 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
AB294 (Özcan and Özcan 2004)	AABt 2 g/l	1 g/l	[293 K] 119.1 mg/g	$q_m=117.8, k_L=7.16 \times 10^{-3}$ $k_F(\text{dm}^3 \text{g}^{-1})=12.2,$ $n=3.16$	[293-333 K] $k_1=23.1-6.94, q_1=134.9-114.7$ $k_2=7.53 \times 10^{-4}-1.55 \times 10^{-3}$ $q_2=119.1-113.3, k_{int}=10.9-5.3$	$\Delta H^\circ=12.2-11.8$ $E_a=14.6$
AB349 (Espantaleón et al. 2003)	NBt AABt	216.3 ppm	92.7 % 98.4 %			
AB9 (Tsai et al. 2004)	ABE 6 g/3.7 l	47.4 mg dm^{-3}	<3 %			
ADB 2G (Li et al. 2010a)	EPI-DMA/Bt 2 g/l	50 mg/l	[pH 1-13] 97-67%	[langmurian method] $q_m=40.77, k_L=0.156$ $k_F=12.834, n=4.47$	$k_1=0.0219, q_1=15.38$ $k_2=0.00442, q_2=39.22$ $k_{int}=2.004$	
ADB 2G (Li et al. 2010b)	(2 g/l) RBt EPI-DMA/Bt	(mg/l) 50 50	(mg/g) 3.67 35.93	[293-313 K] $q_m=34.34-40.78, k_L=1.2-2.27$ $k_F=20.5-25.1, 1/n=0.18-0.2$		$\Delta H^\circ=26.04 \Delta S^\circ=146.6-146.6,$ $-\Delta G^\circ=16.92-19.8$
AG 25 (Koswojo et al. 2009)	CTMAB/Bt PMDAAC/Bt (0.6 g/l) RBt CTAB-Bt	50 50 1000 mg/l	24.85 33.34 μικρή 2.73-3.38 mmol /g	[303-323 K] $q_m=2.98-3.72 \text{ mmol/g}$ $k_L=4.52-4.901 \text{ l/mmol}$ $R_L=0.1210-0.1127$	$k_1=0.0652-0.0420$ $q_1=1.0048-1.3937 \text{ mmol/g}$ $k_2=0.03-0.02 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $q_2=2.8024-3.5063 \text{ mmol /g}$	$E_a=290.1442$ $k_0=0.00003$ $\text{g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Alizarin (Epstein and Yariv 2003)	(0.04-0.4 wt% αιώρημα) Na- Mt Al- Mt	(mmol/100 g clay) 5-50 5-50	2-4 5-25			
AO10 (Tsai et al. 2004)	ABE 6 g/3.7 l	54.8 mg dm^{-3}	<3 %			
AO 10 (*Jović-Jovičić et al. 2010)	(0.2 g/l) Na-Bt HDTMA-Bt	(mg dm^{-3}) 50 50	(mg/g) 0.85 2.22-100.0	[HDTMA: (0.2-2.0) x CEC]	$k_1=1.72 \times 10^{-2}, q_1=1.47$ $k_2=0.112, q_2=0.84$ $k_1=(1.9-4.5) \times 10^{-2}, q_1=0.3-83.8$ $k_2=2.97 \times 10^{-2}-2.67 \times 10^{-3}, q_2=2.2-101.4$	

Πίνακας 4.2.4 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
AO51 (Tsai et al. 2004)	ABE 12 g/3.7 l	(mg dm ⁻³) 14.9-91.8 41.7	(mg/g) 2.39-6.65 24 %	$q_m=8.45$, $k_L=0.0552$ $k_F=1.03$, $1/n=0.460$	$k_2=2.56-0.14$ g mg ⁻¹ h ⁻¹ $q_2=2.39-6.65$	
AR1 (Wang et al. 2004b)	(1 g/l) H4-Mont: H8-Mont: H16-Mont:			$q_{m(D-R)}(\text{mmol/kg})=102$ $\beta(\text{mol}^2 \text{J}^{-2})=-1.34 \times 10^{-8}$, $E(\text{kJ/mol})=-6.1$ $q_{m(D-R)}=200.5$ $\beta=-3.36 \times 10^{-9}$, $E=-12.2$ $q_{m(D-R)}=765.1$ $\beta=-4.71 \times 10^{-9}$, $E=-10.3$	$k_2=9.63 \times 10^{-4}$ $k_2=8.38 \times 10^{-4}$ $k_2=1.48 \times 10^{-4}$	
AR18 (*Qiao et al. 2009)	1.0L1BC 3 g/l	60-420 mg/l	10-80 mg/g	$q_m=69.8$, $k_L=14.71$ $k_F=43.81$ mg/g, $1/n=0.1267$ $K_{2(R-P)}=61.5$ l/mg $K_{1(R-P)}=3159.68$ l/g, $p=0.913$		
AR 151 (Baskaralingam et al. 2006)	(2 g/l) Na-Bt CDBA-Bt CP-Bt	(mg/l) 60-90 70-100	(mg/g) πολύ μικρή 116.2-126.5 158.7-208.3	$q_m=357.14$, $k_L=0.5714$ $R_L=0.024$ $k_F(\text{mg/g})=262.3$, $n=13.42$ $q_m=416.66$, $k_L=12.04$ $R_L=0.00118$ $k_F=362.07$, $n=22.02$	$k_1=(3.1-3.4) \times 10^{-2}$, $q_1=56.4-58.1$ $k_2=(1.1-1.4) \times 10^{-3}$, $q_2=116.2-126.5$ $k_1=(1.9-1.7) \times 10^{-2}$, $q_1=79.3-111.1$ $k_2=(5.2-3.4) \times 10^{-4}$, $q_2=158.7-208.3$	
AR423 (Espantaleón et al. 2003)	NBt AABt	223.5 ppm	29.1 % 85.2 %			
AR57 (Özcan and Özcan 2004)	AABt 2 g/l	1 g/l	[293 K] 416.3 mg/g	$q_m=641.9$, $k_L=2.46 \times 10^{-3}$ $k_F(\text{dm}^3 \text{g}^{-1})=3.18$ $n=1.27$	[293-333 K] $k_1=14.1-3.00$, $q_1=430.0-377.4$ $k_2=(2.23-9.35) \times 10^{-4}$ $q_2=416.3-377.2$, $k_{int}=28.1-9.6$	$\Delta H^\circ=26.8-26.5$ $-\Delta S^\circ=153.4-154.5$ $-\Delta G^\circ=71.8-78.0$ $E_a=29.3$
AS GR (*Shen et al. 2009)	Na-Bt PDADMA-Bt 0.4-3.0 g/l	100 μmol/l	μικρή [W= 0.4-1.2 g/l] 95-99.5%	$q_m=228.7$ μmol/g $k_L=4.31$ l/μmol $R_L=0.00231$	[W= 0.5-3.0 g/l] $k_1=0.032-0.114$, $q_1(\mu\text{mol/g})=194.7-33.3$ $k_2(\text{g mol}^{-1}\text{min}^{-1})=239-1.49 \times 10^4$ $q_2(\mu\text{mol/g})=206.1-34.3$, $h(\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1})=10.2-24.4$	

Πίνακας 4.2.4 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
AS GR (Li et al. 2010b)	(2 g/l) RBt EPI-DMA/Bt	(mg/l) 50 50	(mg/g) 4.12 45.54	[293-313 K] $q_m=42.19-51.79$, $k_L=1.76-1.29$ $k_F=15.23-25.9$, $1/n=0.22-0.24$		$\Delta H^\circ=23.3$, $\Delta S^\circ=140.1-140.1$, $-\Delta G^\circ=17.6-20.4$
	CTMAB/Bt PDMDAAC/Bt	50 50	30.28 42.72			
AV7 (Arvanitoyannis et al. 1987)	6 Bts 0-20 g/l	25-100 ppm	40-60% Σειρά αποδοτικότητας: C, E, D, F, B, A			
AY194 (Espantaleón et al. 2003)	NBt AABt	214.8 ppm	24.9 % 71.1 %			
AY23 (Arvanitoyannis et al. 1987)	6 Bts 0-20 g/l	25-100 ppm	40-60% Σειρά αποδοτικότητας: C, E, D, F, B, A			
AY23 (*Qiao et al. 2009)	1.0L1BC 3 g/l	60-420 mg/l	10-85 mg/g	$q_m=75.4$, $k_L=56.07$ $k_F=53.51$ mg/g, $1/n=0.0978$ $K_{2(R-P)}=133.07$ l/mg $K_{1(R-P)}=8207.75$ l/g, $p=0.937$		
AY32 (Arvanitoyannis et al. 1987)	3 τύποι Bt 0-1 g/l	50 ppm	[pH 11] 85-100% [pH 9] 65-90% [pH 3, 5, 7] 45-55%			
CR (Yermiyahu et al. 2002)	(5 ml αιωρ. 1.2 %) Na ⁺ -Mt Cs ⁺ -Mt Mg ²⁺ -Mt Cu ²⁺ -Mt Al ³⁺ -Mt Fe ³⁺ -Mt	(mmol/100 g clay) 1.25/22.00 1.25/22.00 1.25/22.00 1.25/22.00 1.25/22.00 1.25/22.00 1.25/22.00	100/21.3% 87 Unwashed/ Washed: 80.0-83.4% 100/21.8% 87 Unwashed/ Washed: 66.1-70.8% 100/21.9% 87 Unwashed/ Washed: 80.5-84.6% 100/21.9% 87 Unwashed/ Washed: 85-86.1% 100/21.8% 87 Unwashed/ Washed: 63.8-68.5% 100/21.8% 87 Unwashed/ Washed: 45.5-50.6%			

Πίνακας 4.2.4 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
CR (Wang and Wang 2007)	Mt 4 g/l	(mg/l) 400	[pH 4-9] (mg/g) 29.52-6.25	[303 K, pH 7] $q_m=12.70$		
	CTS/Mt	200	22.5-40.5			
			[μοριακή αναλογία CTS/Mt: 0.1-1.0, 303 K, pH 7]			
		200	40.5-44.0			
			[μοριακή αναλογία CTS/Mt: 1.0-10, 303 K, pH 7]			
	CTS/Mt 5:1		[pH 4-9]	[303 K, pH 7]		
		400	72.1-50.63	$q_m=54.52$		
			[303-323 K, pH 7]			
		400	53.42-72.5			
CR (Bulut et al. 2008a)	Bt 1 g/l	75-300 mg/l	74.90-157.2 mg/g	$q_m=158.7$, $k_L=78.74$ l/g $R_L=0.007-0.026$ $k_F=99.36$ mg ^{-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹ $n=10.09$ g/l $B_T=11.12$, $A=9903$	$k_1 \times 10^2=6.43-2.8$, $q_1=6.514-44.84$ $k_2 \times 10^3=24.6-1.54$, $q_2=75.19-161.3$ $\alpha_E=1.5 \times 10^{12}$ - 3.4×10^4 mg g ⁻¹ min ⁻¹ $\beta_E=0.418-0.082$ g mg ⁻¹ $k_{int}=2.385-5.101$ g mg ⁻¹ min ^{-0.5}	
CR (Wang and Wang 2008a)	N,O-CMC/MT 2 g/l	[μοριακή αναλογία N,O-CMC/Mt: 0.1-1.0, 303 K, pH 7.5] (mg/l) 200	(mg/g) 26-44.5			
			[μοριακή αναλογία N,O-CMC/Mt: 1.0-10, 303 K, pH 7.5]			
		200	44.5-49.5			
			[pH 4.0-9.0, 303 K]			
	N,O-CMC/MT 5:1	300	96.6-67.47			
			[pH 7.0, 303-323 K]			
		300	73.66-95.21			
			[pH 7.0, 303 K]			
		100-500	48.71-73.60	$q_m=72.24$		
CR (Wang and Wang 2008b)	(2 g/l) P-Mt OTAB-Mt DTAB-Mt	(mg/l) 800	(mg/g) 10.2 31.1 83.6			

Πίνακας 4.2.4 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσροφητικά μέσα	C _o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
	CTAB-Mt	[1.0 CEC, 303 K, pH=7.5] 800	229	q _m =351	k ₁ x 10 ⁻² =1.16 k ₂ x 10 ⁻⁴ =5.05	
		[2.0 CEC, 303 K, pH=7.0] 1000	350			
		600	296			
		750	344			
		[2.0 CEC, 303 K, pH=4.0] 1000	381			
		[2.0 CEC, 303 K, pH=9.0] 1000	344			
		[2.0 CEC, 313 K, pH=7.0] 1000	377			
		[2.0 CEC, 323 K, pH=7.0] 1000	399			
	STAB-Mt	800	127			
CR (Lian et al. 2009a)	Ca-Bt 2 g/l	(mg/l) 50-200	(mg/g) 23.25-85.29			
		100	[323 K] 95.92 %			
CR (Lian et al. 2009b)	BCa ²⁺ 1 g/l	(mg/l) 100-150	(mg/g) 96.8-142.58	q _m =227.27, k _L =0.35 R _L =0.011-0.028 k _F =119.40, n=6.98	k ₁ =(7.13-4.24) x 10 ⁻² , q ₁ =33.31-84.98 k ₂ =0.24-0.06, q ₂ =98.04-149.25, K _{int} =5.62-6.72	
		100	[298 K] 96.63-97.07%			
CR (Vimonses et al. 2009a)	Na-Bt 20 g/l	(mg/l) 1000 150	(mg/g) 19.9 7.29	q _m =35.84, k _L =0.23, R _L =0.03, k _F =5.70 mg ^{1-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹ n=1.56	k ₁ =0.16, q ₁ =8.77, k ₂ =0.39 q ₂ =7.51 h=21.79	[298-333 K] ΔH°=-13.021 ΔS°=7.411 -ΔG°=15.25-15.53

Πίνακας 4.2.4 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
CR (Vimonses et al. 2009b)	(1 g/l) Na-Bt Mixtures 2, 6, 9	(mg/l) 150 150 40-600	(mg/g) 20 131-134 39-575			
	[Calcined at 573 K, 1.5 h]					
	Mixtures 2, 6, 9	150	~149			
CR (Vimonses et al. 2010)	(1 g/l) Mixture 1	(mg/l) 600 150	(mg/g) 575.49 148.20	$q_m=434.78$ $k_L=0.31$ $k_F(\text{mg}^{-1/n} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1})=89.91$ $n=1.72$	$k_1=0.0041$, $q_1=28.51$ $k_2=0.0031$, $q_2=140.85$ $h=61.35$	
	Mixture 2	600 150	586.51 148.44	$q_m=666.67$, $k_L=0.19$ $k_F=97.50$, $n=1.49$	$k_1=0.0030$, $q_1=23.60$ $k_2=0.0055$, $q_2=138.89$, $h=106.38$	
	Mixture 3	600 150	583.43 148.62	$q_m=555.56$, $k_L=0.26$ $k_F=102.75$, $n=1.67$	$k_1=0.0025$, $q_1=25.10$ $k_2=0.0054$, $q_2=136.97$, $h=101.01$	
DB SBL (Yue et al. 2007a)	(1 g/l) RBt EPI-DMA /Bt	[296 K] 50.0 50.0	10.17 43.94			
	EPI-DMA /Bt	50.0 50.0	49.67-39.99		$k_{1(T-S)}=0.21-0.39$, $k_{2(T-S)}=0.03-0.04$ [291-301 K] $K_{\text{int},1}=2.7-3.82$, $K_{\text{int},2}=0.32-0.31$ [296 K] $K_{\text{int},1}=1.73-4.82$, $K_{\text{int},2}=0.06-0.86$	$\Delta H^{\circ}_1=33.47$, $\Delta H^{\circ}_2=20.78$ $\Delta S^{\circ}_1=-122$, $\Delta S^{\circ}_2=-201$ $\Delta G^{\circ}_1=69.58$, $\Delta G^{\circ}_2=80.28$ $E_{a1}=41.81$, $E_{a2}=23.12$
DB SBL (Li et al. 2010)	EPI-DMA /Bt 2 g/l	50 mg/l	[pH 1-13] 97-56%	[langmurian method] $q_m=9.52$, $k_L=0.032$ $k_F=0.672$, $n=1.83$	$k_1=0.0273$, $q_1=1.40$ $k_2=0.0885$, $q_2=4.48$ $k_{\text{int}}=0.186$	
DFS (*Kang et al. 2009)	EPI-DMA /Bt 0.5-2 g/l	120 mg/l	[W= 0.82 g/l] 95%	$q_m=148.6$, $k_L=3.97$ $R_L=0.0020-0.023$	[W= 0.5-2.0 g/l] $k_2(\times 10^5)=87.6-662$, $q_2=156.8-61.3$ $h=21.5-24.91$	
DR 2 (Bouberka et al. 2008)	(1 g/l) Na-Bt CTAB-Bt	(mg/l) 45-120	μικρή [293 K, pH 6.3] (mg/g) 41.84-74.27		$k_2=(2.947-10.13) \times 10^{-3}$, $q_2=44.843-75.757$ $h=5.926-58.137$, $k_{\text{int}}=1.089-0.89$	

Πίνακας 4.2.4 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσροφητικά μέσα	C _o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
				[293-333 K, pH 6.3]		
		120	74.27-102.9		$k_2=(10.13-4.826) \times 10^{-3}$, $q_2=75.75-102.26$ $h=58.13-73.47$, $k_{int}=0.89-0.63$	$E_a=14.86$ $k_0=2.41 \times 10^{-5}$
		20-200	107.9-150.9	$q_m=109.89-153.84$, $k_L=2.068-2.503$ $k_F(l/g) = 62.01-108.9$, $1/n=0.2-0.12$		
DR23 (Arvanitoyannis et al. 1987)	6 Bts 0-20 g/l	25-100 ppm	50-80% Σειρά αποδοτικότητας: E, F, C, A, B			
DR23 (Arvanitoyannis et al. 1987)	3 τύποι Bt 0-1 g/l	50 ppm	[pH 3] 100% [pH 5] 100% [pH 7] 25-70%			
DR28 (Arvanitoyannis et al. 1987)	6 Bts 0-20 g/l	25-100 ppm	50-80% Σειρά αποδοτικότητας: E, F, C, A, B			
DR S-R (Yue et al. 2007a)	(1 g/l) RBt EPI-DMA /Bt	50.0 50.0	[296 K] 11.45 51.16			
	EPI-DMA /Bt	50.0	[291-301 K] 53.36-48.69		$k_{1(T-S)}=0.25-0.69$, $k_{2(T-S)}=0.03-0.04$ [291-301 K] $K_{int,1}=3.93-3.49$, $K_{int,2}=0.56-0.53$ [296 K] $K_{int,1}=1.54-4.3$, $K_{int,2}=0.05-0.74$	$\Delta H^{\circ}_1=27.39$, $\Delta H^{\circ}_2=10.91$ $\Delta S^{\circ}_1=-138$, $\Delta S^{\circ}_2=-195$ $\Delta G^{\circ}_1=68.24$, $\Delta G^{\circ}_2=68.63$ $E_{a1}=39.74$, $E_{a2}=13.25$
		50.0				
		30-70				
DYB S-2RFL (Yue et al. 2007a)	(1 g/l) RBt EPI-DMA /Bt	(mg/l) 50.0	(mg/g) 3.23			
	EPI-DMA /Bt	50.0	45.52			
			[291-301 K]			
	EPI-DMA /Bt	30.0	31.70-31.07		$k_{1(T-S)}=0.096-0.803$, $k_{2(T-S)}=0.026-0.042$ [50 mg/l, 291-301 K] $K_{int,1}=2.7-3.53$, $K_{int,2}=0.81-0.34$ [30-70 mg/l, 296 K] $K_{int,1}=0.36-4.008$, $K_{int,2}=0.54-0.74$	$\Delta H^{\circ}_1=25.38$, $\Delta H^{\circ}_2=29.18$ $\Delta S^{\circ}_1=-169$, $\Delta S^{\circ}_2=-175$, $\Delta G^{\circ}_1=57.96$, $\Delta G^{\circ}_2=80.98$ $E_{a1}=38.42$, $E_{a2}=31.52$
		50.0	53.72-40.89			
		70.0	56.45-43.67			

Πίνακας 4.2.4 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
DY SE-6GFL (Yue et al. 2007a)	(1 g/l) RBt	[296 K] 50.0	6.84			
	EPI-DMA /Bt	50.0	28.46			
	EPI-DMA /Bt	[291-301 K] 50.0	31.83-25.49		$k_{1(T,S)}=0.126-0.231, k_{2(T,S)}=0.022-0.033$ [50 mg/l, 291-301 K] $K_{int,1}=2.17-2.02, K_{int,2}=0.26-0.29$ [30-70 mg/l, 296 K] $K_{int,1}=1.47-4.30, K_{int,2}=0.49-0.69$	$\Delta H^{\circ}_1=33.83, \Delta H^{\circ}_2=25.74$ $\Delta S^{\circ}_1=-125, \Delta S^{\circ}_2=-188$ $\Delta G^{\circ}_1=70.83, \Delta G^{\circ}_2=81.39$ $E_{a1}=42.17, E_{a2}=28.08$
DY SE-6GRL (Yue et al. 2007b)	(10 g/l) Na-Bt	(mg/l) 50	20.3%			
	EPI-DMA/Bt	[EPI-DMA: 83.4 mg/g clay] 50	94.7%			
DR S-R (Yue et al. 2007b)	(10 g/l) Na-Bt	(mg/l) 50	19%			
	EPI-DMA/Bt	[EPI-DMA: 83.4 mg/g clay] 50	97.1%			
EB (*Rytwo et al. 2006)	(0.15 g/l) Swy-1	(mol/kg) [276 K]	<0.02 mol/kg [276 K]	[276-323 K]		
	CV-clay (100% of CEC)	<0.10 [276-323 K]	100%	$q_m=0.14$ mol/kg $k_L=(9.32-3.15) \times 10^6$ l/mol		$\Delta H^{\circ}=-17.1$
		<0.08	100%			
EB (Rytwo and Gonen 2006)	M100 0.02 g/l	1 μ M (0.88 mg/l)	~70%		$k_2=7.76 \times 10^{-2}$ kg g ⁻¹ min ⁻¹ , $q_2=62.8$ g/kg	
ESB 4BL (Ceyhan and Baybaş 2001)	(2 g/l) Na-Bt	10-100 mg/l	πολύ μικρή 29 mg/g	$q_m=32.65, k_L=0.295$ $q_{m(D-R)}=33.39, \beta=1.19, E=0.647$		
	HDTMA-Bt					
ESO 26CG (Ceyhan and Baybaş 2001)	(2 g/l) Na-Bt	10-100 mg/l	πολύ μικρή 40 mg/g	$q_m=52.36, k_L=0.177$ $q_{m(D-R)}=53.67, \beta=1.218, E=0.64$		
	HDTMA-Bt					

Πίνακας 4.2.4 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C _o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
ESR BL (Ceyhan and Baybaş 2001)	(2 g/l) Na-Bt HDTMA-Bt	10-100 mg/l	πολύ μικρή 33 mg/g	q _m =38.67, k _L =0.218 q _{m(D-R)} =44.02, β=2.43, E=0.454		
ESR BWS (Ceyhan and Baybaş 2001)	(2 g/l) Na-Bt HDTMA-Bt	10-100 mg/l	πολύ μικρή 32 mg/g	q _m =37.18, k _L =0.147 q _{m(D-R)} =37.52, β=2.15, E=0.482		
ESY PG (Ceyhan and Baybaş 2001)	(2 g/l) Na-Bt HDTMA-Bt	10-100 mg/l	πολύ μικρή 48 mg/g	q _m =67.71, k _L =0.654 q _{m(D-R)} =63.07, β=0.491, E=1.01		
EY (Kang et al. 2009)	EPI-DMA /Bt 0.5-2 g/l		[W= 1.63 g/l] 95%	q _m =88.4, k _L =0.664 R _L =0.0020-0.023	[W= 0.5-2.0 g/l] k ₂ (x 10 ⁵)=184-516 q ₂ =91.8-61.1, h=15.5-19.3	
FG (Rytwo et al. 2006)	(0.15 g/l) Swy-1 CV-clay (100% of CEC)	<0.07 mol/kg	<0.02 mol/kg [276-297 K] 100%	[276-323 K] q _m =0.10 mol/kg k _L =(2.51-0.72) x 10 ⁶ l/mol		ΔH ^o =-19.7
		<0.05 mol/kg	[323 K] 100%			
GN (Benguella and Yacouta-Nour 2009)	(2 g/l) NBt AABt	100 mg/l	(mg/g) 10.64 14.78	q _m =23.58, k _L =0.016 x10 ⁻³ k _F = 1.461, n=0.457 q _m =26.22, k _L =0.033 k _F = 3.687, n=0.331	k ₁ =0.011 k ₂ =0.005, q ₂ =14.35 k ₁ =0.011 k ₂ =0.008, q ₂ =19.78	
IC (Shen et al. 2009)	Na-Bt PDADMA-Bt 0.4-3.0 g/l	100 μmol/l	μικρή [W= 0.75-1.2 g/l] 95-99.5%	q _m =149.2 μmol/g k _L =0.629 l/μmol R _L =0.0156	[W= 0.5-3.0 g/l] k ₁ =0.0452-0.1938, q ₁ (μmol/g)=133.9-33.1 k ₂ (g mol ⁻¹ min ⁻¹)=379-1.02 x 10 ⁴ q ₂ (μmol/g)=153.4-34.4, h(μmol g ⁻¹ min ⁻¹)=8.92-17.9	
MO (Teng and Lin 2006b)	[ύψος κλίνης=2.5-3.5 cm] Mt beds AAMt beds	0.003-0.008 M	(mol/l) 0.0012-0.0029 0.01-0.012			

Πίνακας 4.2.4 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C _o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
MY (Gemeay et al. 2002)	Na ⁺ -Mt 10.8 x 10 ⁻⁴ M	(0.8-6) x 10 ⁻⁴ M		q _m =0.47 mol/g k _L =345 l/g q _{m(D-R)} =0.11 mol/g β=-0.0115 kJ ² /mol ² E=6.56	[291-303 K] D x 10 ¹² =5.72-10.16, t _{1/2} =0.3-0.16, E=33.2 [σταθερές ρυθμού οξείδωσης] k ₁ =46.12-50.65 s ⁻¹ , k=16.42-18.04 mol l ⁻¹ s ⁻¹ [σταθερές κατιοντοανταλλαγής] k ₁ =7.03-10.66 s ⁻¹ , k=58.42-87.70 mol l ⁻¹ s ⁻¹ [σταθερές κατιοντοανταλλαγής] k ₁ =3.65 s ⁻¹ k ₁ =3.39 s ⁻¹	[291-303 K] ΔH ^o =21.8 ΔS ^o =123.2 ΔG ^o =-14.8
	(54 x 10 ⁻⁴ M) H ⁺ -Mt Fe ⁺ -Mt	10 ⁻⁴ M				
OII (*Bae et al. 2000)	HDTMA-Mt 25 g/l	200-3000 mg/l	8-60 mg/g	q _m =58.2, k _L =4.83 x 10 ⁻² K _{2(R-P)} =21.1 (l/mg) ^p K _{1(R-P)} =515 l/g, p=0.879		
OII (*Zhu and Ma 2008)	Bt 1.25 g/l		0%			
OII (Du et al. 2009)	(0.5 g/l) Blank clay 20FeC	(ppm) 50	(mmol/g) 0.001 0.096			
RB (Benguella And Yacouta- Nour 2009)	(2 g/l) NBt	100 mg/l	(mg/g) 22.06	q _m =39.11, k _L =0.031x10 ⁻³ k _F = 3.231, n=0.438	k ₁ =0.014, k ₂ =0.012 q ₂ =28.2 k ₁ =0.016	
	AABt		26.41	q _m =42.07, k _L =0.069 k _F = 8.597, n=0.278	k ₂ =0.020, q ₂ =29.77	
RB19 (Özcan et al. 2007)	DTMA-Bt 0.6 g/l	2 x 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	(2.16-2.01) x 10 ⁻⁴ mol/g	q _m =(3.30-2.98) x 10 ⁻⁴ mol/g k _L =(2.8-2.5) x 10 ⁴ dm ³ mol ⁻¹ R _L =(7.14-7.97) x 10 ⁻² k _F =(1.56-1.46) x 10 ⁻³ dm ³ g ⁻¹ , n=4.9-4.7	[293-313 K] k ₂ =(3.60-1.15) x 10 ³ g mol ⁻¹ min ⁻¹ q ₂ =(2.16-2.01) x 10 ⁻⁴ mol/g K _{int} =(5.02-3.85) x 10 ⁻⁶ mol g ⁻¹ min ^{-1/2}	ΔH ^o =-4.55 ΔS ^o =69.88 -ΔG ^o =25.04-26.43
RB19 (Gök et al. 2010)	(0.5 g/l) NBt DAH-Bt	μη αποτελεσματικός	[293 K]			

Πίνακας 4.2.4 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
		(mol/dm ³) (1.0-3.5) $\times 10^4$	(mol/g) 6.47×10^3 -1.36 $\times 10^4$	$q_m=2.15 \times 10^4$ mol/g $k_L=6.61 \times 10^3$ dm ³ /mol $R_L=0.046$, $k_F=6.31 \times 10^3$ dm ³ /g, $n=2.137$, $q_{m(D-R)}=8.32 \times 10^4$ mol/g, $\beta=4.52 \times 10^3$ mol ² /kJ ²	$k_2(\text{g mol}^{-1}\text{min}^{-1})=(7.40-2.67) \times 10^4$ $q_2(\text{mol/g})=6.59 \times 10^5$ -1.39 $\times 10^4$	
		2.00×10^4	8.86×10^5	[303 K]	$k_2=5.88 \times 10^4$, $q_2=9.02 \times 10^5$	
		2.00×10^4	8.15×10^5	[313 K]	$k_2=6.77 \times 10^4$, $q_2=8.23 \times 10^5$	
RB K-GL (Li et al. 2007)	EPI-DMA/Bt 1 g/l	50 mg/l	47.70-44.49 mg/g	[296-306 K] $q_m=68.6$ -64.4, $k_L=100.5$ -158.6, $k_F(\times 10^3)=3.58$ -2.64, $1/n=0.36$ -0.4 $q_{m(D-R)}=309.6$ -266.7 $\beta(\times 10^3)=2.7$ -2.4, $E=13.48$ -13.98	$k_1(\times 10^3)=7.87$ -6.21, $q_1=36.79$ -35.05 $k_2(\times 10^4)=5.26$ -5.93, $q_2=52.3$ -47.9, $h=1.43$ -1.29 $K_{int,1}=5.39$ -5.0, $K_{int,2}=0.78$ -0.98	$\Delta H^{\circ}=-17.91$ $\Delta S^{\circ}=-49.92$ $-\Delta G^{\circ}=3.14$ -2.65
RB K-GL (Li et al. 2009)	EPI-DMA/Bt 2 g/l	(mg/l) 10-150	(mg/g) 9.28-63.19	[303 K, pH 7]	$k_{1(T-S)}=0.083$ -0.386, $k_{2(T-S)}=0.009$ -0.021 $K_{int,1}=0.578$ -7.947, $K_{int,2}=0.109$ -3.139	
		50	137.5-14.14	[303 K, pH 2.0-13.0]	$k_{1(T-S)}=0.684$ -0.223, $k_{2(T-S)}=0.027$ -0.021 $K_{int,1}=10.411$ -1.673, $K_{int,2}=5.691$ -0.571	
		50	38.87-47.50	[293-313 K, pH 7]	$k_{1(T-S)}=0.169$ -0.265, $k_{2(T-S)}=0.009$ -0.021 $K_{int,1}=3.946$ -6.276, $K_{int,2}=1.669$ -1.817	$\Delta H^{\circ}_1=29.23$, $\Delta H^{\circ}_2=14.63$ $\Delta S^{\circ}_1=-207.1$, $\Delta S^{\circ}_2=-184.5$ $\Delta G^{\circ}_1=91.98$, $\Delta G^{\circ}_2=70.53$ $E_{a1}=31.6$, $E_{a2}=17$
RJB K-GL (Yue et al 2007b)	(10 g/l) Na-Bt	(mg/l) 50	25.6% mg/g clay]			
	EPI-DMA/Bt	50	98.7%			
RR 120 Kittinaovarath et al. 2010)	CTS/mMt 1 g beads/50 ml	50 mg/l	[CTS:mMt = 90:10 ¹ – 70:30 ² – 50:50 ³] 75% ¹ 85% ² 90% ³	$q_m=5.6085$, $k_L=0.0595$ l/g		
RR 120 (Tabak et al. 2010)	CP-Bt 0.4 g/l	1.0×10^{-5} - 1.4×10^{-4} mol/l	[pH 6.70] 23-75 mg/g	$q_m=81.97$, $k_L=0.20$ $R_L=0.53$ -0.06, $k_F=21.99$, $n=3.13$	[pH 3-11] $k_1=(3.14$ -1.74) $\times 10^{-2}$ $k_2=(8.49$ -4.64) $\times 10^{-3}$, $q_2=79.36$ -64.10	[298-338 K] $\Delta H^{\circ}=30.38$ $\Delta S^{\circ}=111.69$ $-\Delta G^{\circ}=2.92$ -7.39

Πίνακας 4.2.4 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσοροφητικά μέσα	C_o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
RRV K2-BP (Yue et al 2007b)	(10 g/l) Na-Bt EPI-DMA/Bt	(mg/l) 50 [EPI-DMA: 83.4 50	23% mg/g clay] 98.6%			
RV K-3R (*Kang et al. 2009)	EPI-DMA/Bt 0.5-2 g/l	120 mg/l	[W= 1.18 g/l] 95%	$q_m=106.7, k_L=1.98$ $R_L=0.0020-0.023$	[W= 0.5-2.0 g/l] $k_2(x 10^5)=71.4-267$ $q_2=116.9-61.4, h=9.8-10.1$	
RV K-3R (Li et al. 2010)	EPI-DMA/Bt 2 g/l	50 mg/l	[pH 1-13] 98-57%	[langmurian method] $q_m=44.64, k_L=0.164$ $k_F= 19.612, n=6.05$	$k_1=0.0177, q_1=14.82$ $k_2=0.00341, q_2=33.70$ $k_{int}=1.244$	
RY2 (Hu et al. 2007)	(2 g/l) NBt 1.5L1B Άλλοι Bts	100 mg/l	~0% 72% 24-100%	$q_m=64.1, k_L=1.71$		
RY K-4G (Li et al. 2009)	EPI-DMA/Bt 2 g/l	(mg/l) 10-150 50 50	(mg/g) 9.76-110.64 [303 K, pH 7] [303 K, pH 2.0-13.0] 99.16-4.16 [293-313 K, pH 7] 37.71-46.58		$k_{1(T-S)}=0.099-0.2, k_{2(T-S)}=0.029-0.015$ $K_{int,1}=0.136-9.253, K_{int,2}=0.136-2.762$ $k_{1(T-S)}=0.479-0.186, k_{2(T-S)}=0.037-0.028$ $K_{int,1}=5.137-0.198, K_{int,2}=1.919-0.132$ $k_{1(T-S)}=0.163-0.181, k_{2(T-S)}=0.016-0.024$ $K_{int,1}=3.793-4.505, K_{int,2}=1.060-1.418$	$\Delta H^{\circ}_1=12.99 \Delta H^{\circ}_2=1.47$ $\Delta S^{\circ}_1=-254.8 \Delta S^{\circ}_2=-234.6$ $\Delta G^{\circ}_1=90.19 \Delta G^{\circ}_2=72.55$ $E_{a1}=15.3, E_{a2}=3.9$ [303-323 K]
S.Y. 4GL (Bouberka et al. 2005)	(1 g/l) Na-Bt BP BPS	(mg/l) 100	37% 60% 99%	$k_F=0.14, n=1.34$ $q_m=63.9, k_L(mg^{-1})=0.2, k_F=14.2, n=0.4$ $q_m=111.11, k_L=3.9, k_F=66.05, n=0.32$	$k_1=0.078$ $k_1=0.079$	$\Delta H^{\circ}=-32.3 \Delta S^{\circ}=-5.8, -\Delta G^{\circ}=14.47-12.3$ $\Delta H^{\circ}=15.9 \Delta S^{\circ}= 9.55, -\Delta G^{\circ}=13.0-14.4$ $\Delta H^{\circ}=19.2, \Delta S^{\circ}=11.1, -\Delta G^{\circ}=14.47-17.3$
S.Y. 4GL (Bouberka et al. 2006)	B-Cr 0.3-1.4 g/l	(mg/l) 100	(mg/g) 46.30-11.34 [pH 2.8-12.1] 100 98.04-3.74	$q_m=58.47, k_L=6.220 \times 10^{-3},$ $R_L=0.0224$		$\Delta H^{\circ}=-43.56, \Delta S^{\circ}=98.891,$ $\Delta G^{\circ}=14.43-12.30$

Πίνακας 4.2.4 (συνέχεια)

Χρώμα	Προσροφητικά μέσα	C _o	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής	Θερμοδυναμικά μεγέθη
				[W=1.4 g/l, pH 6.3, 293 K]		
		10-70	3.52-44.40		k ₁ =0.075-0.14, q ₁ =3.07-40.77 k ₂ =0.032-0.004, q ₂ =3.792-46.948 K _{im} =0.727-9.582	
				[W=0.3-1.4 g/l, pH 6.2, 293 K]		
		50	90-28		k ₁ =0.146-0.163, q ₁ =77.26-30.57 k ₂ =0.002-0.006, q ₂ =101.01-33.44 K _{im} =20.017-6.401	
S.Y. 4GL (Khenifi et al. 2007)	(0.5-2 g/l) Na-Bt CTAB-Bt	(g/l) 0.1-1.4	(g/g) πολύ μικρή 0.05- 0.5 [pH 3.5-9.0] 0.30-0.2 [278-323 K]	q _m =540, k _L =0.074, R _L =0.01 k _f (g/g)=0.09 1/n=3.60	k ₁ =0.0039 sec ⁻¹ , q ₁ =0.05 g/g k ₂ =0.016 g g ⁻¹ sec ⁻¹ , q ₂ =0.05 g/g	[278-323 K] ΔH° =33.68, ΔS°(kJ/mol)=0.19 -ΔG =19.14-27.69
		0.6				
		1.4				
S.Y. 4GL (Bouberka et al. 2009)	(0.5 g/l) CTAB-Al-Bt	(mg/l) 50	(mg/g) 38.40	q _m =128.20, k _L =0.068 k _F = 18.69, 1/n=0.421 q _{max(E)} =51.02, K _E x 10 ⁴ =14.45	k ₁ x 10 ² =8.70, q ₁ =37.83 k ₂ x 10 ³ = 2.35, q ₂ =45.66 α _E =11.45, β _E x 10 ³ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)= 105 k _{int} (g mg ⁻¹ min ^{-0.5})=7.04	
	CTAB-Cr-Bt	50	44.57	q _m =142.85, k _L =0.445 k _F =63.13, 1/n=0.189 q _{max(E)} =27.62, K _E x 10 ⁴ =1.07	k ₁ x 10 ² =13.30, q ₁ =37.81 k ₂ x 10 ³ =5.31, q ₂ =49.26 α _E =52.88, β _E x 10 ³ =122, k _{int} =5.78	
SFBH (Espantaleón et al. 2003)	AABt			q _m =360.5 mg/kg, k _L =1.48 x 10 ⁻² k _F =20.41 mg/kg, n=0.486		
SR 3BL (Damardji et al. 2009)	Na ⁺ -Bt TiO ₂ -PIM/673 K TiO ₂ -PIM/M-W	100 mg/l		[pH 2.5-11] q _m =417-29, k _L =0.055-0.014 q _m =204-31, k _L =0.18-0.10 q _m =588-125, k _L =0.0083-0.0053		
VS R (Li et al. 2010)	EPI-DMA/Bt 2 g/l	50 mg/l	[pH 1-13] 96-59%	[langmurian method] q _m =16.43, k _L =0.053 k _F = 0.272, n=1.33	k ₁ =0.0414, q ₁ =4.77 k ₂ =0.0378, q ₂ =16.12 k _{int} =0.465	
X3B (Du et al. 2009)	(0.5 g/l) Blank clay 20FeC	(ppm) 50	(mmol/g) 0.001 0.031			

Πίνακας 4.2.5 Δημοσιευμένες εργασίες προσρόφησης χρωμάτων θετικού και αρνητικού φορτίου σε μοντμοριλλονίτη.

Δημοσίευση	Χρώμα	Αρχικός μπεντονίτης, χαρακτηρισμός	Τροποποιήσεις του μπεντονίτη	Πειραματική διαδικασία - Αποτελέσματα
Arvanitoyannis et al. 1989	AY32 DR23 BV10	- Ingelheim: <214 μm - Vinobent: >214 μm - Greek Bt: >214 μm		Επίδραση του pH, για BV10 βέλτιστο pH 3, 5, για AY32 pH 9, 11.
Arvanitoyannis et al. 1987	AY23 AV7 BY2 BV10 DR23 DR28	- Ingelheim (A) - Vinobent (B) - Kenit (C) B,F>214 μm - Spherobent (D) A, C, D, E<214 μm - Erde (E) - Greek Bt (F)		pH 7.5, ισόθερμες, καλές αποδόσεις.
Du et al. 2009	FB MG X3B OII	- Ca ²⁺ -Bt: d ₀₀₁ =1.53 nm, S _{BET} =72 {XRD, BET, FTIR}	- xFeC: [x: 2-30 wt%Fe ₂ O ₃] d ₀₀₁ =1.39-1.24 nm, S _{BET} =86-106	Χρήση οξειδίου του σιδήρου υποστηριζόμενου σε φυσικό άργιλο (xFeC), 298 K.
* Rytwo et al. 2006	CV FG EB	- Wyoming Mt (Swy-1) {SEM, TG, TDA}	- CV-organoclay (20-400% of CEC)	Απλή και ταυτόχρονη προσρόφηση χρωμάτων, ισόθερμες, εξώθερμη διεργασία.
Rytwo and Gonen 2006	CV EB	- Wyoming Mt (Swy-2): CEC=0.8 mol/kg	- CV-organoclay (100% of CEC) (M100)	Ρυθμός ρόφησης σε CV-οργανο-σμεκτίτη, t _{eq} <10 min, σύγκριση με AC.

Πίνακας 4.2.6 Λεπτομερή στοιχεία (αρχικές συγκεντρώσεις, αποδόσεις, παράμετροι μοντέλων, τιμές θερμοδυναμικών μεγεθών) για προσρόφηση χρωμάτων από δυαδικά συστήματα σε μοντιμοριλλονίτη. Οι εργασίες περιλαμβάνονται στους Πίνακες 4.2.1, 4.2.3 και 4.2.5.

Χρώμα (Δημοσίευση)	C_{ol}	Ανταγωνιστική ουσία	C_{o2}	Προσροφητικά μέσα	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής
AF⁺ (*Rytwo et al. 2000)	0.01 mol/l	MG²⁺, MGOH⁺	MG ²⁺ : 0.01 MGOH ⁺ : 0.01 MGOH ⁺ : 0.005	Na-Mt 0.33 kg/l	(mol/kg) 0.9 1.25 1.25		
AO 10 (* Jović-Jovičić et al. 2010)	50 mg dm ⁻³	Pb²⁺	50 mg dm ⁻³	(0.2 g/l) Na-Bt HDTMA-Bt [HDTMA: (0.2-2.0) x CEC]	(mg/g) 1.62 1.84-99.27		$k_1=8.38 \times 10^{-3}$, $q_1=1.48$ $k_2=3.54 \times 10^{-3}$, $q_2=1.78$ $k_1=8.84 \times 10^{-3}$ - 2.20×10^{-2} $q_1=0.47$ - 35.98 $k_2=(0.05-0.01)$, $q_2=1.8$ - 98.1
AR18 (* Qiao et al. 2009)	(mg/l) 30-210 60-420 15-105	AY23	(mg/l) 30-210 15-105 60-420	1.0L1BC 3 g/l	(mg/g) 35 52 15	E-L: ανεπαρκής	
AS-GR (* Shen et al. 2009)	100 μmol/l	ATB-2G	100 μmol/l	PDADMA-Bt 0.4-3.0 g/l	71%	$Q_{max}(\mu\text{mol/g})=236.2$ $k_L(l/\mu\text{mol})=5.84$ $R_L=0.00171$	$k_1=0.0495$ - 0.1580 $q_1(\mu\text{mol/g})=216.9$ - 66.4 $k_2(\text{g mol}^{-1}\text{min}^{-1})=284$ - 5.41×10^3 $q_2(\mu\text{mol/g})=235.1$ - 69.7 , $h(\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1})=15.7$ - 26.3 $k_1=0.0496$ - 0.1119 $q_1(\mu\text{mol/g})=229.1$ - 68.9 $k_2(\text{g mol}^{-1}\text{min}^{-1})=337$ - 6.9×10^4 $q_2(\mu\text{mol/g})=236.2$ - 70.7 $h(\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1})=18.8$ - 34.6
AS-GR (* Shen et al. 2009)	100 μmol/l	IC	100 μmol/l	PDADMA-Bt 0.4-3.0 g/l		$Q_{max}(\mu\text{mol/g})=238.9$ $k_L(l/\mu\text{mol})=5.17$ $R_L=0.00193$	$k_1=0.0495$ - 0.1580 , $q_1(\mu\text{mol/g})=216.9$ - 66.4 $k_2(\text{g mol}^{-1}\text{min}^{-1})=284$ - 5.4×10^3 , $q_2(\mu\text{mol/g})=235.1$ - 69.7 $h(\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1})=15.7$ - 26.3
ATB-2G (* Shen et al. 2009)	100 μmol/l	AS-GR	100 μmol/l	PDADMA-Bt 0.4-3.0 g/l	19%	$Q_{max}(\mu\text{mol/g})=191.1$ $k_L(l/\mu\text{mol})=0.623$ $R_L=0.0158$	$k_1=0.0495$ - 0.1580 , $q_1(\mu\text{mol/g})=216.9$ - 66.4 $k_2(\text{g mol}^{-1}\text{min}^{-1})=284$ - 5.4×10^3 , $q_2(\mu\text{mol/g})=235.1$ - 69.7 $h(\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1})=15.7$ - 26.3
ATB-2G (* Shen et al. 2009)	100 μmol/l	IC	100 μmol/l	PDADMA-Bt 0.4-3.0 g/l		$Q_{max}(\mu\text{mol/g})=198.2$ $k_L(l/\mu\text{mol})=0.617$ $R_L=0.0159$	$k_1=0.0600$ - 0.1340 , $q_1(\mu\text{mol/g})=179.9$ - 66.3 $k_2(\text{g mol}^{-1}\text{min}^{-1})=396$ - 4.6×10^3 , $q_2(\mu\text{mol/g})=206.3$ - 70.1 $h(\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1})=16.8$ - 23

(συνέχεια)

Πίνακας 4.2.6 (συνέχεια)

Χρώμα (Δημοσίευση)	C_{o1}	Ανταγωνιστική ουσία	C_{o2}	Προσροφητικά μέσα	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής
AY23 (*Qiao et al. 2009)	(mg/l) 30-210 15-105 60-420	AR18	(mg/l) 30-210 60-420 15-105	1.0L1BC 3 g/l	(mg/g) 27 54 12	E-L: ανεπαρκής	
BR46 (*Turabik 2008)	100-400 mg/l	BY28	(mg/l) 100 200 300 400	1 g/l Bt	(mg/g) 99.6-205.7 78.8-162.9 62.9-134.0 55.8-120.5	$q_m=208.3-169.5$ $k_L=0.2-0.009$ $k_F=90.0-8.2$, $n=6.001-2.059$ $n_{BR46}=2.567$, $n_{BY28}=0.525$ $x_i=0.418$, $y_i=0.836$, $z_i=0.592$	
BY28 (*Turabik 2008)	100-400 mg/l	BR46	(mg/l) 100 200 300 400	1 g/l Bt	(mg/g) 96.0-230.0 89.5-197.5 83.0-177.5 75.0-165.5	$q_m=232.6-204.1$ $k_L=0.174-0.018$ $k_F=91.7-19$, $n=5.388-2.474$ $n_{BR46}=2.567$, $n_{BY28}=0.525$ $x_i=0.729$, $y_i=0.491$, $z_i=0.698$	
CV (*Vinod and Anirudhan 2003)	500 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	MB	250-1000 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	HA-PILC 2 g/l	179.8-122.5 $\mu\text{mol}/\text{g}$	$a_{ij}=0.235$, $a_{ji}=0.608$	$(D_i \times 10^{12})= (6.72-6.09)$
CV (*Vinod and Anirudhan 2003)	500 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	RhB	250-1000 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	HA-PILC 2 g/l	175.6-119.2 $\mu\text{mol}/\text{g}$	$a_{ij}=0.291$, $a_{ji}=0.488$	$(D_i \times 10^{12})= 6.89-5.81$
CV (*Anirudhan and Suchithra 2009)	800 $\mu\text{mol}/\text{l}$	MB	200-2400 $\mu\text{mol}/\text{l}$	HA-Am-PAA-Bt 2 g/l	285.6-211.5 $\mu\text{mol}/\text{g}$	$a_{ij}=0.307$, $a_{ji}=0.527$	
CV (*Anirudhan and Suchithra 2009)	800 $\mu\text{mol}/\text{l}$	MG	200-2400 $\mu\text{mol}/\text{l}$	HA-Am-PAA-Bt 2 g/l	275.3-137.6 $\mu\text{mol}/\text{g}$	$a_{ij}=0.054$, $a_{ji}=0.768$	
CV (*Wei et al. 2009)	(mg/l) 430-3700 430-3700	2-naphthol	100 mg/l	(10 g/l) HB-Bt NM-Bt	>99% >99%		
DFS (*Kang et al. 2009)	60 mg/l	EY	60 mg/l	EPI-DMA /Bt 1.02 g/l 0.5-2 g/l	95%	<u>DFS+EY</u> $q_m=133.7$, $k_L=0.359$ $R_L=0.0020-0.023$	<u>DFS+EY</u> $k_2(x \ 10^5)=112-852$ $q_2=137.7-61.2$ $h(\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1})= 21.2-19.2$

Πίνακας 4.2.6 (συνέχεια)

Χρώμα (Δημοσίευση)	C_{o1}	Ανταγωνιστική ουσία	C_{o2}	Προσροφητικά μέσα	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής
EB (*Rytwo et al. 2006)	0.05-0.102 mol/kg	FG	0.05-0.102 mol/kg	CV-clay (100% of CEC)	(mol/kg) [3 °C] 0.05-0.092 [50 °C] 0.05-0.092		
EY (*Kang et al. 2009)	60 mg/l	DFS	60 mg/l	EPI-DMA /Bt 1.02 g/l 0.5-2 g/l	95%	<u>DFS+EY</u> $q_m=133.7, k_L=0.359$ $R_L=0.0020-0.023$	<u>DFS+EY</u> $k_2(x 10^5)=112-852$ $q_2=137.7-61.2$ $h(\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1})= 21.2-19.2$
FG (*Rytwo et al. 2006)	0.05-0.102 mol/kg	EB	0.05-0.102 mol/kg	CV-clay (100% of CEC)	(mol/kg) [3 °C] 0.046-0.047 [50 °C] 0.033-0.032		
IC (*Shen et al. 2009)	100 μmol/l	AS-GR	100 μmol/l	PDADMA-Bt 0.4-3.0 g/l		$Q_{max}(\mu\text{mol/g})=183.6$ $k_L(l/\mu\text{mol})=0.753$ $R_L=0.0131$	$k_1=0.0496-0.1119,$ $q_1(\mu\text{mol/g})=229.1-68.9$ $k_2(\text{g mol}^{-1}\text{min}^{-1})=337-6.92 \times 10^4,$ $q_2(\mu\text{mol/g})=236.2-70.7$ $h(\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1})=18.8-34.6$
IC (*Shen et al. 2009)	100 μmol/l	ATB-2G	100 μmol/l	PDADMA-Bt 0.4-3.0 g/l		$Q_{max}(\mu\text{mol/g})=175.5$ $k_L(l/\mu\text{mol})=0.786$ $R_L=0.0126$	$k_1=0.0600-0.1340,$ $q_1(\mu\text{mol/g})=179.9-66.3$ $k_2(\text{g mol}^{-1}\text{min}^{-1})=396-4.6 \times 10^3,$ $q_2=206.3-70.1$ $h(\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1})=16.8-23$ $(D_i \times 10^{12})= 9.97-8.52$
MB (*Vinod and Anirudhan 2003)	500 μmol/dm ³	CV	250-1000 μmol/dm ³	HA-PILC 2 g/l	219.5-169.2 μmol/g	$a_{ij}=0.235, a_{ji}=0.608$	
MB (*Vinod and Anirudhan 2003)	500 μmol/dm ³	RhB	250-1000 μmol/dm ³	HA-PILC 2 g/l	240.9-196.2 μmol/g	$a_{ij}=0.112, a_{ji}=1.227$	$(D_i \times 10^{12})= 10.26-9.24$
MB (*Anirudhan and Suchithra 2009)	800 μmol/l	CV	200-2400 μmol/l	HA-Am-PAA-Bt 2 g/l	341.2-276.6 μmol/g	$a_{ij}=0.307, a_{ji}=0.527$	

Πίνακας 4.2.6 (συνέχεια)

Χρώμα (Δημοσίευση)	C_{o1}	Ανταγωνιστική ουσία	C_{o2}	Προσροφητικά μέσα	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής
MB (* Anirudhan and Suchithra 2009)	800 $\mu\text{mol/l}$	MG	200-2400 $\mu\text{mol/l}$	HA-Am-PAA-Bt 2 g/l	313.7-250.7 $\mu\text{mol/g}$	$a_{ij}=0.114, a_{ji}=0.555$	
MG (* Anirudhan and Suchithra 2009)	800 $\mu\text{mol/l}$	CV	200-2400 $\mu\text{mol/l}$	HA-Am-PAA-Bt 2 g/l	347.2-283.4 $\mu\text{mol/g}$	$a_{ij}=0.054, a_{ji}=0.768$	
MG (* Anirudhan and Suchithra 2009)	800 $\mu\text{mol/l}$	MB	200-2400 $\mu\text{mol/l}$	HA-Am-PAA-Bt 2 g/l	341.9-266.3 $\mu\text{mol/g}$	$a_{ij}=0.114, a_{ji}=0.555$	
MG²⁺, MGOH⁺ (* Rytwo et al. 2000)	(mol/l) MG ²⁺ : 0.01 MGOH ⁺ : 0.01 MGOH ⁺ :0.005	AF⁺	0.01 mol/l	Na-Mt 0.33 kg/l	(mol/kg) MG ²⁺ : 0.25 MGOH ⁺ : 0.45 MGOH ⁺ : 0.25		
OG (* Zhu and Ma 2008)	300 mg/l	CTMAB	300-1300 mg/l	Bt 1.25 g/l	0.125-0.45 mmol/g		
OII (* Bae et al. 2000)	200-3000 mg/l	DBS	DBS/OII 1:1	HDTMA-Mt 25 g/l	μεγ. προσρ. 21 mg/g		
OII (* Zhu and Ma 2008)	(mg/l) 500 3000 500	CTMAB	987.8 mg/l 7.9 g/l 49.4-1481.7 mg/l	Bt 1.25 g/l	399.6 mg/g (99.8%) 800 mg/g ^[2] 7.1-79.9% ^[3]	$q_m=868.1, k_L(x 10^{-3})=5.43$ $k_F=302.5 \text{ mg/g}, n=8.2$	[t=45 min] $k_2(x 10^{-4})=1.64, q_2=423.7$
RhB (* Vinod and Anirudhan 2003)	500 $\mu\text{mol/dm}^3$	CV	250-1000 $\mu\text{mol/dm}^3$	HA-PILC 2 g/l	142.7-96.11 $\mu\text{mol/g}$	$a_{ij}=0.291, a_{ji}=0.488$	$(D_i x 10^{12})= 6.29-5.09$
RhB (* Vinod and Anirudhan 2003)	500 $\mu\text{mol/dm}^3$	MB	250-1000 $\mu\text{mol/dm}^3$	HA-PILC 2 g/l	102.5-65.88 $\mu\text{mol/g}$	$a_{ij}=0.112, a_{ji}=1.227$	$(D_i x 10^{12})= 5.12-4.06$

Πίνακας 4.2.7 Λεπτομερή στοιχεία (αρχικές συγκεντρώσεις, αποδόσεις, παράμετροι μοντέλων, τιμές θερμοδυναμικών μεγεθών) για προσρόφηση χρωμάτων από τριμερή συστήματα σε μοντιμοριλλονίτη. Οι εργασίες περιλαμβάνονται στους Πίνακες 4.2.1, 4.2.3 και 4.2.5.


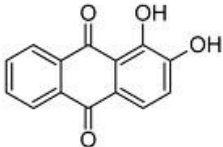
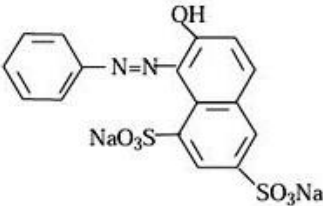
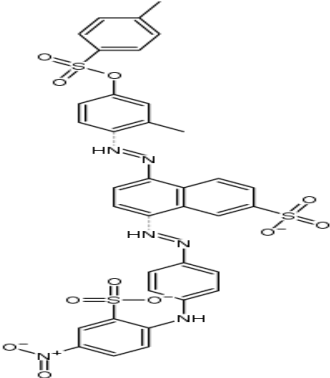
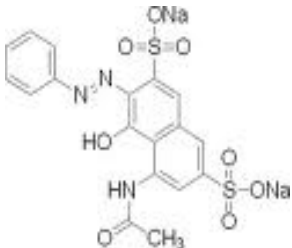
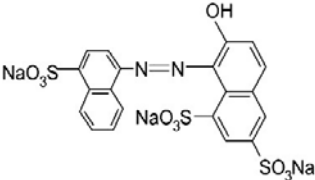
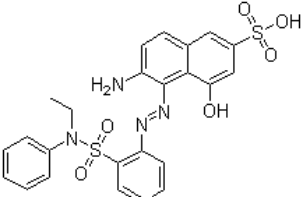
Χρώμα 1 (Δημοσίευση)	C_{o1}	Χρώμα 2	C_{o2}	Χρώμα 3	C_{o3}	Προσροφητικά μέσα	Απόδοση	Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμων	Παράμετροι μοντέλων κινητικής
AS-GR (*Shen et al. 2009)	100 μmol/l	ATB-2G	100 μmol/l	IC	100 μmol/l	PDADMA-Bt 0.4 g/l 0.5-3.0 g/l	61%	$Q_{max}(\mu\text{mol/g})= 241.6$ $k_L(l/\mu\text{mol})= 5.28, R_L=0.0018$	$k_1=0.07-0.1, q_1(\mu\text{mol/g})=209.8-99.6$ $k_2(\text{g mol}^{-1}\text{min}^{-1})=530-3.29 \times 10^3$ $q_2(\mu\text{mol/g})=225.5-104.7,$ $h(\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1})=26.9-36.1$
ATB-2G (*Shen et al. 2009)	100 μmol/l	AS-GR	100 mol/l	IC	100 μmol/l	PDADMA-Bt 0.4 g/l 0.5-3.0 g/l	11%	$Q_{max}(\mu\text{mol/g})=185.6$ $k_L(l/\mu\text{mol})=0.547, R_L=0.018$	$k_1=0.07-0.1, q_1(\mu\text{mol/g})=209.8-99.6,$ $k_2(\text{g mol}^{-1}\text{min}^{-1})=530-3.2 \times 10^3,$ $q_2(\mu\text{mol/g})=225.5-104.7$ $h(\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1})=26.9-36.1$
IC (*Shen et al. 2009)	100 μmol/l	AS-GR	100 μmol/l	ATB-2G	100 μmol/l	PDADMA-Bt 0.4 g/l 0.5-3.0 g/l		$Q_{max}(\mu\text{mol/g})=174.1$ $k_L(l/\mu\text{mol})=0.874, R_L=0.00113$	$k_1=0.07-0.12, q_1(\mu\text{mol/g})=209.8-99.6$ $k_2(\text{g mol}^{-1}\text{min}^{-1})=530-3.29 \times 10^3,$ $q_2(\mu\text{mol/g})=225.5-104.7$ $h(\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1})=26.9-36.1$
DFS (*Kang et al. 2009)	40 mg/l	EY	40 mg/l	RV K-3R	40 mg/l	EPI-DMA /Bt 1.04 g/l 0.5-2 g/l	95%	$q_m=127.6, k_L=0.84, R_L=0.002-0.023$	$\frac{\text{DFS}+ \text{RV K-3R}+\text{EY}}{k_2(\times 10^5)}=59.2-308$ $q_2=134.9-60.4$ $h(\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1})=10.8-11.2$
EY (*Kang et al. 2009)	40 mg/l	DFS	40 mg/l	RV K-3R	40 mg/l	EPI-DMA /Bt 1.04 g/l 0.5-2 g/l	95%	$q_m=127.6, k_L=0.845, R_L=0.002-0.02$	$\frac{\text{DFS}+ \text{RV K-3R}+\text{EY}}{k_2(\times 10^5)}=59.2-308$ $q_2=134.9-60.4$ $h(\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1})= 10.8-11.2$
RV K-3R (*Kang et al. 2009)	40 mg/l	DFS	40 mg/l	EY	40 mg/l	EPI-DMA /Bt 1.04 g/l 0.5-2 g/l	95%	$q_m=127.6, k_L=0.845, R_L=0.002-0.02$	$\frac{\text{DFS}+ \text{RV K-3R}+\text{EY}}{k_2(\times 10^5)}=59.2-308$ $q_2=134.9-60.4$ $h(\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1})= 10.8-11.2$

Πίνακας 4.2.8 Κατάλογος χρωμάτων.

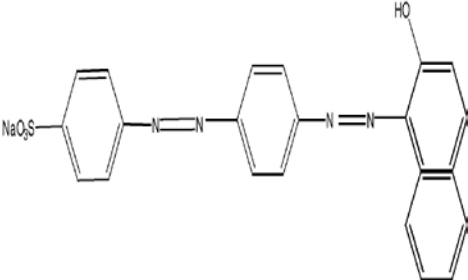
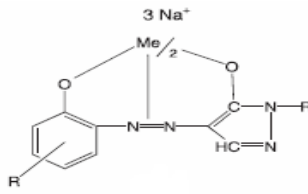
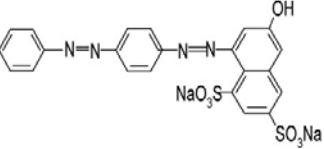
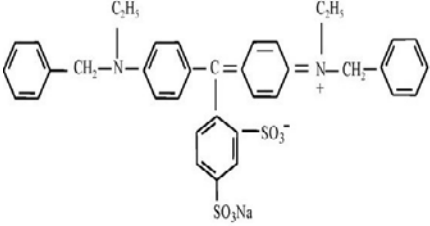
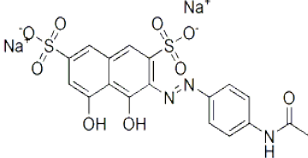
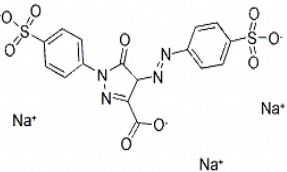
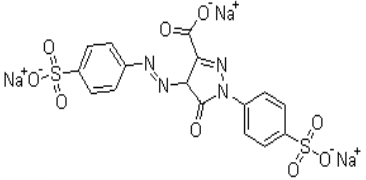
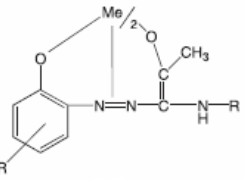
Χρώμα	Πλήρης ονομασία	Μοριακός τύπος	Κατηγορία	λ (nm)
AB9	Acid Blue 9		Ανιοντικό Όξινο	625
AB 10B	Amido Black 10B		Ανιοντικό Όξινο Δι-άζω	500
AB193	Acid Blue 193		Ανιοντικό Όξινο	609
AB294	Acid Blue 294		Ανιοντικό Όξινο (Ανθρακινόνη)	605.5
AB 349	Acid Blue 349		Ανιοντικό Όξινο Αζωχρώμα	585
ADB 2G	Acid Dark Blue 2G		Ανιοντικό Όξινο	636
AF+	Acriflavin		Κατιοντικό Βασικό (Fluorescent Yellow)	450

(συνέχεια)

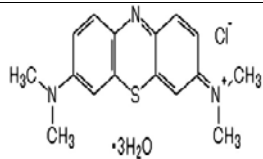
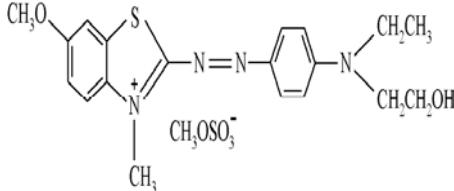
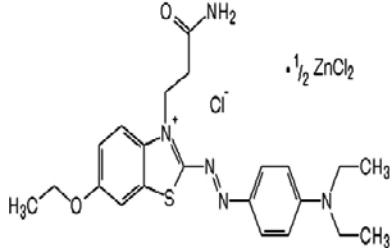
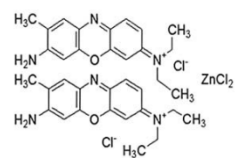
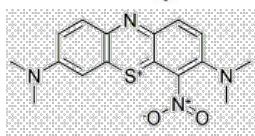
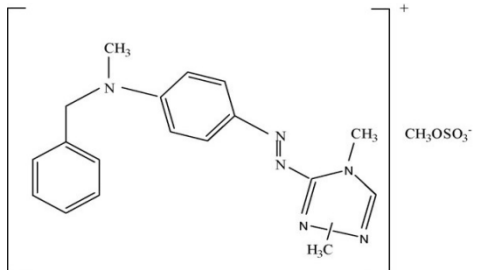
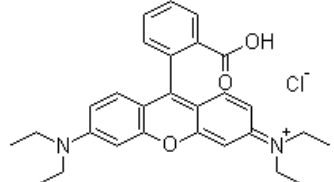
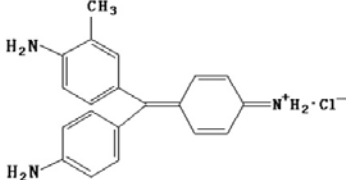
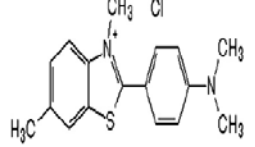
Πίνακας 4.2.8 (συνέχεια)

Χρώμα	Πλήρης ονομασία	Μοριακός τύπος	Κατηγορία	λ (nm)
AG 25	Acid Green 25		Ανιοντικό Όξινο	605
Aliz	Alizarin		Ανιοντικό	
AO10 ή OG	Acid Orange 10 ή Orange G		Ανιοντικό Όξινο Αζωχρώμα	475, 478
AO51	Acid Orange 51		Ανιοντικό Όξινο Αζωχρώμα	446
AR1	Amido Naphthol Red G		Ανιοντικό Όξινο	530
AR18	Acid Red 18		Ανιοντικό Όξινο	506
AR57	Acid Red 57		Ανιοντικό Όξινο Αζωχρώμα	512.5

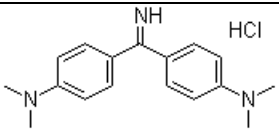
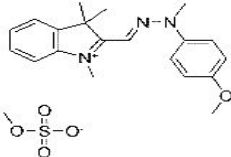
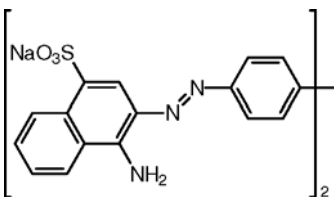
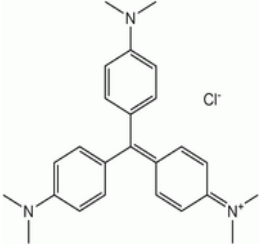
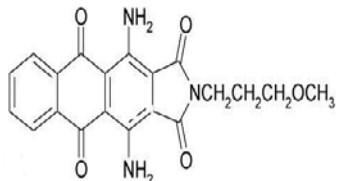
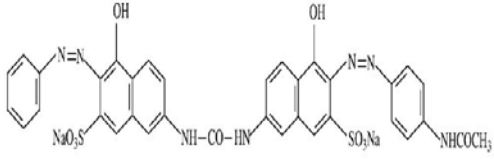
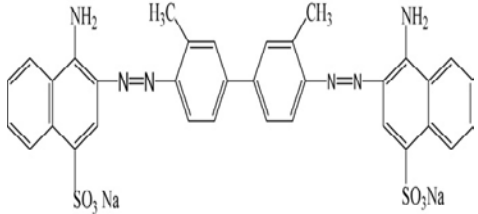
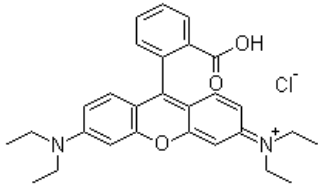
Πίνακας 4.2.8 (συνέχεια)

Χρώμα	Πλήρης ονομασία	Μοριακός τύπος	Κατηγορία	λ (nm)
AR151	Acid Red 151		Ανιοντικό Όξινο	549
AR423	Acid Red 423		Ανιοντικό Όξινο Αζωχρώμα	516
AS GR	Acid Scarlet GR		Ανιοντικό Όξινο	508
ATB-2G	Acid Turquoise Blue 2G		Ανιοντικό Όξινο	
AV7	Acid Violet 7		Ανιοντικό Όξινο Αζωχρώμα	
AY23	Acid Yellow 23		Ανιοντικό Όξινο Αζωχρώμα	425
AY 32	Acid Yellow 32		Ανιοντικό Όξινο Αζωχρώμα	
AY 194	Acid Yellow 194		Ανιοντικό Όξινο Αζωχρώμα	402

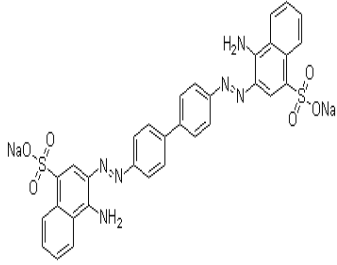
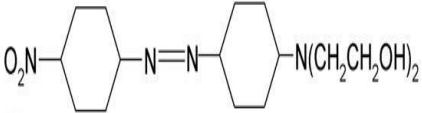
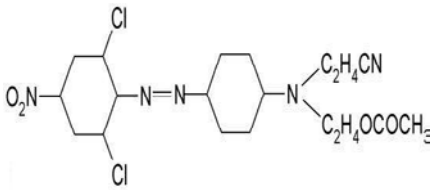
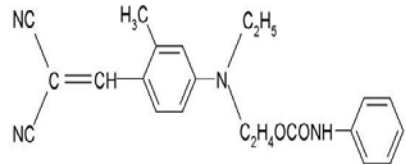

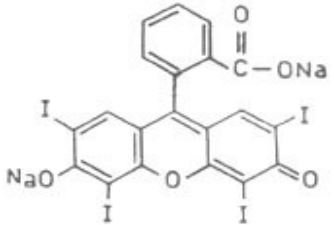
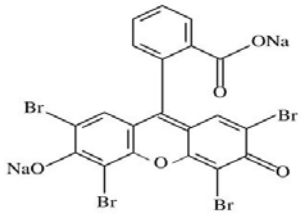
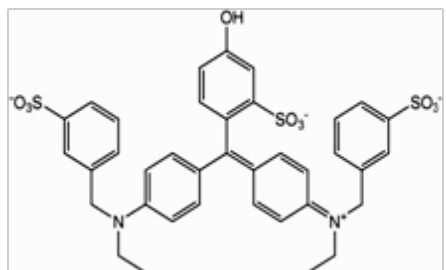
Πίνακας 4.2.8 (συνέχεια)

Χρώμα	Πλήρης ονομασία	Μοριακός τύπος	Κατηγορία	λ (nm)
BB9	Basic Blue 9		Κατιοντικό Βασικό	665
BB 41	C.I. Basic Blue 41		Κατιοντικό Βασικό Αζωχρώμα	608.5
BB66	Basic Blue 66		Κατιοντικό Βασικό	615
BCB	Brilliant Cresyl Blue		Κατιοντικό Βασικό	622
BG5	Basic Green 5		Κατιοντικό Βασικό	655
BR46	Basic Red 46 ή Astrazon Rot FBL		Κατιοντικό Βασικό	529
BV10	Basic Violet 10		Κατιοντικό Βασικό	555
BV14 ή FB	Basic Violet 14 ή Fuchsin Basic		Κατιοντικό Βασικό	555
BY1	Basic Yellow 1		Κατιοντικό Βασικό	412

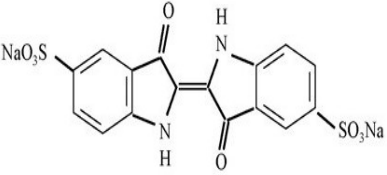
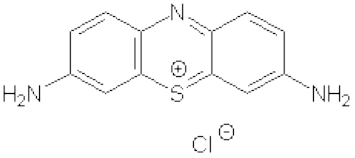
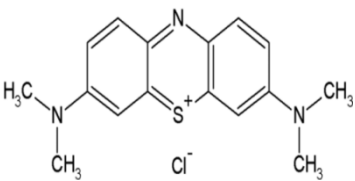
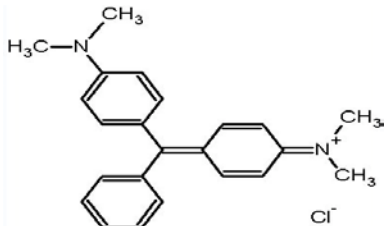
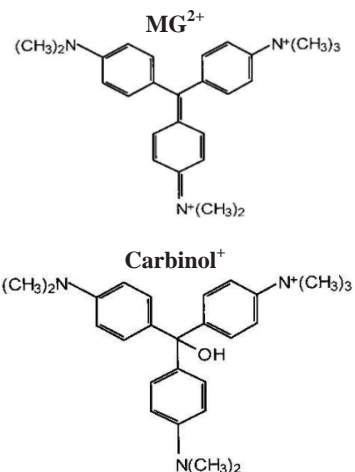
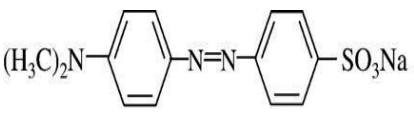
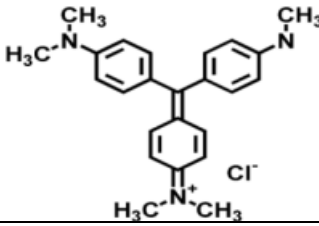
Πίνακας 4.2.8 (συνέχεια)

Χρώμα	Πλήρης ονομασία	Μοριακός τύπος	Κατηγορία	λ (nm)
BY2	Basic Yellow 2		Κατιοντικό Βασικό	
BY28	Basic Yellow 28 (Astrazon Goldgelb GL-E)		Κατιοντικό Βασικό	455-437
CR	Congo Red		Ανιοντικό Δι-άζω Απευθείας	496.5-500
CV⁺	Crystal Violet		Κατιοντικό Βασικό (Tri-arylmethane)	588-591
DB SBL	Disperse Blue SBL		Μη-ιοντικό Διασποράς	586
DFS	Direct Fast Scarlet		Ανιοντικό Απευθείας	
DR 2	Direct Red 2 ή Benzopurpurin 4B		Ανιοντικό Απευθείας Δι-άζω	500
DR 23	Direct Red 23		Ανιοντικό Απευθείας	

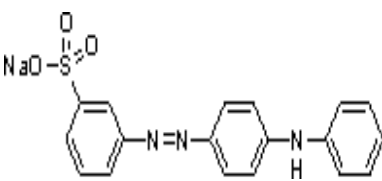
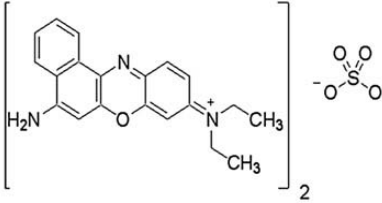
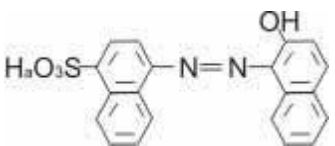
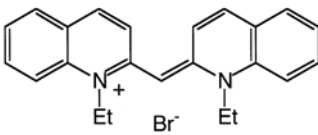
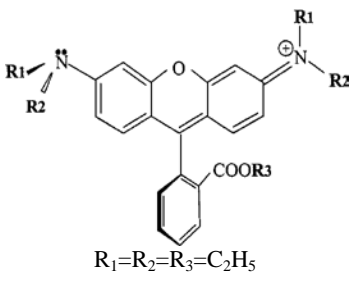
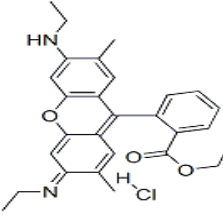
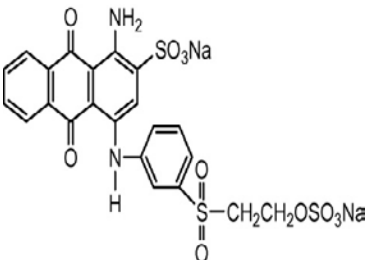
Πίνακας 4.2.8 (συνέχεια)

Χρώμα	Πλήρης ονομασία	Μοριακός τύπος	Κατηγορία	λ (nm)
DR 28	Direct Red 28		Ανιοντικό Απευθείας Δι-άζω	
DR S-R	Disperse Red S-R		Μη-ιοντικό Διασποράς	548
DYB S-2RFL	Disperse Yellow Brown S-2RFL		Μη-ιοντικό Διασποράς	450
DY SE 6GFL	Disperse Yellow		Μη-ιοντικό Διασποράς	445
DY SE 6GRL	Disperse Yellow SE-6GRL		Μη-ιοντικό Διασποράς	445
EB	Erythrosin-B ή Acid Red 51		Ανιοντικό Όξινο	526
ESB 4BL	Everdirect Supra Blue 4BL		Ανιοντικό Απευθείας	595
ESO 26CG	Everdirect Supra Orange 26 CG		Ανιοντικό Απευθείας	417
ESR BL	Everdirect Supra Rubine BL		Ανιοντικό Απευθείας	521
ESR BWS	Everdirect Supra Red BWS		Ανιοντικό Απευθείας	517
ESY PG	Everdirect Supra Yellow PG		Ανιοντικό Απευθείας	404
EY	Eosin Y		Ανιοντικό Όξινο	
FG	Fast Green ή Acid Red 87		Ανιοντικό Όξινο	624

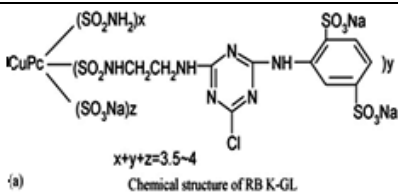
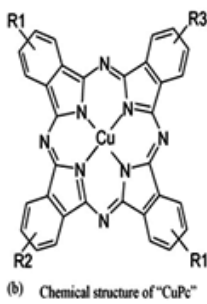
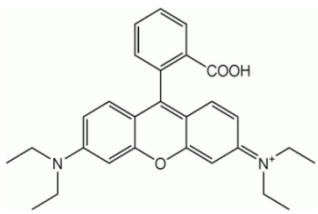
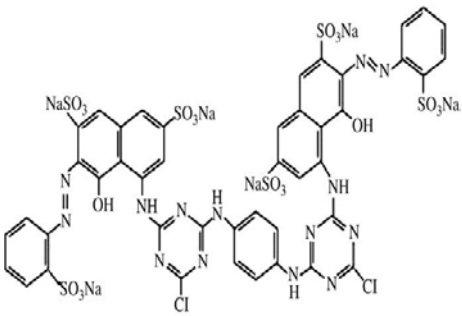
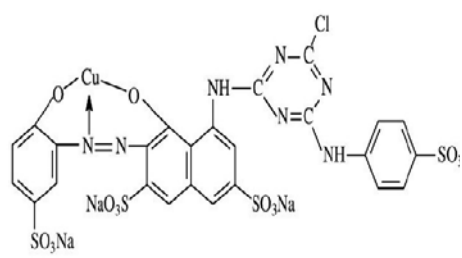
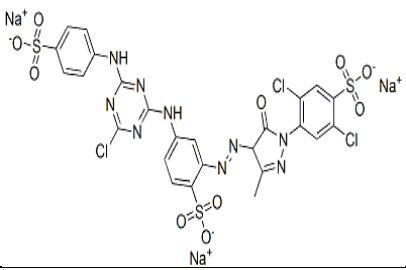
Πίνακας 4.2.8 (συνέχεια)

Χρώμα	Πλήρης ονομασία	Μοριακός τύπος	Κατηγορία	λ (nm)
GN	Green Nylomine		Ανιοντικό Όξινο Συνθετικό	604
IC	Indigo Carmine		Ανιοντικό Όξινο	
LV	Lauths Violet or Thionine		Κατιοντικό Βασικό	598
MB	Methylene Blue		Κατιοντικό Βασικό (thiazine)	610-698
MG	Malachite Green		Κατιοντικό Βασικό (Triphenyl methane)	617-619
MG²⁺, MGOH⁺	Methyl Green, Carbinol		Κατιοντικό Βασικό	248
MO	Methyl Orange		Ανιοντικό Όξινο Αζωχρώμα	508
MV	Methyl Violet		Κατιοντικό Βασικό	585

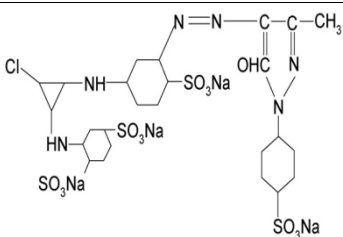
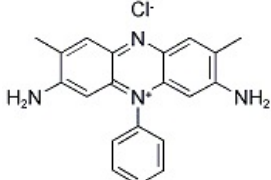
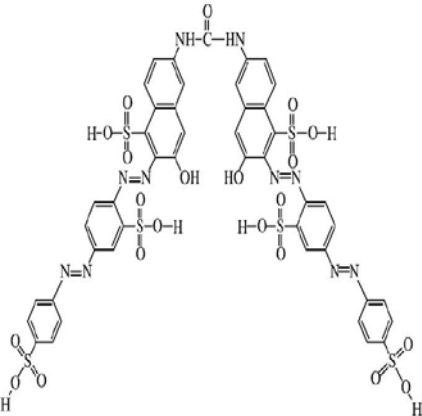
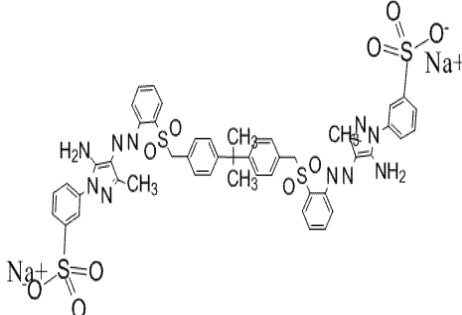
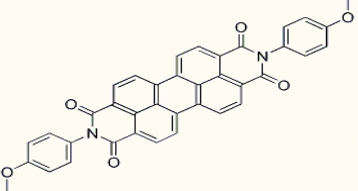
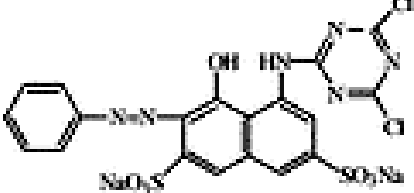
Πίνακας 4.2.8 (συνέχεια)

Χρώμα	Πλήρης ονομασία	Μοριακός τύπος	Κατηγορία	λ (nm)
MY	Metanil Yellow ή Acid Yellow 36		Ανιοντικό Όξινο	610
NB	Nile Blue		Κατιοντικό Βασικό	638
OII	Orange II		Ανιοντικό Όξινο	486
PIC	1,1'-diethyl-2,2'- cyanine bromide		Κατιοντικό Βασικό (Cyanine)	
R3B	Rhodamine 3B		Κατιοντικό Βασικό	559
R6G	Rhodamine 6G		Κατιοντικό Βασικό (high fluorescent)	508-552
RB	Red Bezanyl		Ανιοντικό Όξινο	512
RB19	Reactive Blue 19		Ανιοντικό Αντίδρασης Συνθετικό	592

Πίνακας 4.2.8 (συνέχεια)

Χρώμα	Πλήρης ονομασία	Μοριακός τύπος	Κατηγορία	λ (nm)
RB K-GL	Reactive Blue K-GL	 <p>(a) Chemical structure of RB K-GL $x+y+z=3,5-4$</p>	Ανιοντικό Αντίδρασης	597
		 <p>(b) Chemical structure of "CuPc"</p>		
Rh B	Rhodamine B		Κατιοντικό Βασικό (xanthene)	552-554
RJB K-GL	Reactive Jade Blue K-GL		Ανιοντικό Αντίδρασης	597
RR 120	Reactive Red 120	 <p>Reactive Red 120</p>	Ανιοντικό Αντίδρασης Αζωχρώμα	536-543
RRV K2-BP	Reactive Reddish Violet K2-BP		Ανιοντικό Αντίδρασης	550
RV K-3R	Reactive Violet K-3R		Ανιοντικό Αντίδρασης	552
RY2	Reactive Yellow 2		Ανιοντικό Αντίδρασης	404

Πίνακας 4.2.8 (συνέχεια)

Χρώμα	Πλήρης ονομασία	Μοριακός τύπος	Κατηγορία	λ (nm)
RY K-4G	Reactive Yellow K-4G		Ανιοντικό Αντίδρασης	420
Safr. ή BR2	Safranine ή Basic Red 2		Κατιοντικό Βασικό	505 520
SFBH	SELLA FAST Brown H		Ανιοντικό Όξινο Αζωχρώμα	
SR 3BL	Solophenyl Red 3BL ή C.I. Direct 80		Ανιοντικό Απευθείας Πολυ-άζω	
S.Y. 4GL	Supranol Yellow 4GL		Ανιοντικό Όξινο Συνθετικό	405-410
VS R	Vat Scarlet R		Μη-ιοντικό	546
X3B	Reactive brilliant red X3B		Ανιοντικό	

Ονοματολογία	
<i>a</i>	σταθερά ισοθέριου BET, (mmol g^{-1})
<i>a_E</i>	αρχικός ρυθμός ρόφησης στην εξ. Elovich, ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
<i>a_{ij}</i>	συντελεστής ανταγωνισμού προσρόφησης του συστατικού <i>i</i> , παρουσία του <i>j</i> , στην εξ. SRS
<i>A</i>	σταθερά δέσμευσης στην ισόθερμο Temkin, (l g^{-1})
<i>A_{H-J}</i>	σταθερά μοντέλου Harkins-Jura, [$(\text{mmol g}^{-1})^2$]
AABt	όξινα-ενεργοποιημένος μπεντονίτης
AAC	όξινα-ενεργοποιημένος φυλλόμορφος άργιλος
AAMt	όξινα-ενεργοποιημένος μοντμοριλλονίτης
AAm	Ακρυλαμίδιο
AAS	Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης
ABE	Ενεργοποιημένη προσροφητική γαία (activated bleaching earth)
AC	ενεργός άνθρακας
AMPS	2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid
<i>b</i>	σταθερά ισοθέριου BET
<i>b_T</i>	σταθερά ισοθέριου Temkin, (J mol^{-1})
<i>B_T</i>	σταθερά ισοθέριου Temkin
<i>B</i>	σταθερά μοντέλου Harkins-Jura
Bt	μπεντονίτης
BCa ²⁺	μπεντονίτης τροποποιημένος με CaCl ₂
Bt-C	πυρωμένος (calcined) μπεντονίτης
<i>C_o</i>	αρχική συγκέντρωση προσροφούμενης ουσίας σε μονοσυστατικό προσροφητικό σύστημα
<i>C_{o,i}</i>	αρχική συγκέντρωση συστατικού <i>i</i> σε πολυσυστατικό προσροφητικό σύστημα
<i>C_e</i>	συγκέντρωση ισορροπίας προσροφούμενης ουσίας σε μονοσυστατικό σύστημα
<i>C_{e,i}</i>	συγκέντρωση ισορροπίας συστατικού <i>i</i> σε πολυσυστατικό προσροφητικό σύστημα
<i>C_a*</i>	συνολική ποσότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας στερεού στην ισόθερμο BET
<i>C_i*</i>	συγκέντρωση ισορροπίας συστατικού <i>i</i> στην υγρή φάση, στο μοντέλο IAST
<i>C^o_{m,i}</i>	αρχική συγκέντρωση συστατικού <i>i</i> σε μίγμα, στο μοντέλο IAST
<i>C_r</i>	συγκέντρωση ισορροπίας προσροφούμενης ουσίας, στην ισόθερμο BET
<i>C_t</i>	συνολική ποσότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας στερεού τη χρονική στιγμή <i>t</i> , (mg g^{-1})
Ca-Bt	ασβεστούχος μπεντονίτης
CEC	ικανότητα κατιοντοανταλλαγής
CEC ¹	CEC σε meq/100 g
CEC ²	CEC σε mmol kg ⁻¹
CEC _{MB}	ικανότητα κατιοντοανταλλαγής (μέθοδος προσρόφησης του methylene blue)
CEC _{MB} ¹	CEC _{MB} σε meq/100 g
CEC _{MB} ²	CEC _{MB} σε mmol kg ⁻¹
CTS	κιτοζάνη (chitosan)
CTS/mMt	Mt τροποποιημένος με οκταδεκυλαμίνη και CTS
CTS-g-PAA/Mt	chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite
<i>d_p</i>	μέγεθος κόκκου
<i>d₀₀₁</i>	βασική απόσταση (basal spacing), (Å)
<i>D</i>	συντελεστής διάχυσης, ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
<i>D₁</i>	συντελεστής ρόφησης ταχέως σταδίου στην Εξ. DEE, (mol l^{-1})
<i>D₂</i>	συντελεστής ρόφησης βραδέως σταδίου στην Εξ. DEE, (mol l^{-1})
<i>D_i</i>	συντελεστής διάχυσης στο στερεό - μοντέλο U-T, ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
<i>D_T</i>	συντελεστής ρόφησης συνολικής διεργασίας, στην τροποποιημένη DEE, (mol l^{-1})
DAH	1,6-diamino hexane
DSC	μέθοδος διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential Scanning Colorimeter)
DTA	διαφορική θερμική ανάλυση (Differential thermal analysis)
E-L	ισόθερμος Extended Langmuir (στους Πίνακες 4.2.1, 4.2.3, 4.2.5)
EDS - EDX	Φασματοσκοπία διασπειρόμενης ενέργειας ακτινών-X (Energy dispersive spectroscopy)
EPI-DMA	polyepichlorohydrin-dimethylamine
ESI-MS	Φασματομετρία μάζας ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό
<i>F</i>	Ρυθμός ροής ρευστού σε σταθερές κλίνες, (cm^3/min)
F	ισόθερμος Freundlich (στους Πίνακες 4.2.1, 4.2.3, 4.2.5)
FE-SEM	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης εκπομπής πεδίου
FTIR	φασματοσκοπία υπέρυθρου-μετασχηματισμού Fourier
GIOCs	granular inorgano-organo pillared clays
<i>h</i>	αρχικός ρυθμός ρόφησης, στο μοντέλο ψ-δ-τ, $h=k_2q_e^2$, ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
H-Al-Mt	hydroxy-Al Mt
HA	χουμικό οξύ
HA-Am-PAA-Bt	humic acid-immobilized amine-modified polyacrylamide-bentonite
HA-PILC	humic acid immobilized pillared clay
Heat-Mt	μοντμοριλλονίτης τροποποιημένος με θέρμανση
HMM	Mt τροποποιημένος με HDTMA βρωμίδιο

(συνέχεια)

Ονοματολογία (συνέχεια)

ICP-AES	Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος
IR	φασματοσκοπία υπερόθρου (Infrared spectroscopy)
k	παράμετρος στο νόμο του ρυθμού της προσρόφησης, $[(\text{mol l}^{-1}) \text{s}^{-1}]$
k_0	ανεξάρτητη της θερμοκρασίας σταθερά ρυθμού ρόφησης $(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$
K_c	σταθερά ισορροπίας ρόφησης
k_{DEE}	συντελεστής μεταφοράς μάζας συνολικής διεργασίας, στην τροποποιημένη DEE
k_{LAR}	σταθερά ρυθμού στην εξίσωση ρυθμού προσρόφησης Langmuir, (s^{-1})
K_E	σταθερά ισορροπίας Elovich, (l mg^{-1})
K_{D1}	συντελεστής μεταφοράς μάζας ταχείος σταδίου, στην Εξ. DEE, (l mg^{-1})
K_{D2}	συντελεστής μεταφοράς μάζας βραδέος σταδίου, στην Εξ. DEE, (l mg^{-1})
K_{DT}	συντελεστής στην τροποποιημένη DEE, (l min^{-1})
k_L	σταθερά ισορροπίας στο μοντέλο Langmuir, (l mg^{-1})
$k_{L,i}$	σταθερά ισορροπίας Langmuir για το συστατικό i , σε πολυσυστατικό σύστημα, (l mg^{-1})
k_F	σταθερά ισοθέρμου Freundlich, $[(\text{mg/g})(\text{l/mg})^{1/n}]$
$k_{F,i}$	σταθερά ισοθέρμου Freundlich για το συστατικό i , σε πολυσυστατικό σύστημα
K_{LF}	σταθερά ρόφησης ισοθέρμου L-F, $(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$
k_T	σταθερά ισοθέρμου Toth, για την ενέργεια ρόφησης, $(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})$
K_1	σταθερά συνάφειας για το πρώτο στρώμα, στην ισόθερμο ρόφησης πολλαπλών στρωμάτων
K_2	σταθερά συνάφειας για επακόλουθο στρώμα, στην ισόθερμο πολλαπλών στρωμάτων
$K_{I(R-P)}$	παράμετρος στο μοντέλο R-P
$K_{2(R-P)}$	παράμετρος στο μοντέλο R-P
k_i	σταθερά στην ανταγωνιστική ισόθερμο Langmuir (extended Langmuir isotherm)
k_{int}	σταθερά ρυθμού ενδο-σωματιδιακής διάχυσης, $(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{0.5})$
k_1	σταθερά ρυθμού εξίσωσης ψ - π - τ , (min^{-1})
$k_{1(T-S)}$	σταθερά εξίσωσης ρυθμού δύο-σταδίων, (min^{-1})
k_2	σταθερά ρυθμού εξίσωσης ψ - δ - τ , $(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$
$k_{2(T-S)}$	σταθερά εξίσωσης ρυθμού δύο-σταδίων, (min^{-1})
k_{MT}	παράμετρος μοντέλου κινητικής μεταφοράς μάζας, (min^{-1})
L	ισόθερμος Langmuir (στους Πίνακες 4.2.1, 4.2.3, 4.2.5)
LDH	layered double hydroxide
m	μάζα του προσροφητικού μέσου, (g)
m_T	εμπειρική σταθερά στην ισόθερμο Toth
MCBt	μπεντονίτης τροποποιημένος με magnesium-oxide
MCMts	δείγματα Mt κορεσμένα με ανόργανα κατιόντα
MMBt	μπεντονίτης τροποποιημένος με manganese oxide $\text{Mn}(\text{OH})_2$
Mt	μοντμοριλλονίτης
MW-Bt	μπεντονίτης τροποποιημένος με μικροκύματα
n	σταθερά ισόθερμου Freundlich
n_i	συντελεστής στην τροποποιημένη ισόθερμο Langmuir
n_{LF}	παράμετρος στην ισόθερμο Langmuir-Freundlich
NBt	φυσικός μπεντονίτης
Na-Bt	νατριούχος μπεντονίτης
Na-Mt	νατριούχος μοντμοριλλονίτης
NC	φυσικός φυλλόμορφος άργιλος
N,O-CMC-Mt	N,O-carboxymethyl- chitosan/montmorillonite
OM	οπτική μικροσκοπία
ψ - π - τ	μοντέλο κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης
ψ - δ - τ	μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης
p	Redlich-Peterson exponent, $(0 < p < 1)$
PDADMA	Polydiallyldimethylammonium (κατιοντικό πολυμερές)
Pill-Mt	Υποστηλωμένος (pillared) μοντμοριλλονίτης
PILC	υποστηλωμένος άργιλος (pillared clay)
PIOCs	ανοργανο-οργανο υποστηλωμένος άργιλος
PMMA	poly(methyl methacrylate)
PTMOS	phenyltrimethoxysilane
q_1	μέγιστη χωρητικότητα για την προσρόφηση ψ - π - τ , (mg g^{-1})
q_2	μέγιστη χωρητικότητα για την προσρόφηση ψ - δ - τ , (mg g^{-1})
q_e	φόρτωση προσρόφησης στην ισορροπία, (mg g^{-1})
$q_{e,i}$	φόρτωση προσρόφησης ισορροπίας για συστατικό i , σε σύστημα δύο συστατικών, (mg g^{-1})
q_i^*	φόρτωση προσρόφησης ισορροπίας για το συστατικό i , στο μοντέλο IAST
q_m	μονοστρωματική φόρτωση προσρόφησης για το μοντέλο Langmuir, (mg g^{-1})
$q_{m(D-R)}$	μονοστρωματική φόρτωση προσρόφησης - μοντέλο D-R, (mg g^{-1})
$q_{max(E)}$	μέγιστη μονοστρωματική φόρτωση προσρόφησης - ισόθερμος Elovich, (mg g^{-1})
$q_{m(LF)}$	μέγιστη φόρτωση προσρόφησης - ισόθερμος Langmuir-Freundlich, (mg g^{-1})
q_{max}	σταθερά στην ανταγωνιστική ισόθερμο Langmuir, (mg g^{-1})
$Q_{max,i}$	σταθερά στη διευρυμένη έκφραση της ισόθερμου Langmuir, (mg g^{-1})
q_t	φόρτωση προσρόφησης σε χρόνο t , (mg g^{-1})

Ονοματολογία (συνέχεια)

$q_{T,(IAST)}$	συνολικά προσροφημένη ποσότητα όλων των συστατικών, στο μοντέλο IAST
$QACs$	quaternary ammonium compounds
R	Σταθερά αερίων, (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
R_L	αδιάστατος παράγοντας διαχωρισμού στην ισόθερμο Langmuir: $RL=1/(1+KLC_0)$
R^2	συντελεστής συσχέτισης
r_{T_0}	αρχικός ρυθμός της συνολικής διεργασίας στην τροποποιημένη DEE, (mol min ⁻¹ g ⁻¹)
RBt	ακατέργαστος μπεντονίτης
RC	ακατέργαστος άργιλος
RCM	Reduced charge Li-Mt
S_{BET}	ειδική επιφάνεια (μέθοδος BET), (m ² g ⁻¹)
S_{MB}	ειδική επιφάνεια (μέθοδος προσρόφησης methylene blue), (m ² g ⁻¹)
SAC	spent activated clay
SBE	spent bleaching earth
SEM	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης
T	απόλυτη θερμοκρασία, (K)
t	χρόνος, (min)
$t_{1/2}$	half-life of the cation exchange process, (s)
t_{eq}	χρόνος ισορροπίας
TAC	θερμικά ενεργοποιημένος άργιλος
TEM	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης
$TGA (TG)$	Thermogravimetric analysis
TMM	Mt τροποποιημένος με TMA χλωρίδιο
$TSBE$	treated spent bleaching earth
TSM	Na-fluor-tetrasilicic mica
V	όγκος διαλύματος, (l)
VBE	virgin bleaching earth
W	ποσότητα μπεντονίτη
$WXRD$	Περίθλαση ακτίνων-X ευρείας γωνίας (Wide-angle X-ray diffraction)
x_i, y_i, z_i	σταθερές στην ανταγωνιστική ισόθερμο Freundlich
XRD	Περίθλαση ακτίνων-X
XRF	Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X
$z_i(IAST)$	μοριακό κλάσμα συστατικού i για τη φάση προσρόφησης, στο μοντέλο IAST
<i>Ελληνικοί χαρακτήρες</i>	
Α.σ.	ασυνεχές σύστημα (batch system)
β	σταθερά D-R, σχετιζόμενη με την ενέργεια ρόφησης, (mol ² /kJ ²)
β_E	παράμετρος κινητικής Elovich
ε	δυναμικό Polanyi στην ισόθερμο D-R, $\varepsilon = RT \ln(1 + I/C_e)$
θ	θερμοκρασία, (°C)
Σ.κ.	σταθερές κλίνες (fixed beds)
τ	παράμετρος κινητικής στο μοντέλο μεταφοράς μάζας, (min)
<i>Τασιενεργά</i>	
CTAB	cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTMAB)
OTAB	octyltrimethylammonium bromide
DTAB	dodecyltrimethylammonium bromide
STAB	stearyltrimethylammonium bromide
HDTMA	hexadecyltrimethylammonium
DTMA	dodecyltrimethylammonium
BTMA	benzyltrimethylammonium
CDBA	cetyldimethylbenzylammonium
CP	cetylpyridinium
TDMA	tetradecyltrimethylammonium
BDHDMMA	benzyl dimethylhexadecylammonium
TMA	tetramethylammonium
DBS	dodecylbenzenesulfonate
SDBS	sodium dodecylbenzenesulphonate
<i>Παράμετροι θερμοδυναμικής</i>	
ΔG°	μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, (kJ mol ⁻¹)
ΔH°	πρότυπη ενθαλπία ρόφησης, (kJ mol ⁻¹)
ΔH_{ads}	Ισοστερική θερμότητα προσρόφησης, (kJ mol ⁻¹)
ΔS°	εντροπία προσρόφησης, (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
$\Delta G^\#, \Delta H^\#, \Delta S^\#$	παράμετροι ενεργοποίησης για διεργασία κατιοντοανταλλαγής
E	μέση ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης στην ισόθερμο D-R, $E = 1/\sqrt{2\beta}$, (kJ mol ⁻¹)
E_a	ενέργεια ενεργοποίησης, (kJ mol ⁻¹)
E_D	ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας διάχυσης

Βιβλιογραφικές αναφορές

- Al-Bastaki, N., Banat, F., Combining ultrafiltration and adsorption on bentonite in a one-step process for the treatment of colored waters, *Resources, Conservation and Recycling*, 41 (2004) 103–113.
- 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.
- Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S., Adsorption characteristics of humic acid-immobilized amine modified polyacrylamide/bentonite composite for cationic dyes in aqueous solutions, *Journal of Environmental Sciences*, 21 (2009) 884–891.
- Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S., Radhakrishnan, P.G., Synthesis and characterization of humic acid immobilized-polymer/bentonite composites and their ability to adsorb basic dyes from aqueous solutions, *Applied Clay Science*, 43 (2009) 336–342.
- Arvanitoyannis, I., Eleftheriadis, I., Kavlentis, E., Treatment of dye-containing effluents with different bentonites, *Chemosphere*, 16 (1987) 2523–2529.
- Arvanitoyannis, I., Eleftheriadis, I., Tsatsaroni, E., Influence of pH on adsorption of dye-containing effluents with different bentonites, *Chemosphere*, 18 (1989) 1707–1711.
- Bae, J.-H., Song, D.-I., Jeon, Y.-W., Adsorption of Anionic Dye and Surfactant from Water onto Organomontmorillonite, *Separation Science and Technology*, 35(3) (2000) 353–365.
- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Anbar, S., Al-Refaie, S., Microwave- and acid-treated bentonite as adsorbents of methylene blue from a simulated dye wastewater, *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, (2007) 66: 53–58.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., Adsorption of acid dye onto organobentonite, *Journal of Hazardous Materials*, B128 (2006) 138–144.
- Benguella, B., Yacouta-Nour, A., Adsorption of Bezanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite, *Desalination*, 235 (2009) 276–292.
- Bilgiç, C., Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281 (2005) 33–38.
- Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., Derriche, Z., Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays, *Journal of Hazardous Materials*, B119 (2005) 117–124.
- Bouberka, Z., Khenifi, A., Ait Mahamed, H., Haddou, B., Belkaid, N., Bettahar, N., Derriche, Z., Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 378–385.
- Bouberka, Z., Khenifi, A., Benderdouche, N., Derriche, Z., Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, B133 (2006) 154–161.
- Bouberka, 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.
- Bujdák, J., Komadel, P., Interaction of Methylene Blue with Reduced Charge Montmorillonite, *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 9065–9068.
- Bulut, E., Özacar, M., Şengil, İ.A., Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008a) 613–622.
- Bulut, E., Özacar, M., Şengil, İ.A., Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (2008b) 234.
- Ceyhan, Ö., Baybaş, D., Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite, *Turkish Journal of Chemistry*, 25 (2001) 193–200.
- Cheknane, B., Bouras, O., Baudua, M., Basly, J.-P., Cherguielaine, A., Granular inorgano-organo pillared clays (GIOC): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 528–534.
- Chen, G., Pan, J., Han, B., Yan, H., Adsorption of Methylene Blue on Montmorillonite, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 20(4) (1999) 1179–1187.
- Chen, Q., Kerk, W.T., Soutar, A.M., Zeng, X.T., Application of dye intercalated bentonite for developing latent fingerprints, *Applied Clay Science*, 44 (2009) 156–160.
- Czímerová, A., Jankovič, L., Bujdák, J., Effect of the exchangeable cations on the spectral properties of methylene blue in clay dispersions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274 (2004) 126–132.
- Damardji, B., Khalaf, H., Duclaux, L., David, B., Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterisation, and adsorption of a textile azo dye, *Applied Clay Science*, 44 (2009) 201–205.
- Du, W., Sun, Q., Lv, X., Xu, Y., Enhanced activity of iron oxide dispersed on bentonite for the catalytic degradation of organic dye under visible light, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1854–1858.
- El Mouzdahir, Y., Elmchaouri, A., Mahboub, R., Gil, A., Korili, S.A., Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay mineral, *Desalination*, 250 (2010) 335–338.
- Epstein, M., Yariv, S., Visible-spectroscopy study of the adsorption of alizarinate by Al-montmorillonite in aqueous suspensions and in solid state, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263 (2003) 377–385.
- Eren, E., Removal of basic dye by modified Unye bentonite, Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009a) 1355–1363.

- Eren, E., Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009b) 88–93.
- 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.
- Eren, E., Afsin, B., Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 830–835.
- Espantaleón, A.G., Nieto, J.A., Fernández, M., Marsal, A., Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters, *Applied Clay Science*, 24 (2003) 105–110.
- Gemeay, A.H., Adsorption Characteristics and the Kinetics of the Cation Exchange of Rhodamine-6G with Na⁺ Montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 251 (2002) 235–241.
- 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.
- 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.
- Grauer, Z., Avnir, D., Yariv, S., Adsorption characteristics of rhodamine 6G on montmorillonite and laponite, elucidated from electronic absorption and emission spectra, *Canadian Journal of Chemistry*, 62 (1984) 1889–1894.
- Grauer, Z., Malter, A. B., Yariv, S., Avnir, D., Sorption of Rhodamine B by Montmorillonite and Laponite, *Colloids and Surfaces*, 25 (1987) 41–65.
- Gürses, A., Dođar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., Karaca, S., The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials*, B131 (2006) 217–228.
- Hajjaji, M., El Arfaoui, H., Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco, *Applied Clay Science* 46 (2009) 418–421.
- Hang, P.T., Brindley, G.W., Methylene Blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay-Organic studies XVIII), *Clays and Clay Minerals*, 18 (1970) 203–212.
- Helmy, A.K., Ferreira, E.A., de Bussetti, S.G., Surface Area Evaluation of Montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 210, 167–171 (1999).
- Hepler, L.G., Yariv, S., Dobrogowska, C., Calorimetric investigation of adsorption of an aqueous metachromic dye (Crystal Violet) on montmorillonite, *Thermochimica Acta*, 121 (1987) 373–379.
- Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F., Ho, Y.-S., Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 630–633.
- Hu, Q.H., Qiao, S.Z., Haghseresht, F., Wilson, M.A., Lu, G.Q., Adsorption Study for Removal of Basic Red Dye Using Bentonite, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 733–738.
- Hu, Q., Xu, Z., Qiao, S., Haghseresht, F., Wilson, M., Lu, G.Q., A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 308 (2007) 191–199.
- İyim, T.B., Güçlü, G., Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay, *Desalination* 249 (2009) 1377–1379.
- Jiang, Y.-X., Xu, H.-J., Liang, D.-W., Tong, Z.-F., Adsorption of Basic Violet 14 from aqueous solution on bentonite, *C. R. Chimie* 11 (2008) 125–129.
- 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.
- Kahr, G., Madsen, F.T., Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption, *Applied Clay Science*, 9 (1995) 327–336.
- Kang, Q., Zhou, W., Li, Q., Gao, B., Fan, J., Shen, D., Adsorption of anionic dyes on poly(epichlorohydrin dimethylamine) modified bentonite in single and mixed dye solutions, *Applied Clay Science*, 45 (2009) 280–287.
- Khenifi, A., Bouberka, Z., Sekrane, F., Kameche, M., Derriche, Z., Adsorption study of an industrial dye by an organic clay, *Adsorption* (2007) 13: 149–158.
- Kittinaovarat, S., Kansomwan, P., Jiratumnukul, N., Chitosan/modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120, *Applied Clay Science*, 48 (2010) 87–91.
- 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.
- Kundakci, S., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E., Swelling and dye sorption studies of acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels, *Reactive & Functional Polymers*, 68 (2008) 458–473.
- 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.
- Li, Q., Yue, Q.-Y., Su, Y., Gao, B.-Y., Li, J., Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 1170–1178.
- Li, Q., Yue, Q.-Y., Sun, H.-J., Su, Y., Gao, B.-Y., A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for the adsorption of non-ionic or anionic dyes onto cationic-polymer/bentonite, *Journal of Environmental Management*, 91(7) (2010a) 1601–1611.
- Li, Q., Yue, Q.-Y., Su, Y., Gao, B.-Y., Sun, H.-J., Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite, *Chemical Engineering Journal*, 158(3) (2010b) 489–497.

- Lian, L., Guo, L., Guo, C., Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009a) 126–131.
- Lian, L., Guo, L., Wang, A., Use of CaCl₂ modified bentonite for removal of Congo red dye from aqueous solutions, *Desalination*, 249 (2009b) 797–801.
- Lin, R.-Y., Chen, B.-S., Chen, G.-L., Wu, J.-Y., Chiu, H.-C., Suen, S.-Y., Preparation of porous PMMA/Na⁺-montmorillonite cation-exchange membranes for cationic dye adsorption, *Journal of Membrane Science*, 326 (2009) 117–129.
- Lin, S.-H., Juang, R.-S., Wang, Y.-H., Adsorption of acid dye from water onto pristine and acid-activated clays in fixed beds, *Journal of Hazardous Materials B113* (2004) 195–200.
- López Arbeloa, F., Chaudhuri, R., Arbeloa López, T., López Arbeloa, I., Aggregation of Rhodamine 3B Adsorbed in Wyoming Montmorillonite Aqueous Suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science* 246 (2002) 281–287.
- Ma, Y.-L., Xu, Z.-R., Guo, T., You, P., Adsorption of methylene blue on Cu(II)-exchanged montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 283–288.
- Mana, M., Ouali, M.-S., de Menorval, L.C., Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth, *Journal of Colloid and Interface Science*, 307 (2007) 9–16.
- Margulies, L., Rozen, H., Adsorption Of Methyl Green on montmorillonite, *Journal of Molecular Structure*, 141 (1986) 219–226.
- Miyamoto, N., Kawai, R., Kuroda, K., Ogawa, M., Adsorption and aggregation of a cationic cyanine dye on layered clay minerals, *Applied Clay Science*, 16 (2000) 161–170.
- Monvisade, P., Siriphannon, P., Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption, *Applied Clay Science*, 42 (2009) 427–431.
- Nogueira, F.G.E., Lopes, J.H., Silva, A.C., Gonçalves, M., Anastácio, A.S., Sapag, K., Oliveira, L.C.A., Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via an ESI-MS study, *Applied Clay Science*, 43 (2009) 190–195.
- Ogawa, M., Kawai, R., Kuroda, K., Adsorption and Aggregation of a Cationic Cyanine Dye on Smectites, *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 16218–16221.
- Özacar, M., Şengil, İ.A., A two stage batch adsorber design for methylene blue removal to minimize contact time, *Journal of Environmental Management*, 80 (2006) 372–379.
- 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.
- Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (2004) 44–54.
- Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266 (2005) 73–81.
- Özcan, A.S., Özcan, A., Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276 (2004) 39–46.
- Qiao, S., Hu, Q., Haghseresh, F., Hu, X., (Max) Lu, G.Q., An investigation on the adsorption of acid dyes on bentonite based composite adsorbent, *Separation and Purification Technology*, 67 (2009) 218–225.
- Roulia, M., Vassiliadis, A.A., Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291 (2005) 37–44.
- Roulia, M., Vassiliadis, A.A., Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 116 (2008) 732–740.
- Rytwo, G., Gonen, Y., Very fast sorbent for organic dyes and pollutants, *Colloid and Polymer Science*, 284 (2006) 817–820.
- Rytwo, G., Huterer-Harari, R., Dultz, S., Gonen, Y., Adsorption of Fast Green and Erythrosin-B to montmorillonite modified with Crystal Violet, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84 (2006) 225–231.
- Rytwo, G., Nir, S., Crespin, M., Margulies, L., Adsorption and Interactions of Methyl Green with Montmorillonite and Sepiolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 222 (2000) 12–19.
- Selvam, P.P., Preethi, S., Basakaralingam, P., Thinakaran, N., Sivasamy, A., Sivanesan, S., Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, 155 (2008) 39–44.
- Shen, D., Fan, J., Zhou, W., Gao, B., Yue, Q., Kang, Q., Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 99–107.
- Shiau, C.-Y., Pan, C.-C., Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Various Adsorbents, *Separation Science and Technology*, 39(8) (2005) 1733–1750.
- Tabak, A., Baltas, N., Afsin, B., Emirik, M., Caglar, B., Eren, E., Adsorption of Reactive Red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(9) (2010) 1199–1207.
- Tahir, S.S., Rauf, N., Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*, 63 (2006) 1842–1848.
- Teng, M.-Y., Lin, S.-H., Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds, *Desalination*, 194 (2006a) 156–165.
- Teng, M.-Y., Lin, S.-H., Removal of methyl orange dye from water onto raw and acidactivated montmorillonite in fixed beds, *Desalination*, 201 (2006b) 71–81.
- Tsai, W.T., Chang, C.Y., Ing, C.H., Chang, C.F., Adsorption of acid dyes from aqueous solution on activated bleaching earth, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275 (2004) 72–78.

- Turabik, M., Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method, *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008) 52–64.
- Vimonses, V., Jin, B., Chow, C.W.K., Insight into removal kinetic and mechanisms of anionic dye by calcined clay materials and lime, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010) 420–427.
- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials, *Chemical Engineering Journal*, 148 (2009a) 354–364.
- Vimonses, V., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide, *Journal of Hazardous Materials*, 171 (2009b) 941–947.
- Vinod, V.P., Anirudhan, T.S., Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay, *Water, Air, & Soil Pollution*, 150 (2003) 193–217.
- Wang, C.-C., Juang, L.-C., Hsu, T.-C., Lee, C.-K., Lee J.-F., Huang, F.-C., Adsorption of basic dyes onto montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273 (2004a) 80–86.
- Wang, C.-C., Juang, L.-C., Lee, C.-K., Hsu, T.-C., Lee, J.-F., Chao, H.-P., Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004b) 27–35.
- Wang, L., Wang, A., Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (2007) 979–985.
- Wang, L., Wang, A., Adsorption behaviors of Congo red on the N,O-carboxymethyl-chitosan/montmorillonite nanocomposite, *Chemical Engineering Journal*, 143 (2008a) 43–50.
- Wang, L., Wang, A., Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2008b) 173–180.
- Wang, L., Zhang, J., Wang, A., Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 322 (2008) 47–53.
- Wei, J., Zhu, R., Zhu, J., Ge, F., Yuan, P., He, H., Ming, C., Simultaneous sorption of crystal violet and 2-naphthol to bentonite with different CECs, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 195–199.
- Weng, C.-H., Pan, Y.-F., Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay, *Journal of Hazardous Materials*, 144 (2007) 355–362.
- Wibulswas, R., Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite, *Separation and Purification Technology*, 39 (2004) 3–12.
- Yariv, S., Müller-Vonmoos, M., Kahr, G., Rub, A., Thermal analytic study of the adsorption of Crystal Violet by montmorillonite, *Thermochimica Acta*, 148 (1989) 457–466.
- Yermiyahu, Z., Lapidés, I., Yariv, S., Thermo-XRD analysis of the adsorption of Congo-Red by montmorillonite saturated with different cations, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69 (2002) 317–332.
- Yue, Q.-Y., Li, Q., Gao, B.-Y., Wang, Y., Kinetics of adsorption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite, *Separation and Purification Technology*, 54 (2007a) 279–290.
- Yue, Q.-Y., Li, Q., Gao, B.-Y., Yuan, A.-J., Wang, Y., Formation and characteristics of cationic-polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes, *Applied Clay Science*, 35 (2007b) 268–275.
- Zhu, L., Ma, J., Simultaneous removal of acid dye and cationic surfactant from water by bentonite in one-step process, *Chemical Engineering Journal*, 139 (2008) 503–509.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Υλικά και όργανα

5.1.1 Υλικά

- Μπεντονίτης (S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.).
 - Υγρασία: max. 12%
 - Ικανότητα απορρόφησης νερού (plate test 4h): min. 750%
 - Περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη: min. 85%
 - Κοκκομετρική ανάλυση:
 - 100 mesh 90%
 - 200 mesh 10%
 - Χημική σύσταση:

Συστατικά	κ.β.%
SiO ₂	59,37%
Al ₂ O ₃	15,90%
TiO ₂	00,80%
Fe ₂ O ₃	05,27%
MgO	04,35%
CaO	04,04%
Na ₂ O	01,53%
K ₂ O	01,25%
LOI	07,65%

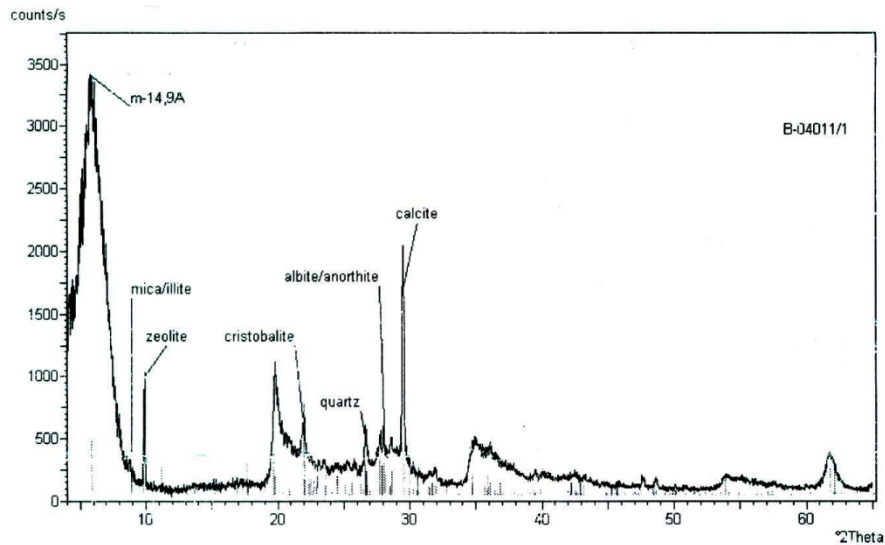
- Περίθλαση ακτίνων-X

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του ακατέργαστου μπεντονίτη (Πηγή: S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.). Ο ακατέργαστος μπεντονίτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή έχει τιμή ενδοστρωματικής απόστασης 5,3 Å (14,9 Å – 9,6 Å). Η τιμή της ενδοστρωματικής απόστασης προκύπτει από την αφαίρεση της τιμής 9,6 Å, η οποία αντιστοιχεί στο πάχος ενός μεμονωμένου αργιλοπυριτικού φύλλου, από την τιμή του d_{001} . Η διεύθυνση [001] (Σχήμα 5.2) είναι η διεύθυνση ανάπτυξης των φυλλόμορφων στρωμάτων. Στο μοντμοριλλονίτη η απόσταση d_{001} είναι το άθροισμα του πάχους του φύλλου και του ύψους του ενδοστρωματικού χώρου.

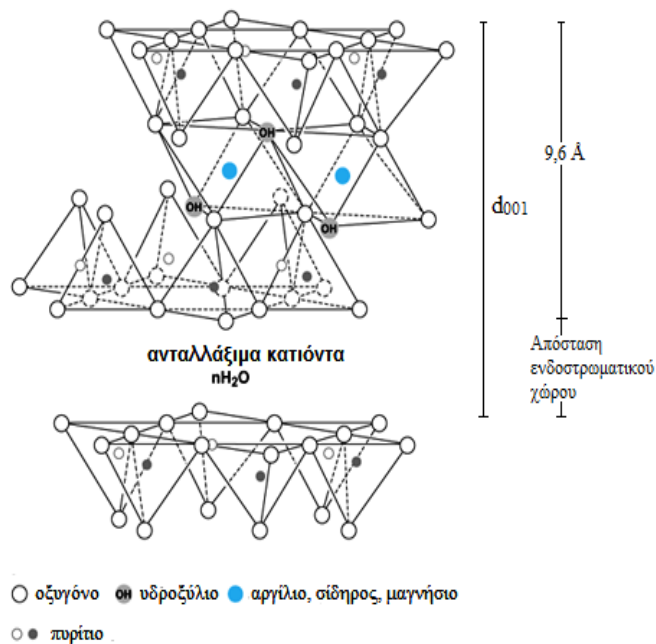
- Χουμικό οξύ, (HA): [Fluka] commercial technical grade, CAS Number: 1415-93-6. Περιεκτικότητα: Άνθρακας: 49,14%,
Υδρογόνο: 4,74%,
Αζωτο: 0,62%,
Τέφρα (ash): ~20%.

Πρότυπο διάλυμα HA συγκέντρωσης 1 g l⁻¹ παρασκευάστηκε διαλύοντας 1 g HA σε 62,5 ml διαλύματος NaOH (0,1 M) και συμπληρώνοντας με απιονισμένο νερό μέχρι όγκου 1 l. Ανάδευση του διαλύματος για 1 h και αποθήκευση.

- Θεϊκό οξύ, H₂SO₄: [Fluka] reagent grade, καθαρότητας 95–97%.
- Υδροχλωρικό οξύ, HCl: [Merck] (analytical grade reagent).
- Καυστικό νάτριο, NaOH: [Merck] (analytical grade reagent).
- Χλωριούχο νάτριο, NaCl: [Merck]
- Βρωμιούχο κάλιο, KBr [Merck]
- Κυανούν του μεθυλενίου, C₁₆H₁₈CIN₃S xH₂O, Methylene Blue, MB, [Alfa-Aesar], Pract. No. 16897, Μοριακό βάρος (anhy) 319,86.
- Πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου, C₁₄H₁₄N₃NaO₃S, Methyl Orange, MO, [Merck], C.I. 13025, Μοριακό βάρος 327,34.
- Νιτρικό νάτριο, NaNO₃: [Sigma-Aldrich] (minimum 99,0%).



Σχήμα 5.1 Διάγραμμα περίθλασης ακτινών-Χ του ακατέργαστου μπεντονίτη.



Σχήμα 5.2 Κρυσταλλική δομή μοντμοριλλονίτη.

5.1.2 Όργανα

- Αναλυτικός ζυγός KERN, ABS220-4
- Μικροπιπέτες Eppendorf
- Φούρνος Memmert
- Λουτρό ύδατος εφοδιασμένο με συσκευή ελέγχου - ρύθμισης της θερμοκρασίας και οριζόντια διάταξη ανακίνησης (GRANT GLS 400).
- Συσκευή φυγοκέντρισης (Eppendorf Centrifuge 5702).
- pH-μετρο Model Inolab (WTW) με ηλεκτρόδιο Sen Tix 61.
- Φασματοφωτόμετρο (HACH DR 2000).
- Συσκευή μέτρησης συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) Shimadzu TOC-VCPH εξοπλισμένη με OCT-1 autosampler. Οι μετρήσεις του TOC έγιναν στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του «Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ».

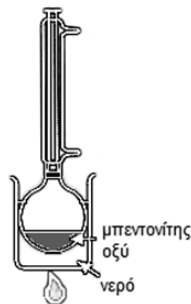
Για τη μέτρηση του συνολικού οργανικού άνθρακα πραγματοποιείται προσδιορισμός του συνολικού άνθρακα καθώς και του ανόργανου άνθρακα. Ο οργανικός άνθρακας προκύπτει από την αφαίρεση των δύο προηγούμενων. Για τον προσδιορισμό του συνολικού άνθρακα, τα δείγματα καίγονται παρουσία οξυγόνου, ώστε τόσο ο οργανικός όσο και ο ανόργανος άνθρακας να μετατραπούν σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Για τον προσδιορισμό του ανόργανου άνθρακα, τα δείγματα οξινίζονται σε θερμαινόμενο δοχείο αντίδρασης, προκειμένου να μετατραπεί ο ανόργανος άνθρακας σε διοξείδιο του άνθρακα.

5.2 Μεθοδολογία

5.2.1 Ενεργοποίηση του μπεντονίτη

5.2.1.1 Ενεργοποίηση του μπεντονίτη με H_2SO_4

Αρχικά, με τη χρήση του κατάλληλου κόσκινου επελέγησαν κόκκοι ακατέργαστου μπεντονίτη με μεγέθη μικρότερα των 75 μm και τοποθετήθηκαν σε φούρνο για την απομάκρυνση της υγρασίας. Στη συνέχεια, η κόνις του μπεντονίτη τοποθετήθηκε μαζί με το διάλυμα του οξέος σε σφαιρική φιάλη με προσαρμοσμένο κάθετο ψυκτήρα (διάταξη αναρροής). Χρησιμοποιήθηκε υδατόλουτρο για θέρμανση στην επιλεγμένη θερμοκρασία (Σχήμα 5.3).



Σχήμα 5.3 Διάταξη ενεργοποίησης του μπεντονίτη.

Η αναλογία στερεού προς υγρό ήταν 1:15 (g/ml). Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων H_2SO_4 , που χρησιμοποιήθηκαν για την ενεργοποίηση κυμαίνονταν μεταξύ 0,25 και 13 M. Η ενεργοποίηση έλαβε χώρα στους 100 °C. Μετά το πέρας 1 h το μίγμα αφήθηκε σε ηρεμία να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το υπερκείμενο διάλυμα του οξέος απομακρύνθηκε και ο στερεός μπεντονίτης ξεπλύθηκε επανειλημμένα με απιονισμένο νερό μέχρι pH 6. Ο ενεργοποιημένος μπεντονίτης υπέστη ξήρανση στους 100 °C για 1-3 ημέρες (μέχρι σταθερού βάρους).

5.2.1.2 Ενεργοποίηση του μπεντονίτη με HCl

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την ενεργοποίηση του μπεντονίτη με διαλύματα HCl είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφεται στην παραγρ. 5.2.1.1. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων HCl , που χρησιμοποιήθηκαν για την ενεργοποίηση κυμαίνονταν μεταξύ 0,5 και 10 M. Η ενεργοποίηση έλαβε χώρα στους 100 °C.

5.2.2 Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη

Για το χαρακτηρισμό του μπεντονίτη εφαρμόστηκαν οι εξής μέθοδοι:

5.2.2.1 Μέθοδος BET – Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας

Προσδιορίστηκαν τεχνικά χαρακτηριστικά του ακατέργαστου και του ενεργοποιημένου μπεντονίτη με διαλύματα H_2SO_4 3 M και HCl 4 M. Συγκεκριμένα

εκτιμήθηκαν η ειδική επιφάνεια, το μέσο μέγεθος των πόρων, το πορώδες, ο συνολικός όγκος και η μέση ακτίνα των πόρων (r_{mean}). Χρησιμοποιήθηκε αυτοματοποιημένος αναλυτής ειδικής επιφάνειας και πορώδους NOVA 2200e (Quanta Chrome Ltd., USA). Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου μετρήθηκαν στους 77.4 K. Τα δείγματα πριν τη μέτρηση απαερώθηκαν σε θερμοκρασία 80 °C υπό κενό για 24 h.

5.2.2.2 Μέθοδος προσρόφησης MB – Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας του στερεού καθίσταται εφικτός θεωρώντας ότι το MB κατά την προσρόφηση του στην επιφάνεια των σωματιδίων ενός προσροφητικού μέσου σχηματίζει μονομοριακό στρώμα:

$$S_{MB} = \frac{q_m \alpha_{MB} N}{M_{MB}} \quad (5.1)$$

όπου: S_{MB} η ειδική επιφάνεια ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), q_m (mg g^{-1}) η μάζα του χρώματος στη στερεή φάση ανά μονάδα μάζας του στερεού κατά τη συμπλήρωση ενός μονομοριακού στρώματος, α_{MB} ($\text{m}^2 \text{molecule}^{-1}$) το εμβαδό που καταλαμβάνεται από το μόριο του MB, N ο αριθμός Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{molecule mol}^{-1}$) και M_{MB} η μοριακή μάζα του MB ($319,86 \text{g mol}^{-1}$).

Το σχήμα του μορίου του MB θεωρείται ως ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με διαστάσεις $17 \times 7,6 \times 3,25 \text{ \AA}$. Όταν αυτό προσροφάται σε στερεές επιφάνειες είναι δυνατό να λάβει διαφορετικά είδη προσανατολισμού. Ανάλογα με το είδος του προσανατολισμού μεταβάλλεται και η επιφάνεια επαφής του μορίου με το μοντιμοριλλόνιτη: (i) όταν το μόριο του MB κείται οριζόντια στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, η επιφάνεια που καλύπτει είναι περίπου 130 \AA^2 ανά μόριο, (ii) εάν το μόριο του χρώματος προσροφάται υπό γωνία $65-70^\circ$ ως προς την επιφάνεια του στερεού, η επιφάνεια που καλύπτει είναι περίπου 66 \AA^2 ανά μόριο και (iii) στην περίπτωση κατά την οποία συνδέεται κατακόρυφα με τη στερεή επιφάνεια, το εμβαδό που καταλαμβάνει είναι περίπου $24,7 \text{ \AA}^2$ ανά μόριο. Η αβεβαιότητα ως προς την υπόθεση της επιφάνειας που καταλαμβάνεται από το μόριο του MB επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την εκτίμηση της ειδικής επιφάνειας του στερεού προσροφητή.

5.2.2.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου-Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Χρησιμοποιήθηκε Φασματόμετρο Υπέρυθρου-Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) BIORAD FTS 3000 MX. Για κάθε φάσμα ελήφθησαν 32 σαρώσεις με διακριτική ικανότητα $4,0 \text{ cm}^{-1}$. Τα δείγματα αναμείχθηκαν με KBr σε ποσοστό περίπου 5% και λειοτρίφθηκαν σε γουδί από αχάτη. Στη συνέχεια η σκόνη τοποθετήθηκε σε εκμαγείο και συμπιέστηκε με υδραυλική πρέσα κάτω από πίεση 7 tonnes ώστε να δημιουργηθεί μικρό δισκίο. Η ανάλυση των φασμάτων έλαβε χώρα με τη χρήση του φασματοσκοπικού λογισμικού Win-IR Pro version 3.0 με ευαισθησία κορυφής 2. Τα φάσματα FTIR του ακατέργαστου και του ενεργοποιημένου μπεντονίτη με διαλύματα H_2SO_4 3 M και HCl 4 M καταγράφηκαν στην περιοχή μεταξύ 400 και 4000 cm^{-1} .

5.2.2.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – Φασματοσκοπία διασπειρόμενης ενέργειας (SEM-EDS)

Χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) FEI QUANTA 200 με ικανότητα ανάλυσης ενεργειακής διασποράς ακτινών-X (EDAX, Software Genesis).

Συνθήκες: τάση επιτάχυνσης 25 kV, μέγεθος σημείου δέσμης 5 (80 nm), απόσταση εργασίας 8,7–11,4 mm, μεγέθυνση 400–6000x.

Ανιχνευτές: δευτερογενών ηλεκτρονίων (SED) (Everhart–Thornley), οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων (BSED), ψηφιακή μίξη των δύο προαναφερθέντων ανιχνευτών (MIX).

Εξετάστηκε η μορφολογία του μπεντονίτη πριν και μετά την ενεργοποίηση με διάλυμα H_2SO_4 3 M και HCl 4 M, λαμβάνοντας εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε διάφορες μεγεθύνσεις. Παράλληλα, με την τεχνική EDS ελήφθησαν πληροφορίες για τη χημική σύσταση της επιφάνειας των δειγμάτων.

5.2.3 Κινητική της προσρόφησης

5.2.3.1 Προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 .

Η κινητική της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3M, μελετήθηκε σε ασυνεχές σύστημα. Για κάθε σειρά πειραμάτων, καθορισμένη ποσότητα (25 ml) διαλύματος HA γνωστής συγκέντρωσης προσετίθετο σε κωνικές φιάλες όγκου 50 ml μαζί με 0,3 g μπεντονίτη ($W=12 \text{ g l}^{-1}$). Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασίες 308-338 K με τη χρήση διαλυμάτων HA αρχικής συγκέντρωσης μεταξύ 10 και 200 mg l^{-1} . Σε κάθε περίπτωση οι φιάλες τοποθετούνταν σε λουτρό ύδατος και αναδεύονταν στην επιθυμητή θερμοκρασία. Σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα κάθε φιάλη απομακρυνόταν από το λουτρό και δείγμα από το υπερκείμενο διάλυμα (όγκου 10 ml) τοποθετούνταν σε δοκιμαστικό σωλήνα για να υποστεί φυγοκέντρωση για 7 min σε 4400 rpm. Η συγκέντρωση του HA στο υπερκείμενο διάλυμα προσδιοριζόταν φασματοφωτομετρικά στα 400 nm (UV-vis φάσμα βλ. Σχήμα 3.9). Η μεταβαλλόμενη με το χρόνο συγκέντρωση της ροφούμενης ουσίας στη στερεή φάση, q_t (mg g^{-1}) υπολογίζεται ως εξής :

$$q_t = (C_o - C_t) \frac{V}{m} \quad (5.2)$$

όπου C_o η αρχική συγκέντρωση, C_t η συγκέντρωση της απομένουσας ουσίας στο διάλυμα τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή (mg l^{-1}), V ο όγκος του διαλύματος (ml) και m η μάζα του προσροφητικού μέσου (g).

5.2.3.2 Προσρόφηση του MO σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 .

Η κινητική της προσρόφησης του MO σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3M, μελετήθηκε σε ασυνεχές σύστημα. Η διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφεται στο Κεφ. 5.2.3.1. Για κάθε σειρά πειραμάτων, καθορισμένη ποσότητα (50 ml) διαλύματος MO γνωστής συγκέντρωσης προσετίθετο σε κωνικές φιάλες μαζί με 0,1 g μπεντονίτη ($W=2 \text{ g l}^{-1}$). Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 298 K με τη χρήση διαλυμάτων MO αρχικής συγκέντρωσης 20 mg l^{-1} . Η συγκέντρωση του MO στο υπερκείμενο διάλυμα προσδιοριζόταν φασματοφωτομετρικά στα 462 nm.

5.2.3.3 Ταυτόχρονη προσρόφηση των MO και HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 .

Η μελέτη της κινητικής της ταυτόχρονης προσρόφησης των MO και HA από δυαδικά διαλύματα, σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3M μελετήθηκε σε ασυνεχές σύστημα και σε θερμοκρασία 298 K. Καθορισμένη ποσότητα (50 ml) διαλύματος MO και HA αρχικών συγκεντρώσεων 20 mg l^{-1} έκαστου, προσετίθετο σε κωνικές φιάλες μαζί με 0,1 g μπεντονίτη ($W=2 \text{ g l}^{-1}$). Σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα κάθε φιάλη απομακρυνόταν από το λουτρό και δείγμα από το υπερκείμενο διάλυμα (όγκου 10 ml) ετοποθετείτο σε δοκιμαστικό σωλήνα για να υποστεί φυγοκέντρωση για 7 min σε 4400 rpm. Από τα πειράματα κινητικής εκτιμήθηκε ο χρόνος που απαιτείται, ώστε να αποκατασταθεί η ισορροπία στο σύνθετο προσροφητικό σύστημα.

Η συγκέντρωση του MO στο υπερκείμενο διάλυμα προσδιοριζόταν φασματοφωτομετρικά στα 462 nm. Η μη προσροφημένη ποσότητα του HA υπολογίστηκε με

βάση το ισοζύγιο μάζας σε άνθρακα, δηλαδή από τη διαφορά του συνολικού άνθρακα και του άνθρακα του MO.

5.2.3.4 Προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl.

Η διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφεται στο κεφάλαιο της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H₂SO₄ (Κεφ. 5.2.3.1).

5.2.4 Ισορροπία της προσρόφησης

5.2.4.1 Προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H₂SO₄.

Η διαδικασία ήταν παρεμφερής με αυτή που περιγράφεται για τα πειράματα κινητικής, με τη διαφορά ότι οι κωνικές φιάλες αφήνονταν για ανάδευση μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας. Πειράματα ισορροπίας έλαβαν χώρα στους 308 K για την εξέταση της επίδρασης της ποσότητας του μπεντονίτη στην προσρόφηση του HA. Η αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων ήταν 20 mg l⁻¹, ενώ η προστιθέμενη ποσότητα του προσροφητικού μέσου κυμαινόταν από 0,4 έως 20 g l⁻¹. Η αρχική συγκέντρωση των 20 mg l⁻¹ επιλέχθηκε επειδή είναι κοντά στη συγκέντρωση του HA που απαντάται στα φυσικά νερά. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσροφητική διεργασία μελετήθηκε στους 308, 318, 328 και 338 K με αρχικές συγκεντρώσεις HA μεταξύ 10 και 200 mg l⁻¹. Με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση, παρασκευάστηκαν διαλύματα HA με αρχικές τιμές pH μεταξύ 3,0-11,0 (C_{o HA}=20 mg l⁻¹, T=308 K). Η ρύθμιση του pH έγινε με τη χρήση HCl ή NaOH 0,1 N στην έναρξη της πειραματικής διαδικασίας. Παρόμοια πειράματα διεξήχθησαν για να εξακριβωθεί η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην απομάκρυνση του HA. Η ιοντική ισχύς των διαλυμάτων ρυθμίστηκε μεταξύ 0,001-0,2 mg l⁻¹ (C_{o HA}=20 mg l⁻¹, T=308 K), με προσθήκη ποσότητας NaCl στο μίγμα μπεντονίτης-HA.

Με βάση τα αποτελέσματα της προσρόφησης υπολογίστηκε η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας του στερεού προσροφητικού μέσου, q_e (mg g⁻¹):

$$q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{m} \quad (5.3)$$

όπου C_e η συγκέντρωση στην κατάσταση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας (mg l⁻¹). Το επί τοις εκατό ποσοστό (%) της προσρόφησης δίνεται από την έκφραση:

$$\text{Προσρόφηση - Ad\%} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (5.4)$$

Η μορφολογία του ενεργοποιημένου μπεντονίτη με διάλυμα H₂SO₄ 3 M μετά την προσρόφηση του HA, εξετάστηκε με την τεχνική SEM-EDS. Το φάσμα FTIR του ενεργοποιημένου μπεντονίτη μετά την προσρόφηση καταγράφηκε στην περιοχή μεταξύ 400 και 4000 cm⁻¹.

5.2.4.2 Προσρόφηση του MO σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H₂SO₄.

Η μελέτη της ισορροπίας του προσροφητικού συστήματος έλαβε χώρα στους 298 K χρησιμοποιώντας αρχικές συγκεντρώσεις του MO μεταξύ 10 και 50 mg l⁻¹ (W=2 g l⁻¹). Η διαδικασία ήταν παρεμφερής με αυτή που περιγράφεται για τα πειράματα κινητικής, με τη διαφορά ότι οι κωνικές φιάλες αφήνονταν για ανάδευση μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας.

Η μορφολογία του ενεργοποιημένου μπεντονίτη με διάλυμα H_2SO_4 3 M μετά την προσρόφηση του MO από υδατικά διαλύματα, εξετάστηκε με την τεχνική SEM, λαμβάνοντας εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε μεγέθυνση 3000x.

5.2.4.3 Ταυτόχρονη προσρόφηση των MO και HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 .

Η μελέτη της ισορροπίας έλαβε χώρα στους 298 K χρησιμοποιώντας αρχικές συγκεντρώσεις των MO και HA μεταξύ 10 και 50 $mg\ l^{-1}$ και περιεκτικότητα σε μπεντονίτη $W=2\ g\ l^{-1}$. Οι κωνικές φιάλες αφήνονταν για ανάδευση μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας. Με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης του pH στην ταυτόχρονη προσρόφηση, παρασκευάστηκαν δυαδικά διαλύματα MO και HA με αρχικές τιμές pH μεταξύ 4,5-9,11. Η ρύθμιση του pH έγινε με τη χρήση HNO_3 ή $NaOH$ 0,1 N στην έναρξη της πειραματικής διαδικασίας. Παρόμοια πειράματα διεξήχθησαν για να εξετασθεί η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση. Η ιοντική ισχύς των διαλυμάτων ρυθμίστηκε μεταξύ 0,001–0,2 $mg\ l^{-1}$, με προσθήκη ποσότητας $NaNO_3$ στο μίγμα μπεντονίτης-MO-HA. Η ποσότητα του μπεντονίτη και η συγκέντρωση των MO και HA στα δυαδικά διαλύματα κατά τη μελέτη της επίδρασης του pH και της ιοντικής ισχύος ήταν 2 $g\ l^{-1}$ και 20 $mg\ l^{-1}$ για κάθε οργανική ουσία, αντίστοιχα.

Η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί, ανά μονάδα μάζας του μπεντονίτη $q_{e,i}$ ($mg\ g^{-1}$) και το επί της εκατό ποσοστό (%) της προσρόφησης $Ad_i\%$ για κάθε συστατικό του δυαδικού προσροφητικού συστήματος υπολογίστηκαν με τη χρήση των εξισώσεων:

$$q_{e,i} = (C_{o,i} - C_{e,i}) \frac{V}{m} \quad (5.5)$$

$$Ad_i\% = \frac{(C_{o,i} - C_{e,i})}{C_{o,i}} \times 100 \quad (5.6)$$

όπου: $C_{o,i}$ η αρχική συγκέντρωση και $C_{e,i}$ ($mg\ l^{-1}$) η συγκέντρωση στην κατάσταση ισορροπίας για το συστατικό i . Η συνολική απόδοση της προσρόφησης εκφράζεται ως:

$$Ad_{Tot}\% = \frac{\sum (C_{o,i} - C_{e,i})}{\sum C_{o,i}} \times 100 \quad (5.7)$$

Η μορφολογία του μπεντονίτη μετά την προσρόφηση των MO και HA από δυαδικά διαλύματα, εξετάστηκε με την τεχνική SEM-EDS, λαμβάνοντας εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε μεγέθυνση 3000x.

5.2.4.4 Προσρόφηση του MB σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 .

Παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης 1000 $mg\ l^{-1}$, διαλύοντας 1 g MB σε 1000 ml απιονισμένο νερό. Σε μια σειρά από κωνικές φιάλες όγκου 50 ml τοποθετήθηκαν διαδοχικά 25 ml διαλυμάτων MB, αρχικής συγκέντρωσης από 100 έως 1000 $mg\ l^{-1}$ και 0,1 g μπεντονίτη ενεργοποιημένου με διάλυμα H_2SO_4 3M ($W=4\ g\ l^{-1}$). Οι φιάλες σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε λουτρό ύδατος όπου αναδεύτηκαν στους 298 K. Προκαταρκτικά πειράματα αποκάλυψαν ότι για το προσροφητικό σύστημα το οποίο αποτελείται από τον μπεντονίτη και το χρώμα MB, η ισορροπία αποκαθίσταται εντός 8 h. Τα ληφθέντα δείγματα μετά την ισορροπία τοποθετούνταν σε δοκιμαστικούς σωλήνες για να υποστούν φυγοκέντρηση για 7 min σε 4400 rpm. Η συγκέντρωση του MB στο υπερκείμενο διάλυμα προσδιορίστηκε φασματοφωτομετρικά στα 665 nm.

Η μορφολογία του ενεργοποιημένου μπεντονίτη με διάλυμα H_2SO_4 3 M μετά την προσρόφηση του MB, εξετάστηκε με την τεχνική SEM-EDS, λαμβάνοντας εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε μεγέθυνση 3000x. Το φάσμα FTIR του ενεργοποιημένου μπεντονίτη μετά την προσρόφηση του χρώματος καταγράφηκε στην περιοχή μεταξύ 400 και 4000 cm^{-1} .

5.2.4.5 Προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl.

Η διαδικασία είναι παρεμφερής με αυτή που περιγράφεται στο κεφάλαιο της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H_2SO_4 (Κεφ. 5.2.4.1), με τη διαφορά ότι η επίδραση του pH στην προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M μελετήθηκε μεταβάλλοντας την αρχική τιμή του pH των διαλυμάτων της οργανικής ένωσης μεταξύ των τιμών 3,90 και 11,00.

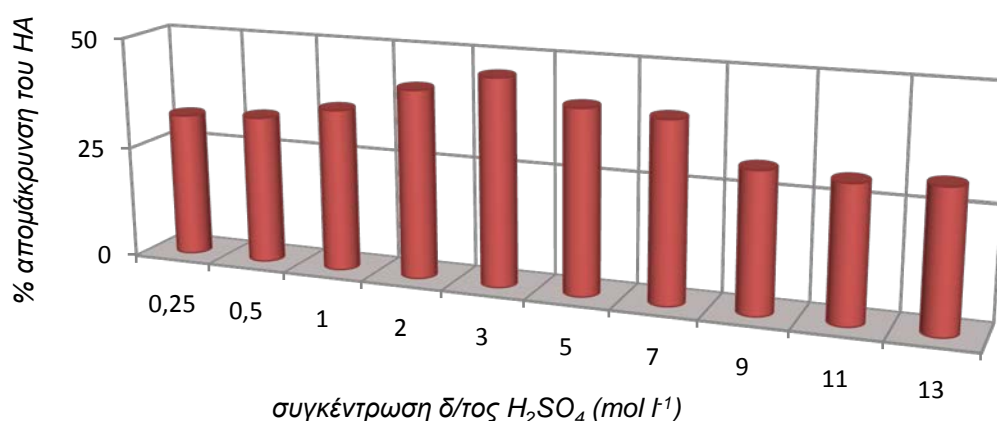
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 Ενεργοποίηση μπεντονίτη με H₂SO₄ και χαρακτηρισμός

6.1.1 Ενεργοποίηση μπεντονίτη με H₂SO₄

Πραγματοποιήθηκαν στατικά πειράματα προσρόφησης HA ($C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$) για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του οξέος (H₂SO₄) στην προσροφητική ικανότητα του ενεργοποιημένου μπεντονίτη. Η επεξεργασία του μπεντονίτη με διαλύματα H₂SO₄ συγκέντρωσης 0,25/0,5/1/2/3/5/7/9/11 και 13 M είχε ως αποτέλεσμα 32,09/33,00/36,13/42,00/46,00/40,90/40,00/31,00/30,00 και 31,00% απομάκρυνση του HA (Σχήμα 6.1.1). Ο μπεντονίτης, ο οποίος ενεργοποιήθηκε με διάλυμα H₂SO₄ 3 M αποδείχθηκε ο πιο αποτελεσματικός, επιδεικνύοντας την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα και επιλέχθηκε για περαιτέρω μελέτη.

Είναι φανερό ότι η όξινη ενεργοποίηση βελτιώνει αισθητά την ικανότητα του μπεντονίτη να προσροφά το HA από υδατικά διαλύματα, λαμβάνοντας υπόψη ότι ακατέργαστος μπεντονίτης αποδείχθηκε αναποτελεσματικός στην απομάκρυνση της οργανικής ουσίας, επιδεικνύοντας μηδενική προσρόφηση.

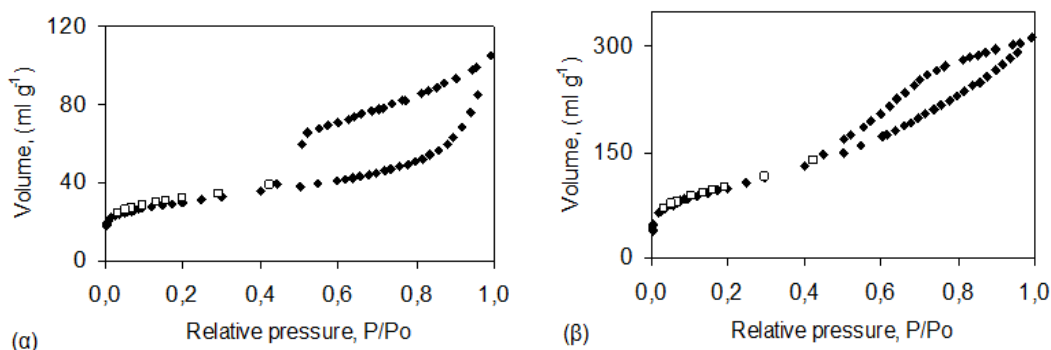


Σχήμα 6.1.1 Επίδραση της ενεργοποίησης του μπεντονίτη (12 g l^{-1}) με διάλυμα H₂SO₄ στην απομάκρυνση του HA ($C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $T= 308 \text{ K}$).

6.1.2 Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη

6.1.2.1 Μέθοδος BET – Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας

Οι ισόθερμες προσρόφησης του N₂ στους 77 K, για τον ακατέργαστο και τον ενεργοποιημένο με διάλυμα H₂SO₄ 3 M μπεντονίτη, παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.2. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων μπεντονίτη συνοψίζονται στον Πίνακα 6.1.1. Αξίζει να σημειωθεί ότι η όξινη ενεργοποίηση έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του προσροφητικού μέσου από 103 σε 355 m²g⁻¹.



Σχήμα 6.1.2 Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου για τον (α) ακατέργαστο και (β) τον ενεργοποιημένο με H₂SO₄ 3 M μπεντονίτη.

Πίνακας 6.1.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά του μπεντονίτη [μέθοδος BET (N₂)].

Μπεντονίτης	Ακατέργαστος	Ενεργοποιημένος με H ₂ SO ₄ 3 M
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	103	355
Μέσο μέγεθος πόρων (nm)	6,35	5,46
Πορώδες	0,10	0,62
Συνολικός όγκος πόρων (ml)	0,16	0,48
r _{mean} (nm)	4,8	4,1

6.1.2.2 Μέθοδος προσρόφησης του MB – Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας

Σύμφωνα με τη μέθοδο που αναπτύσσεται από τους Chen. et al. (1999), κάνοντας την υπόθεση ότι το μόριο του MB προσροφάται σε οριζόντια θέση στην επιφάνεια του μπεντονίτη, μπορεί να θεωρηθεί για μονοστρωματική ρόφηση ότι το εμβαδό της επιφάνειας που καταλαμβάνει 1 mg MB είναι 2,45 m² (βλ. παραγρ. 5.2.2.2). Η εκτίμηση της ειδικής επιφάνειας, σε αυτή την περίπτωση γίνεται με τη χρήση της εξίσωσης:

$$S_{MB} = 2.45 \times q_m \quad (6.1.1)$$

Το q_m λαμβάνεται από τη γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Langmuir στα πειραματικά δεδομένα ($q_m = 163,934 \text{ mg g}^{-1}$) (βλ. παραγρ. 6.5.2) και συνεπώς η ειδική επιφάνεια του μπεντονίτη, ο οποίος έχει υποστεί ενεργοποίηση με διάλυμα H₂SO₄ 3M, υπολογίστηκε 401,683 m² g⁻¹ (Vilar et al., 2007).

Όπως αναμενόταν, η ειδική επιφάνεια που προσδιορίστηκε με την προσρόφηση του MB σε υδατικό αιώρημα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET (N₂) στην ξηρή κατάσταση (355 m² g⁻¹). Ο μπεντονίτης κατά τη διασπορά του σε υδατικό διάλυμα διογκώνεται, με αποτέλεσμα τα μόρια του χρώματος να έχουν τη δυνατότητα προσρόφησης τόσο στην εξωτερική επιφάνεια όσο και το διαστρωματικό χώρο του στερεού. Στην περίπτωση κατά την οποία το στερεό ξηραίνεται και απαερώνεται πριν την προσρόφηση διαφόρων μορίων αερίου (π.χ. προσρόφηση αζώτου στους 77 K), κάποιες επιφάνειες του αργιλοπυριτικού υλικού δεν είναι διαθέσιμες για προσρόφηση, λόγω της κατακρήμνισης του ενδοστρωματικού χώρου. Αυτή η παρατήρηση αποτελεί την εξήγηση για την ασυμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται κατά τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο του MB και με τη μέθοδο BET (N₂).

Η μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας με την προσρόφηση του MB παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με αυτή της προσρόφησης αερίων (BET), καθώς είναι

απλή, λιγότερο χρονοβόρα, οικονομική και άμεσα εφαρμόσιμη σε ένα μεγάλο αριθμό ορυκτών σε υδατικές συνθήκες (Hang and Brindley, 1970).

6.1.2.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου-Μετασηματισμού Fourier (FTIR)

Τα φάσματα FTIR του ακατέργαστου και του ενεργοποιημένου με διάλυμα H_2SO_4 3M μπεντονίτη παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.3.

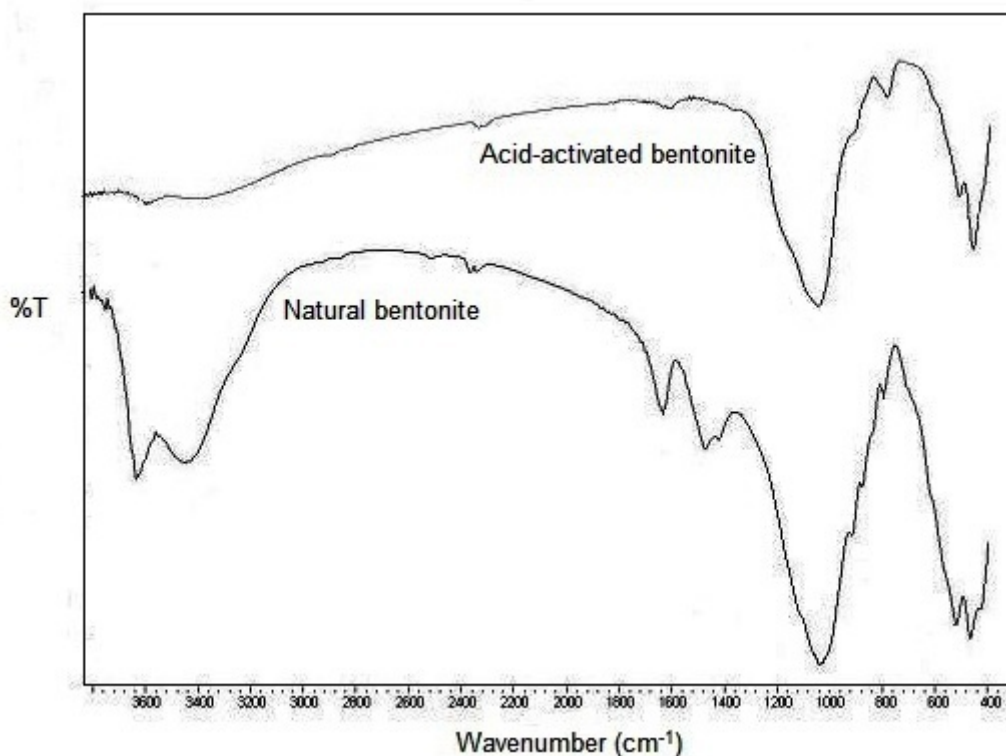
Όσον αφορά στον μπεντονίτη πριν την όξινη κατεργασία, η πιο έντονη ταινία στα 1038 cm^{-1} αποδίδεται στην $\nu\text{Si-O}$ δόνηση τάσης εντός επιπέδου και η ταινία στα 521 cm^{-1} οφείλεται στην $\delta\text{Si-O-Al}$ (οκταεδρικά) δόνηση κάμψης. Αναφορές σχετικά με τα FTIR δεδομένα των διοκταεδρικών σμεκτιτών δεικνύουν ότι η ζώνη στα 468 cm^{-1} οφείλεται σε Si-O-Si δόνηση τάσης. Η διακύμανση στα 1115 cm^{-1} δηλώνει την εκτός επιπέδου δόνηση τάσης των Si-O . Οι ταινίες στα 3630 , 3451 και 1636 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις των υδροξυλομάδων των μορίων του νερού που βρίσκονται στο μοντμοριλλονίτη. Η κορυφή στα 918 cm^{-1} έχει συγκεκριμένα αποδοθεί στις OH ομάδες που συνδέονται με τα ιόντα Al^{3+} . Το φάσμα του ακατέργαστου μπεντονίτη περιέχει και δύο ταινίες στα 1476 cm^{-1} , που οφείλονται σε πρόσμιξη ασβεστίτη (Bukka and Miller, 1992; Temuujin et al., 2004; Tyagi et al., 2006). Αυτό επιβεβαιώνεται από την εξαφάνιση της ταινίας στα 877 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στη δόνηση τάσης των ανθρακικών ιόντων (νCO_3^{2-}), μετά την ενεργοποίηση. Οι κυριότερες κορυφές και οι αντίστοιχες δονήσεις για το μοντμοριλλονίτη συνοψίζονται στον Πίνακα 6.1.2.

Πίνακας 6.1.2 Κορυφές φασμάτων δόνησης FTIR για το μοντμοριλλονίτη.

Κυματαριθμός (cm^{-1})	Χαρακτηρισμός
3630	νOH του νερού
3451	νOH δόνηση τάσης με δεσμό υδρογόνου
1636	νOH του νερού
1476	δόνηση τάσης νCO_3^{2-}
1115	$\nu\text{Si-O}$ δόνηση τάσης, εκτός-επιπέδου
1038	$\nu\text{Si-O}$ δόνηση τάσης, εντός-επιπέδου
918	OH παραμόρφωση συνδεδεμένο με Al^{3+}
877	δόνηση τάσης των CO_3^{2-}
847	δόνηση κάμψης OH (AlMgOH)
797	$\delta\text{Si-O}$ κάθετα προς το επίπεδο του δεσμού
521	Si-O-Al δόνηση κάμψης
468	Si-O-Si δόνηση τάσης

Η φασματοσκοπία FTIR παρουσιάζει μια ευαισθησία στις μοριακές μεταβολές του μοντμοριλλονίτη, οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη ενεργοποίηση. Η εισχώρηση των πρωτονίων μεταξύ των στρωμάτων του σμεκτίτη προσβάλλοντας τις ομάδες OH και η προκαλούμενη αφυδροξυλίωση που συνδέεται με την διαδοχική διάλυση των κεντρικών ατόμων, αντικατοπτρίζονται στις μεταβολές των χαρακτηριστικών ταινιών, οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις του υδροξυλίου και/ή των οκταεδρικών κατιόντων. Επιπλέον, ο σταδιακός μετασηματισμός των τετραεδρικών φύλλων σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα πρωτονιωμένης άμορφης πυριτίας μπορεί να παρατηρηθεί στην περιοχή των δονήσεων τάσης των Si-O ομάδων. Από την εξαφάνιση των ταινιών στα 3451 , 3630 και 1636 cm^{-1} , που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του νερού φαίνεται ότι η επεξεργασία με H_2SO_4 προκάλεσε αφυδάτωση του μπεντονίτη. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι έγινε ενεργοποίηση του μπεντονίτη. Η ελάττωση της έντασης των δονήσεων κάμψης των υδροξυλίων στα 847 cm^{-1}

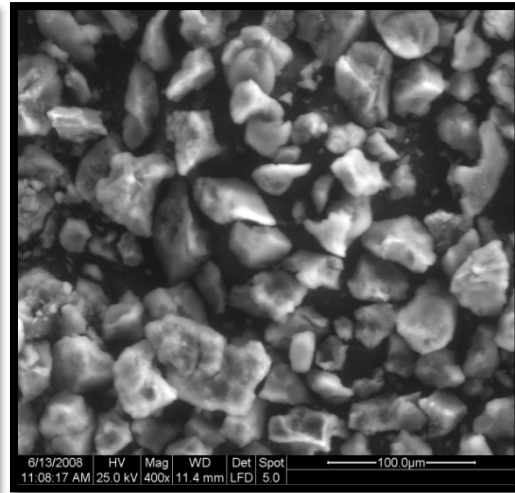
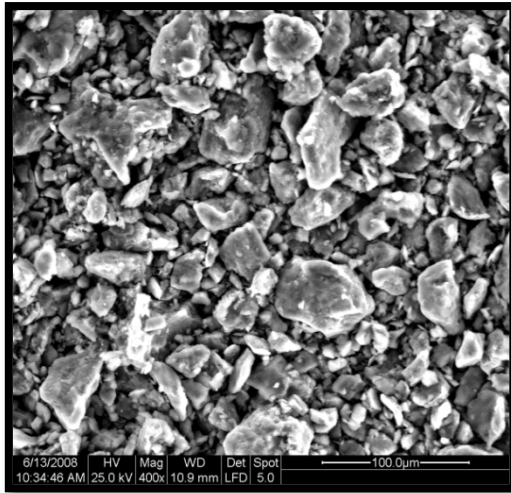
(AlMgOH) μετά την όξινη ενεργοποίηση υποδηλώνει την απόπλυση (leaching) των υποκατεστημένων κατιόντων. Η εμφανής μείωση της έντασης της ταινίας στα 918 cm^{-1} (AlOH) σε σύγκριση με την αντίστοιχη στον ακατέργαστο μπεντονίτη δεικνύει την ελάττωση των κατιόντων. Η μορφή της ταινίας στα 1038 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στις Si-O δονήσεις τάσης, καταδεικνύει τις μεταβολές στο περιβάλλον του Si μετά την ενεργοποίηση και η ελαττωμένη ένταση των ταινιών των δονήσεων κάμψης των ομάδων Si-O στα 521 cm^{-1} απεικονίζει την επίδραση της όξινης ενεργοποίησης στο τετραεδρικό φύλλο. Η ένταση της κορυφής περίπου στα 797 cm^{-1} , η οποία λαμβάνεται συνήθως ως επιβεβαίωση της τρισδιάστατης φάσης της άμορφης πυριτίας, ενισχύθηκε σημαντικά μετά την επεξεργασία του μπεντονίτη με το H_2SO_4 (Kooli, 2009; Madejoná et al., 1998; Tyagi et al., 2006).



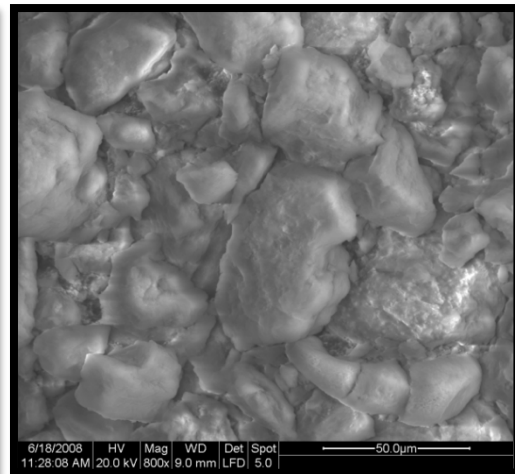
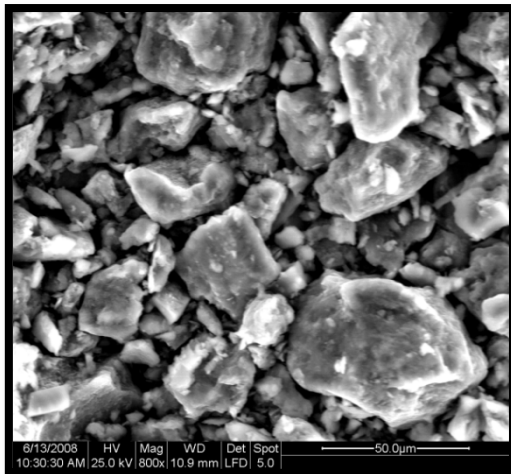
Σχήμα 6.1.3 Φάσματα FTIR του ακατέργαστου και του ενεργοποιημένου με H_2SO_4 3M μπεντονίτη.

6.1.2.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

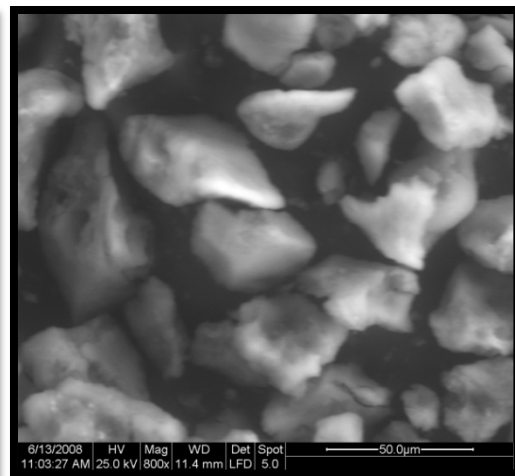
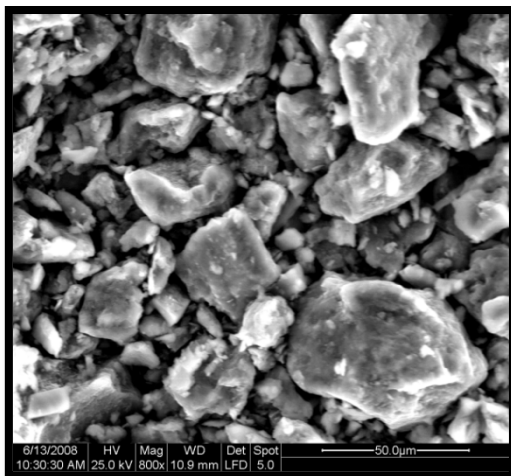
Στα Σχήματα 6.1.4-6.1.14 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες δειγμάτων του ακατέργαστου και του ενεργοποιημένου με H_2SO_4 3M μπεντονίτη, οι οποίες ελήφθησαν με τη χρήση τριών ανιχνευτών: SED, BSED και MIX, σε μεγέθυνση 400-6000x. Σε κάθε περίπτωση η μορφολογία της επιφάνειας του μπεντονίτη παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση μετά την όξινη ενεργοποίηση, εμφανίζοντας πιο ομοιογενή χαρακτηριστικά, κάτι που μπορεί να παρατηρηθεί τόσο στις πανοραμικές φωτογραφίες όσο και στις φωτογραφίες κόκκου.



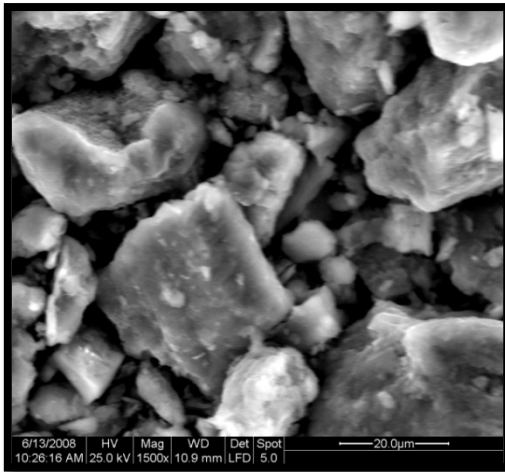
(α) (β)
Σχήμα 6.1.4 Φωτογραφίες SEM για τον (α) ακατέργαστο και (β) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 Μ μπεντονίτη (ανιχνευτής SED σε μεγέθυνση 400x).



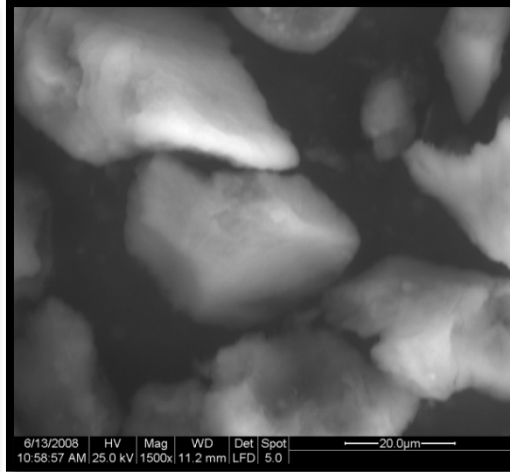
(α) (β)
Σχήμα 6.1.5 Φωτογραφίες SEM για τον (α) ακατέργαστο και (β) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 Μ μπεντονίτη (ανιχνευτής SED σε μεγέθυνση 800x).



(α) (β)
Σχήμα 6.1.6 Φωτογραφίες SEM για τον (α) ακατέργαστο και (β) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 Μ μπεντονίτη (ανιχνευτής SED σε μεγέθυνση 800x).

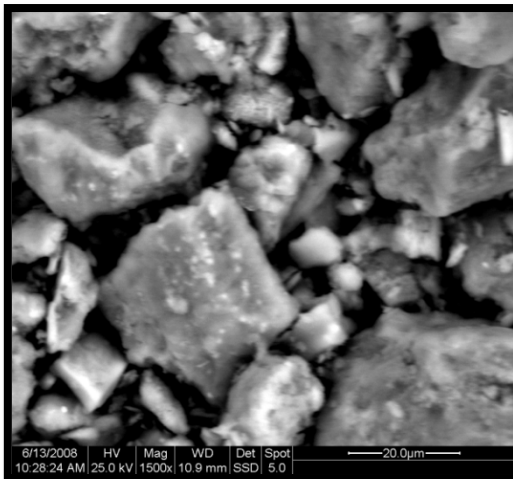


(α)

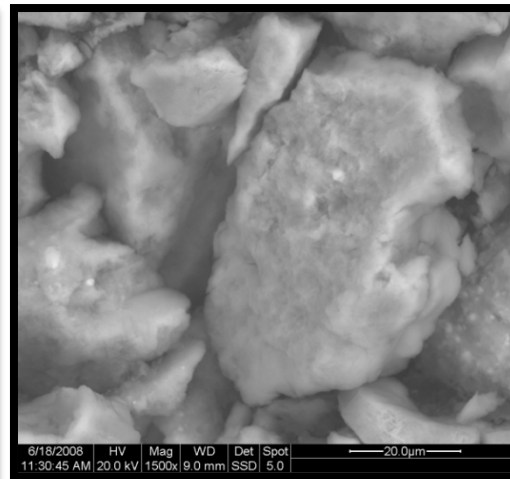


(β)

Σχήμα 6.1.7 Φωτογραφίες SEM για τον (α) ακατέργαστο και (β) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 Μ μπεντονίτη (ανιχνευτής SED σε μεγέθυνση 1500x).

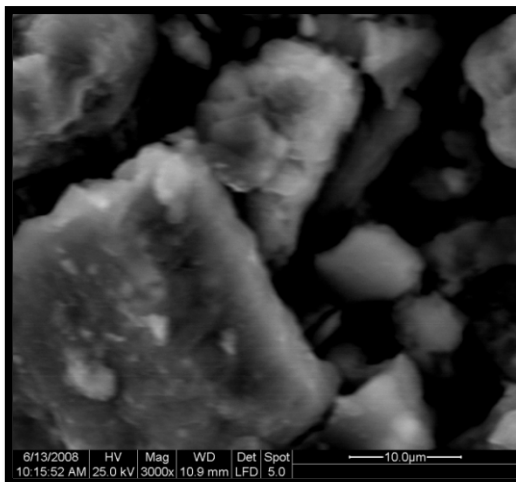


(α)

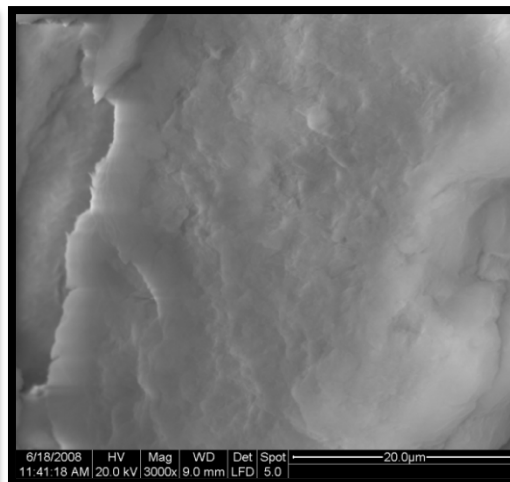


(β)

Σχήμα 6.1.8 Φωτογραφίες SEM για τον (α) ακατέργαστο και (β) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 Μ μπεντονίτη (ανιχνευτής BSED σε μεγέθυνση 1500x).

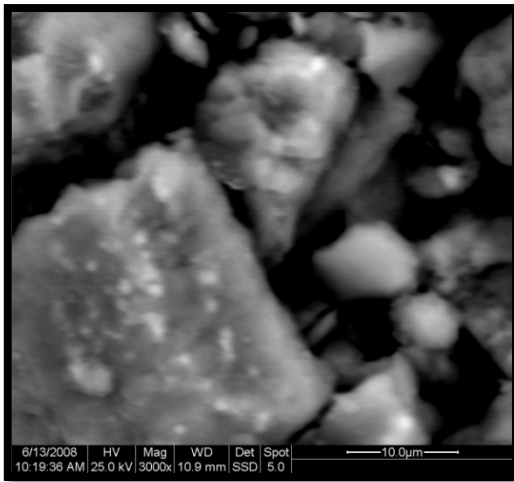


(α)

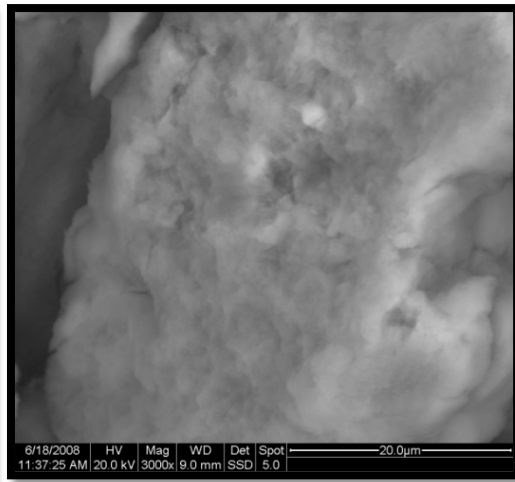


(β)

Σχήμα 6.1.9 Φωτογραφίες SEM για τον (α) ακατέργαστο και (β) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 Μ μπεντονίτη (ανιχνευτής SED σε μεγέθυνση 3000x).

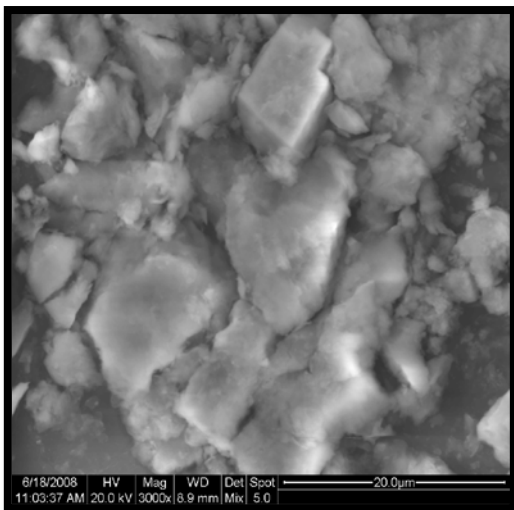


(α)

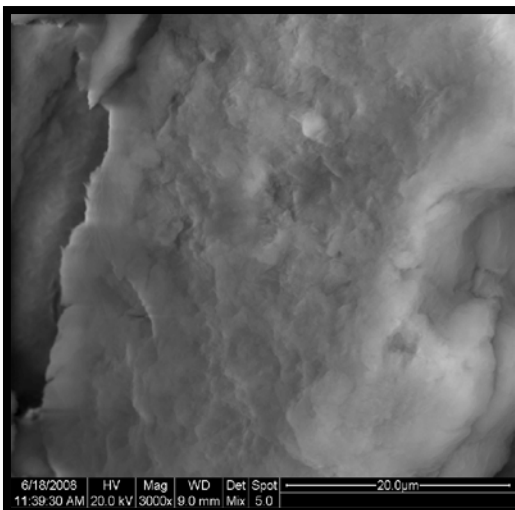


(β)

Σχήμα 6.1.10 Φωτογραφίες SEM για τον (α) ακατέργαστο και (β) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M μπεντονίτη (ανιχνευτής BSED σε μεγέθυνση 3000x).

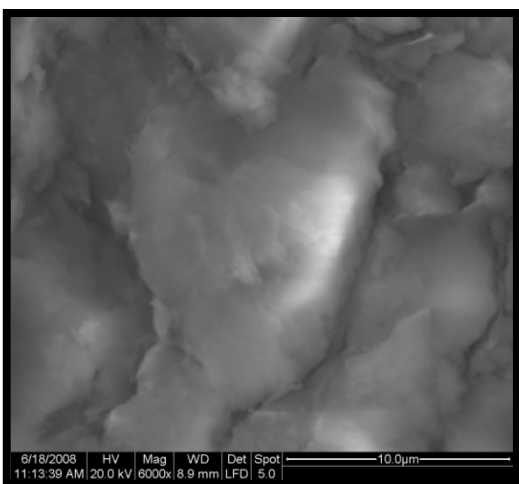


(α)

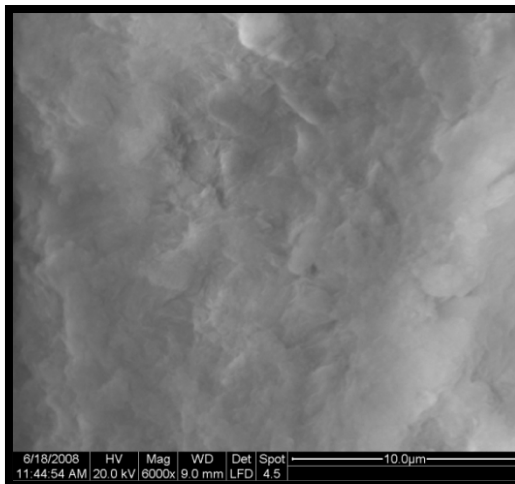


(β)

Σχήμα 6.1.11 Φωτογραφίες SEM για τον (α) ακατέργαστο και (β) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M μπεντονίτη (ανιχνευτής MIX σε μεγέθυνση 3000x).

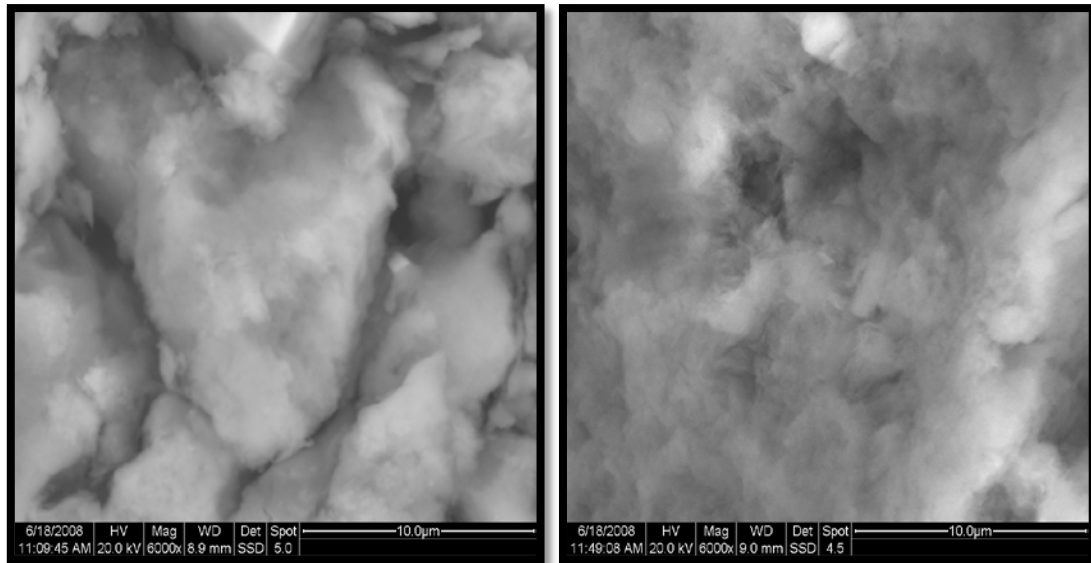


(α)

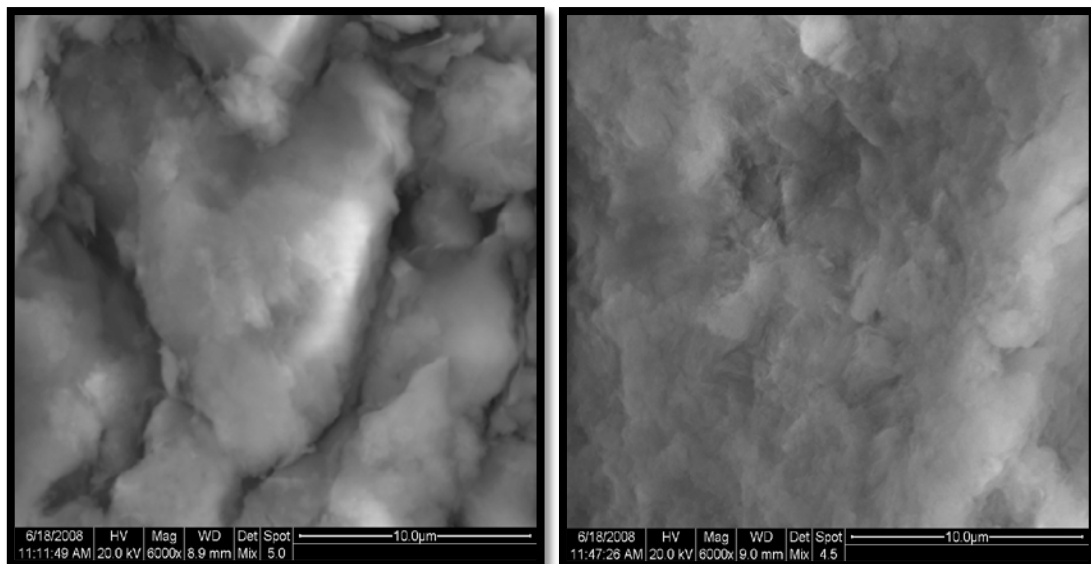


(β)

Σχήμα 6.1.12 Φωτογραφίες SEM για τον (α) ακατέργαστο και (β) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M μπεντονίτη (ανιχνευτής SED σε μεγέθυνση 6000x).



(α) (β)
 Σχήμα 6.1.13 Φωτογραφίες SEM για τον (α) ακατέργαστο και (β) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 Μ μπεντονίτη (ανιχνευτής BSED σε μεγέθυνση 6000x).



(α) (β)
 Σχήμα 6.1.14 Φωτογραφίες SEM για τον (α) ακατέργαστο και (β) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 Μ μπεντονίτη (ανιχνευτής MIX σε μεγέθυνση 6000x).

6.2 Προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H₂SO₄.

6.2.1 Κινητική της προσρόφησης

6.2.1.1 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του HA και της θερμοκρασίας

Τα αποτελέσματα της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H₂SO₄ 3 M συναρτήσει του χρόνου, για αρχικές συγκεντρώσεις του HA 10-200 mg l⁻¹ σε θερμοκρασία 308 K, δίνονται στο Σχήμα 6.2.1. Τα αποτελέσματα της κινητικής με μεταβολή της θερμοκρασίας από 308 έως 338 K παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.2.2. Διαπιστώθηκε ότι τόσο η αρχική συγκέντρωση, όσο και η θερμοκρασία αποτελούν σημαντικούς παράγοντες του προσροφητικού φαινομένου.

Ο ρυθμός απομάκρυνσης της οργανικής ένωσης ήταν αρχικά ταχύς (0–15 min) και επιβραδύνθηκε σταδιακά έως την αποκατάσταση της ισορροπίας, εντός 5 h. Ο χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας του προσροφητικού συστήματος αποδείχτηκε ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης. Ο παρούσα μεγάλου αριθμού προσροφητικών κέντρων στον μπεντονίτη στο ξεκίνημα της διεργασίας έχει σα συνέπεια τον έντονο ρυθμό προσρόφησης του HA. Με την πάροδο του χρόνου, η κατάληψη των εναπομεινάντων κενών θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου καθίσταται δυσχερής λόγω της ανάπτυξης απωστικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων του HA, που βρίσκονται στη στερεά και την υγρή φάση (Anirudhan and Ramachandran, 2007; Bayrak et al., 2006; Bhattacharyya and Sen Gupta, 2007).

Σε κάθε περίπτωση, ο ρυθμός της προσροφητικής διεργασίας αυξάνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας, λόγω αυξημένης κινητικότητας των μορίων. Η αύξηση της προσροφημένης ποσότητας του HA στην ισορροπία με την αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται πιθανώς είτε στην επιτάχυνση κάποιων βραδέων σταδίων της διεργασίας είτε στην αύξηση των θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του στερεού (Daifullah and Girgis, 2004).

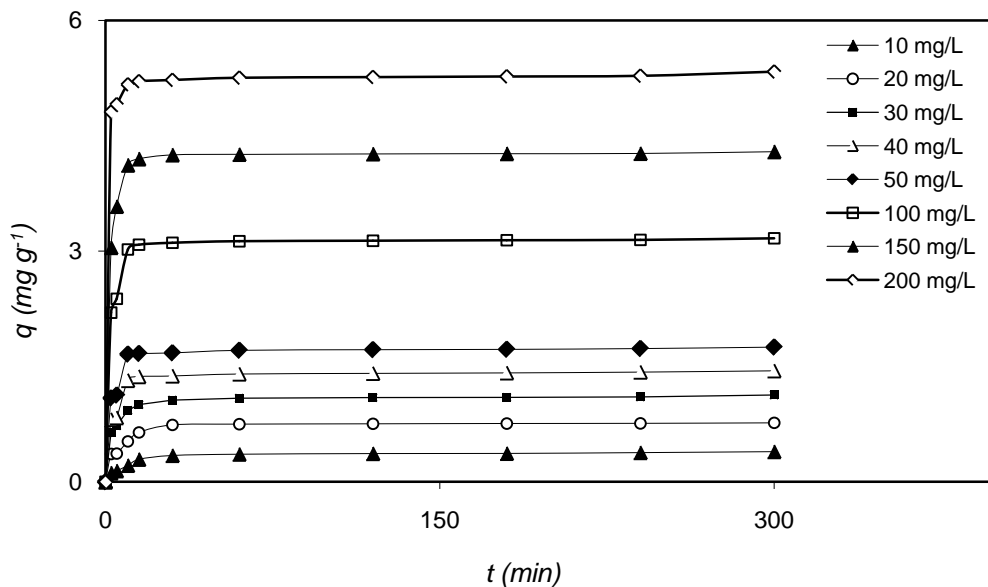
6.2.1.2 Μοντέλα κινητικής

Με σκοπό να βρεθεί η κατάλληλη μαθηματική έκφραση της εξαρτήσεως της πορείας του φαινομένου από το χρόνο, εξετάστηκαν οι εξισώσεις ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren) ενός και δύο σταδίων, ψευδο-δεύτερης τάξης και ενδο-σωματιδιακής διάχυσης (βλ. παραγρ. 1.6.2).

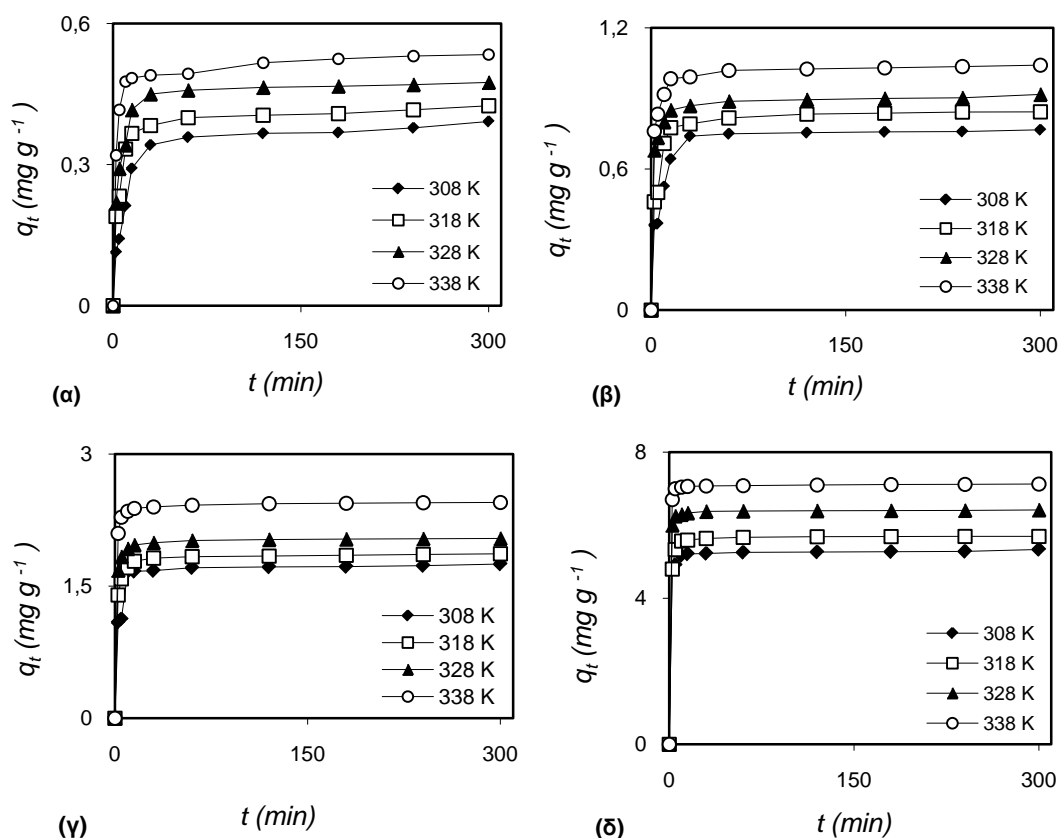
Γραμμική προσαρμογή

Η μελέτη της γραμμικής προσαρμογής του μοντέλου ψ-π-τ έγινε με την κατασκευή των διαγραμμάτων $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του t (Σχήμα 6.2.3) και οι τιμές των παραμέτρων k_1 και q_1 υπολογίστηκαν από την κλίση και την τεταγμένη επί τη αρχή, αντίστοιχα, των ευθειών. Οι συντελεστές προσαρμοστικότητας για το μοντέλο ψ-π-τ ενός σταδίου είναι σχετικά χαμηλές και οι υπολογιζόμενες τιμές του q_1 με τη χρήση αυτής της εξίσωσης δε συμφωνούν με τις αντίστοιχες πειραματικές (Πίνακας 6.2.1). Συνεπώς, το μοντέλο ψ-π-τ ενός σταδίου, θεωρώντας μία μόνο σταθερά ρυθμού k_1 , αδυνατεί να περιγράψει συνολικά την εξέλιξη της διεργασίας της προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου.

Για το λόγο αυτό εφαρμόστηκε το μοντέλο ψ-π-τ δύο σταδίων (Li et al., 2007). Τα διαγράμματα του Σχήματος 6.2.4 υποδηλώνουν την παρουσία δύο σταδίων με δύο διαφορετικές σταθερές ρυθμού k_{1a} και k_{1b} : ένα ταχύ στάδιο (0–15 min) και ένα βραδύτερο στάδιο έως την αποκατάσταση της ισορροπίας κοντά στις 5 h.



Σχήμα 6.2.1 Επίδραση του χρόνου επαφής και της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφιση του ΗΑ σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M ($T=308 \text{ K}$).



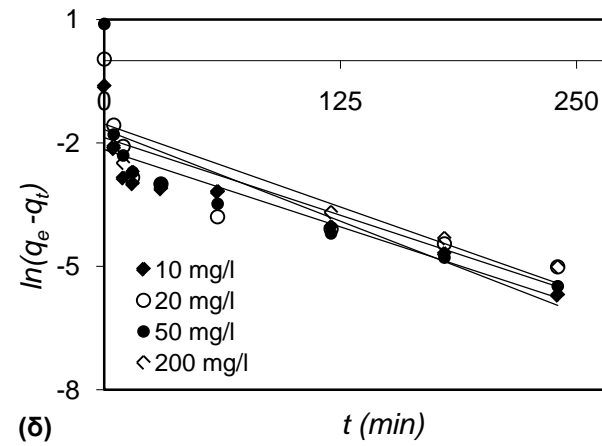
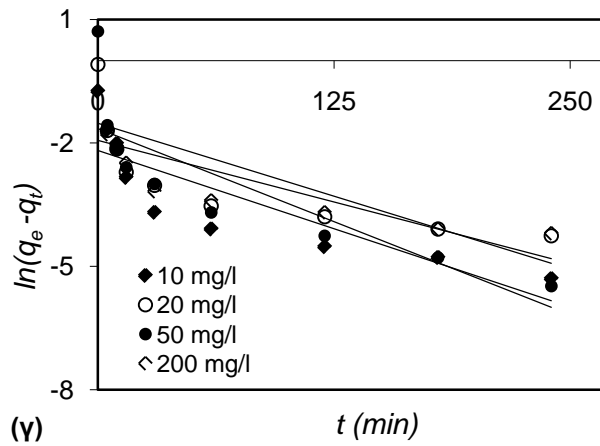
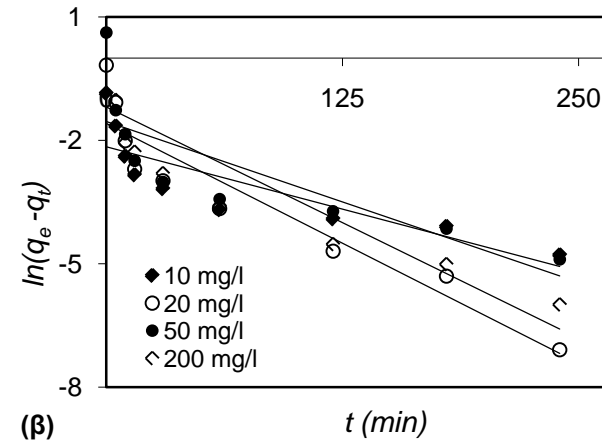
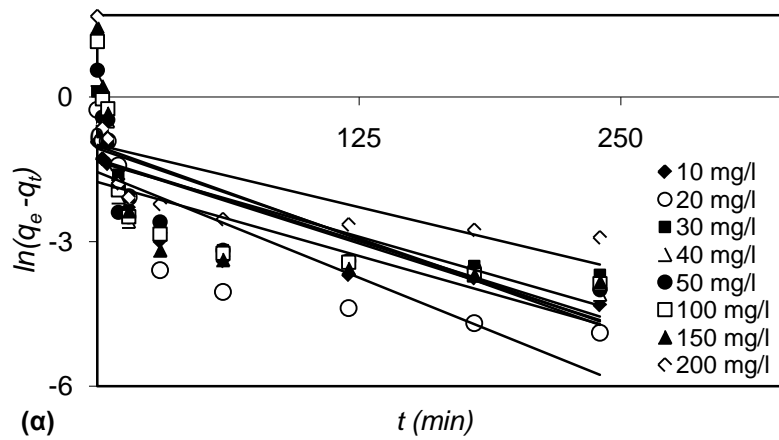
Σχήμα 6.2.2 Επίδραση του χρόνου επαφής και της θερμοκρασίας στην προσρόφιση του ΗΑ σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M, για αρχική συγκέντρωση ΗΑ: (α) 10 mg l^{-1} , (β) 20 mg l^{-1} , (γ) 50 mg l^{-1} , (δ) 200 mg l^{-1} .

Οι τιμές των παραμέτρων k_{1a} και k_{1b} υπολογίστηκαν από την κλίση των δύο ευθειών που αντιπροσωπεύουν τα δύο στάδια της προσρόφησης και παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.1. Η προσπάθεια εφαρμογής του μοντέλου ψ-π-τ ξεχωριστά σε καθένα από τα δύο στάδια της διεργασίας αποδίδει πολύ υψηλότερες τιμές r^2 . Το μέγεθος του k_{1a} είναι σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του k_{1b} , επιβεβαιώνοντας την παρουσία ενός ταχέως και ενός βραδύτερου σταδίου μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας.

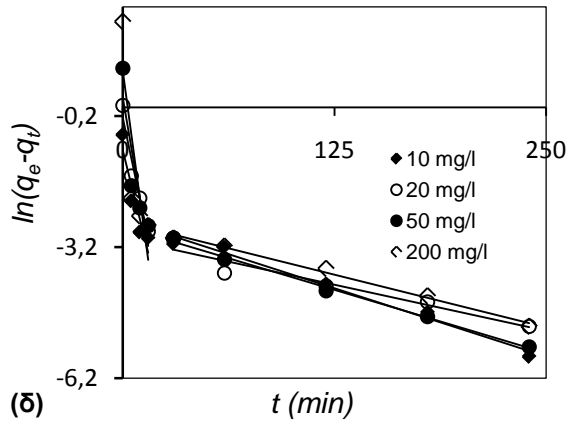
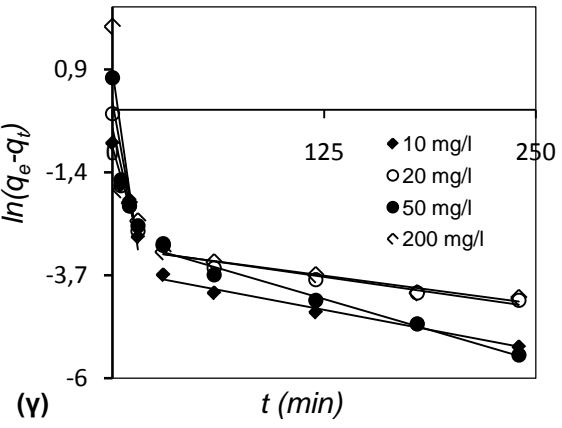
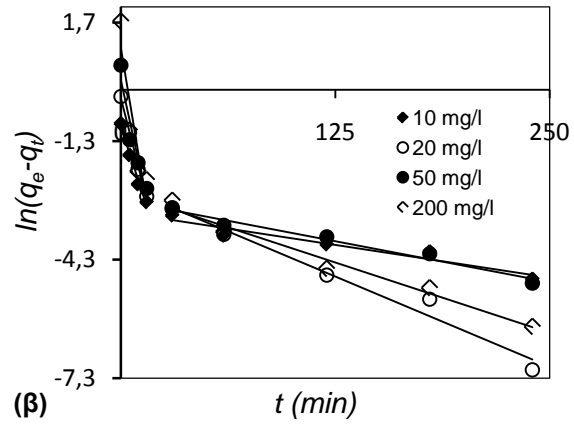
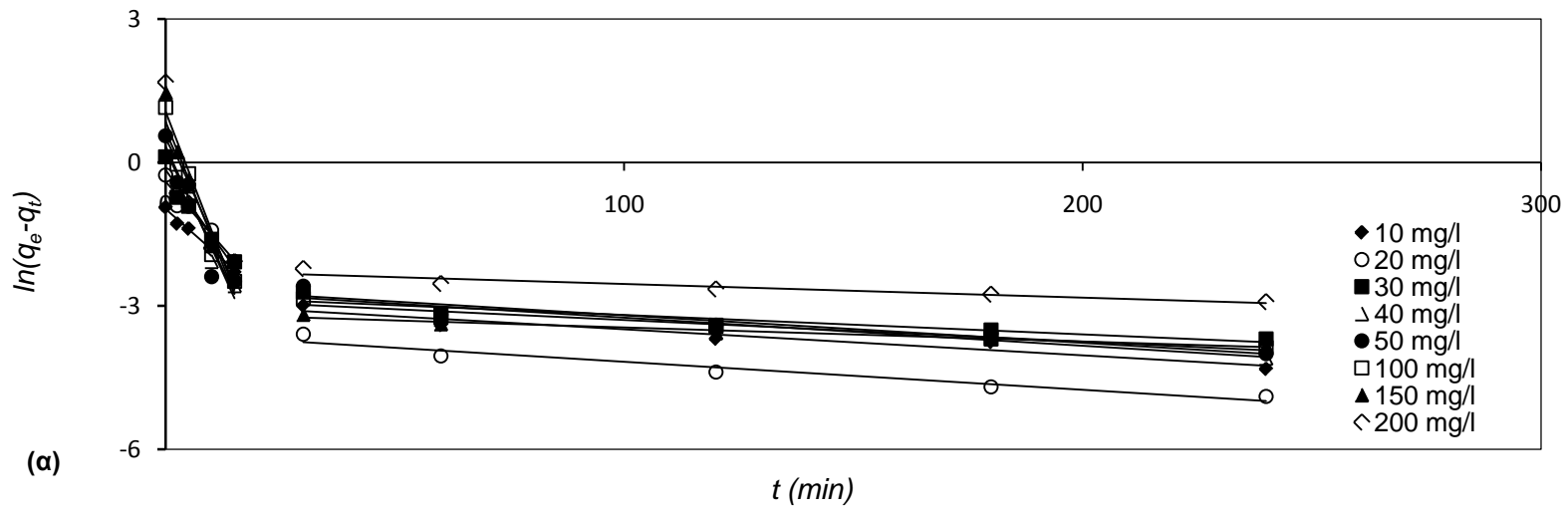
Για την εξακρίβωση της ικανότητας προσαρμογής του μοντέλου ψ-δ-τ στα πειραματικά δεδομένα κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα t/q_t συναρτήσεως του t (Σχήμα 6.2.5). Οι τιμές των παραμέτρων k_2 και q_2 υπολογίστηκαν από την κλίση και την τεταγμένη επί τη αρχή των προκυπτουσών ευθειών (Πίνακας 6.2.2). Οι τιμές των συντελεστών προσαρμοστικότητας είναι κοντά στη μονάδα. Επιπλέον, οι υπολογιζόμενες τιμές του q_2 βρίσκονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το μοντέλο ψ-δ-τ περιγράφει την κινητική του προσροφητικού συστήματος που μελετήθηκε, στηρίζοντας την υπόθεση που χαρακτηρίζει το μοντέλο ότι η απομάκρυνση του ΗΑ από υδατικά διαλύματα με τη χρήση όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη οφείλεται κυρίως σε χημειορρόφηση (Bulut et al., 2008a; Koyuncu, 2008). Η κινητική ψ-δ-τ έχει αναφερθεί ως κατάλληλη σε πολλές περιπτώσεις προσρόφησης οργανικών μορίων σε μπεντονίτη (Banat et al., 2007; Bulut et al., 2008a; Bulut et al., 2008b; Koyuncu, 2008; Özcan et al., 2005; Seki and Yurdakoz, 2006) καθώς και σε άλλα προσροφητικά μέσα (Blázquez et al., 2005; Ho, 2006; Loukidou et al., 2005; Lorenc-Grabowska and Gryglewicz, 2005), καταδεικνύοντας ότι το στάδιο της χημικής ρόφησης είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας.

Πίνακας 6.2.1 Παράμετροι του μοντέλου κινητικής ψ-π-τ (ενός και δύο σταδίων) (γραμμική προσαρμογή) για την προσρόφηση του ΗΑ σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M.

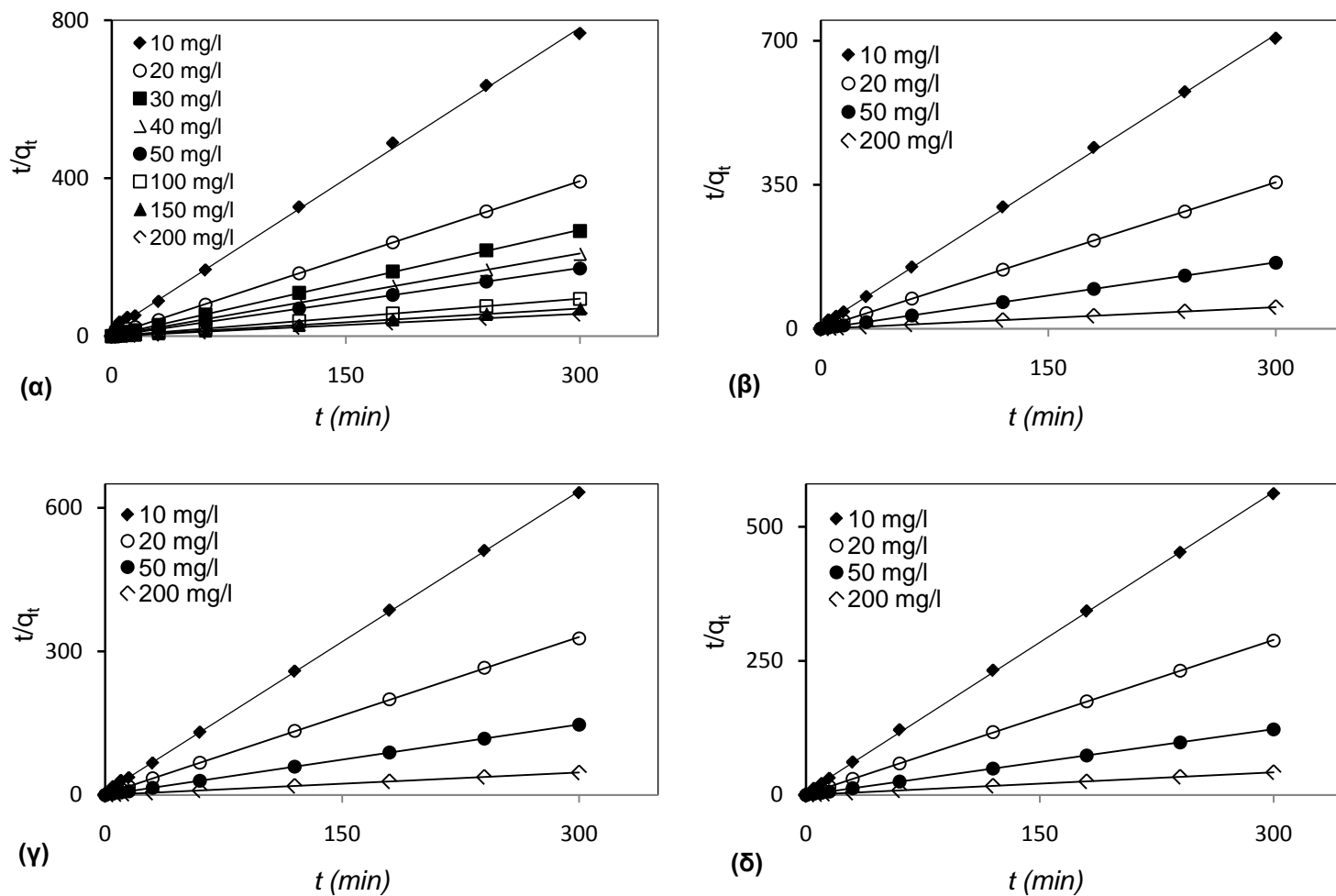
Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren)									
T (K)	Ενός σταδίου					Δύο σταδίων			
	C_o (mg l^{-1})	$q_{e,\text{exp}}$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	q_1 (mg g^{-1})	r^2	k_{1a} (min^{-1})	r_{1a}^2	k_{1b} (min^{-1})	r_{1b}^2
308	10	0,391667	0,0123	0,1712	0,7517	0,084	0,976	0,005	0,926
	20	0,7666	0,0175	0,2106	0,7033	0,109	0,956	0,005	0,943
	30	1,1275	0,0124	0,2603	0,6267	0,136	0,944	0,004	0,853
	40	1,4425	0,0138	0,2708	0,5981	0,199	0,957	0,005	0,946
	50	1,75	0,0136	0,2748	0,5612	0,212	0,908	0,005	0,904
	100	3,1666	0,0149	0,3431	0,5264	0,240	0,954	0,004	0,937
	150	4,2916	0,0155	0,3621	0,4927	0,248	0,954	0,002	0,961
200	5,3333	0,0103	0,3705	0,3925	0,213	0,755	0,002	0,892	
318	10	0,425	0,0121	0,1158	0,7137	0,133	0,985	0,006	0,927
	20	0,8425	0,0233	0,2044	0,8825	0,170	0,995	0,018	0,973
	50	1,8658	0,0156	0,2144	0,6635	0,918	0,911	0,008	0,973
	200	5,6941	0,0225	0,305	0,7125	0,261	0,838	0,014	0,976
328	10	0,475	0,0152	0,1127	0,7253	0,132	0,969	0,007	0,979
	20	0,9166	0,012	0,1438	0,6062	0,166	0,906	0,005	0,914
	50	2,0416	0,0181	0,1919	0,7091	0,209	0,850	0,011	0,979
	200	6,4166	0,0142	0,2182	0,4409	0,266	0,732	0,005	0,970
338	10	0,5341	0,015	0,115	0,804	0,156	0,865	0,012	0,982
	20	1,0416	0,0151	0,154	0,689	0,183	0,939	0,008	0,929
	50	2,45	0,0178	0,1868	0,6833	0,226	0,808	0,011	0,995
	200	7,125	0,0161	0,2147	0,5044	0,288	0,710	0,009	0,991



Σχήμα 6.2.3 Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ-π-τ (ενός σταδίου), στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M στους: (α) 308 K, (β) 318 K, (γ) 328 K και (δ) 338 K.



Σχήμα 6.2.4 Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ-π-τ (δύο σταδίων), στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με H₂SO₄ 3 M στους: (α) 308 K, (β) 318 K, (γ) 328 K και (δ) 338 K.



Σχήμα 6.2.5 Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ - δ - τ στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M στους: (α) 308 K, (β) 318 K, (γ) 328 K και (δ) 338 K.

Πίνακας 6.2.2 Παράμετροι του μοντέλου κινητικής ψ-δ-τ (γραμμική προσαρμογή) για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με H₂SO₄ 3 M.

Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης						
<i>T</i> (K)	<i>C</i> ₀ (mg l ⁻¹)	<i>q</i> _{<i>e,exp</i>} (mg g ⁻¹)	<i>k</i> ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	<i>k</i> ₂ Μέση τιμή	<i>q</i> ₂ (mg g ⁻¹)	<i>r</i> ²
308	10	0,391667	0,4172	0,418	0,3919	0,9989
	20	0,7666	0,4576		0,7715	0,9998
	30	1,1275	0,4415		1,1222	0,9998
	40	1,4425	0,4048		1,4413	0,9999
	50	1,75	0,424		1,7476	0,9999
	100	3,1666	0,4011		3,1645	1
	150	4,2916	0,4147		4,29	1
200	5,3333	0,39	5,3134	1		
318	10	0,425	0,7472	0,67	0,4238	0,9996
	20	0,8425	0,6296		0,8473	0,9999
	50	1,8658	0,6316		1,8660	1
	200	5,6941	0,6754		5,698	1
328	10	0,475	0,8715	0,811	0,4762	0,9999
	20	0,9166	0,7711		0,9134	0,9999
	50	2,0416	0,8191		2,0429	1
	200	6,4166	0,7856		6,4195	1
338	10	0,5341	0,8577	0,827	0,5348	0,9998
	20	1,0416	0,8021		1,0417	1
	50	2,45	0,856		2,4509	1
	200	7,125	0,7948		7,122	1

Η κινητική της προσρόφησης συνήθως ρυθμίζεται από διαφορετικούς μηχανισμούς, ο γενικότερος από τους οποίους είναι αυτός της διάχυσης. Τα μοντέλα ψ-π-τ και ψ-δ-τ δεν παρέχουν σαφείς πληροφορίες για το μηχανισμό της διεργασίας και αδυνατούν να αναγνωρίσουν το μηχανισμό της διάχυσης. Η πιθανότητα να λαμβάνει χώρα ενδο-σωματιδιακή διάχυση διερευνήθηκε με την εφαρμογή του αντίστοιχου μοντέλου και την κατασκευή των διαγραμμάτων *q_t* συναρτήσεως του *t*^{1/2} (Σχήμα 6.2.6). Η εκτίμηση των τιμών των σταθερών *k*_{int,1} και *k*_{int,2} έγινε από την κλίση των γραμμικών τμημάτων και παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.3. Στην περίπτωση που λαμβάνει χώρα ενδο-σωματιδιακή διάχυση τα διαγράμματα αυτά καταλήγουν σε γραμμικές σχέσεις. Αν οι ευθείες περνούν από την αρχή των αξόνων, τότε η διάχυση αποτελεί το στάδιο που ρυθμίζει το ρυθμό της διεργασίας. Σε διαφορετική περίπτωση, ο μηχανισμός της ενδο-σωματιδιακής διάχυσης εμπλέκεται στην προσροφητική διεργασία αλλά η διάχυση εξωτερικής στοιβάδας (boundary layer diffusion) όπως και άλλες κινητικές διεργασίες είναι δυνατό να λειτουργούν ταυτόχρονα συμμετέχοντας στον έλεγχο του ρυθμού της ρόφησης.

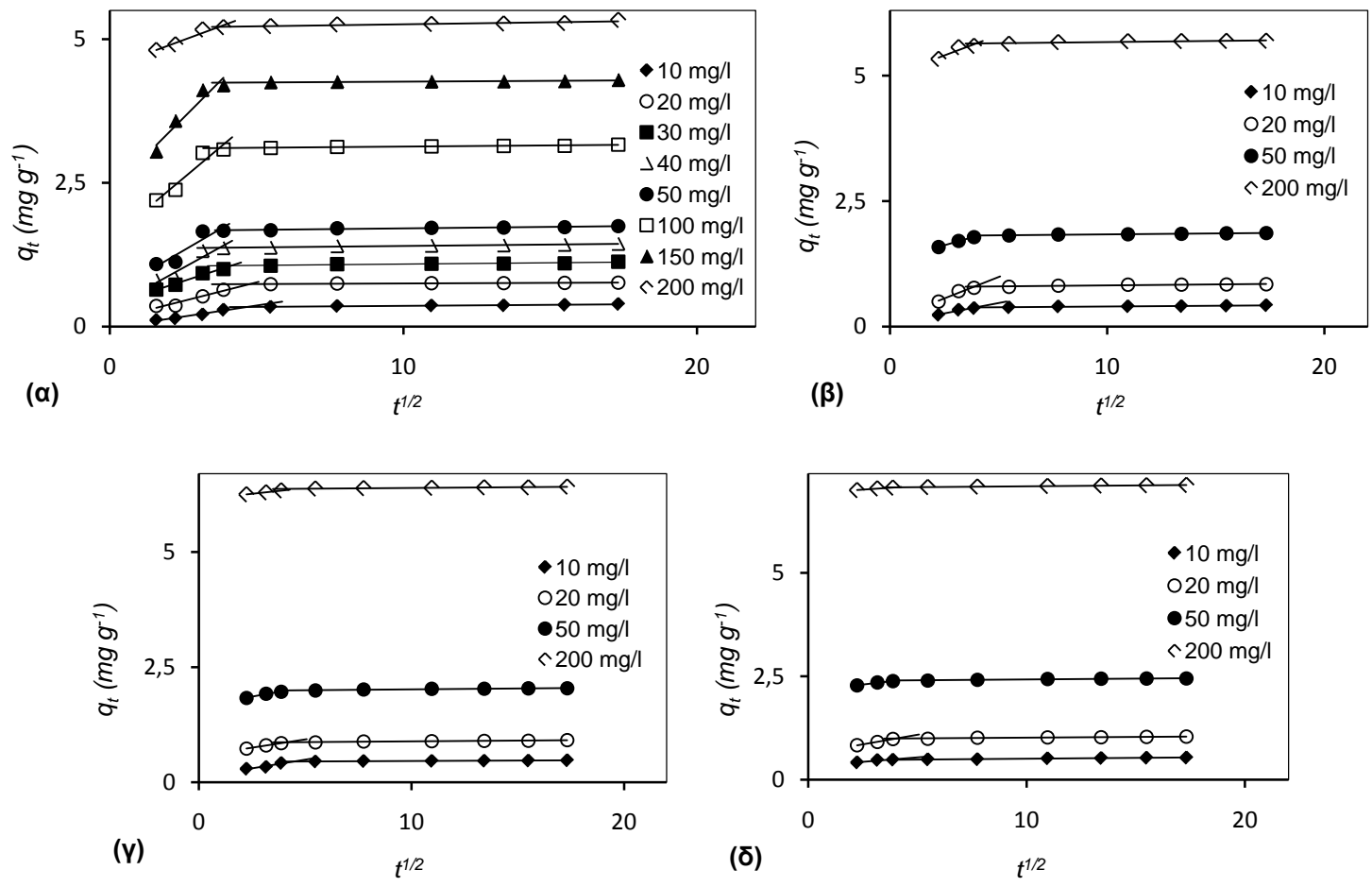
Σε κάθε περίπτωση, τα διαγράμματα *q_t* συναρτήσεως του *t*^{1/2} για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H₂SO₄ παρουσιάζουν πολύ-γραμμικότητα, δεικνύοντας ότι λαμβάνουν χώρα δύο στάδια. Παρατηρείται ότι τα γενικά χαρακτηριστικά των διαγραμμάτων είναι ένα αρχικό γραμμικό τμήμα (0–15 min) και ένα τμήμα σταθεροποίησης της κατάστασης (μετά τα 15 min). Το αρχικό γραμμικό τμήμα αντιπροσωπεύει το στάδιο της προσρόφησης κατά το οποίο λαμβάνει χώρα και η ενδο-σωματιδιακή διάχυση ενώ το επόμενο τμήμα αποτελεί την τελική φάση ισορροπίας, όπου ενδο-σωματιδιακή διάχυση επιβραδύνεται λόγω της μικρής συγκέντρωσης του εναπομείναντος HA στο διάλυμα (Al-Asheh et al., 2003; Banat et al., 2007; Lorenc-Grabowska and Gryglewicz, 2005). Είναι φανερό από τα διαγράμματα ότι οι ευθείες δεν

περνούν από την αρχή των αξόνων και αυτό είναι πιο εμφανές για το δεύτερο στάδιο της διεργασίας. Συμπεραίνεται ότι η ενδο-σωματιδιακή διάχυση εμπλέκεται στην προσροφητική διεργασία αλλά δεν έχει τον κυρίαρχο ρόλο στον έλεγχο του ρυθμού της ρόφησης.

Το μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης έχει αναφερθεί ότι ισχύει σε πολλές περιπτώσεις προσρόφησης οργανικών μορίων σε μπεντονίτη (Banat et al., 2007; Koyuncu, 2008; Özcan et al., 2005; Seki and Yurdakoz, 2006) καθώς και σε άλλα προσροφητικά μέσα (Chang and Juang, 2004; Lorenc-Grabowska and Gryglewicz, 2005).

Πίνακας 6.2.3 Συντελεστές του μοντέλου ενδο-σωματιδιακής διάχυσης για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M.

Μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης					
T (K)	C_o (mg l^{-1})	$K_{\text{int}1}$	r_1^2	$K_{\text{int}2}$	r_2^2
308	10	0,0776	0,9699	0,0036	0,9362
	20	0,1295	0,9342	0,002	0,9425
	30	0,1643	0,9834	0,0045	0,8784
	40	0,2821	0,8944	0,0049	0,9393
	50	0,2973	0,8734	0,0052	0,9037
	100	0,4278	0,9338	0,0041	0,9214
	150	0,5114	0,9297	0,0028	0,8343
318	200	0,1883	0,9542	0,0071	0,8184
	10	0,0828	0,9585	0,0031	0,9377
	20	0,1708	0,9552	0,004	0,8531
	50	0,1228	0,9955	0,0039	0,9793
328	200	0,1625	0,876	0,0046	0,8252
	10	0,0748	0,9309	0,0019	0,968
	20	0,0713	1	0,0034	0,9208
	50	0,0823	0,9813	0,0038	0,8846
338	200	0,0506	0,9943	0,0032	0,959
	10	0,0424	0,8849	0,0041	0,9581
	20	0,0916	0,9999	0,0036	0,8613
	50	0,0616	0,987	0,004	0,931
	200	0,0361	0,9725	0,0043	0,9946



Σχήμα 6.2.6 Εφαρμογή του μοντέλου ενδο-σωματιδιακής διάχυσης στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M στους (α) 308 K, (β) 318 K, (γ) 328 K και (δ) 338 K.

Μη γραμμική προσαρμογή

Θεωρήθηκε σκόπιμο να εφαρμοστεί η μη γραμμική προσαρμογή στην αξιολόγηση των δύο μοντέλων (ψ - π - τ και ψ - δ - τ), παρόλο που με τη γραμμική προσαρμογή το μοντέλο ψ - δ - τ απεδείχθη επαρκέστερο από το ψ - π - τ . Προσφάτως στη βιβλιογραφία (Ho, 2004b) κρίνεται απαραίτητη μια περαιτέρω εμβάθυνση στη διερεύνηση των μοντέλων. Με τη μέθοδο της μη γραμμικής προσαρμογής εκτιμάται σωστότερα ο συντελεστής προσαρμογής της καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα, προκειμένου να αποδειχθεί ποιο μοντέλο κινητικής είναι καταλληλότερο. Η μη γραμμική προσαρμογή πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του “Solver add-in” της Microsoft Excel. Η εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων βασίστηκε στη μεγιστοποίηση του συντελεστή προσαρμογής r^2 , ο οποίος εκφράζεται ως:

$$r^2 = \frac{\sum (q_m - \bar{q}_t)^2}{\sum (q_m - \bar{q}_t)^2 + \sum (q_m - q_t)^2} \quad (6.2.1)$$

όπου: q_m η ποσότητα που έχει προσροφηθεί στον μπεντονίτη κάθε χρονική στιγμή t , υπολογιζόμενη από το μοντέλο, q_t η πειραματική τιμή της προσροφημένης ποσότητας τη χρονική στιγμή t και \bar{q}_t ο μέσος όρος των q_t . Με τη χρήση του πρότυπου συντελεστή απόκλισης S.D. (standard deviation) εκτιμήθηκε ποσοτικά η προσαρμοστικότητα κάθε μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα κινητικής:

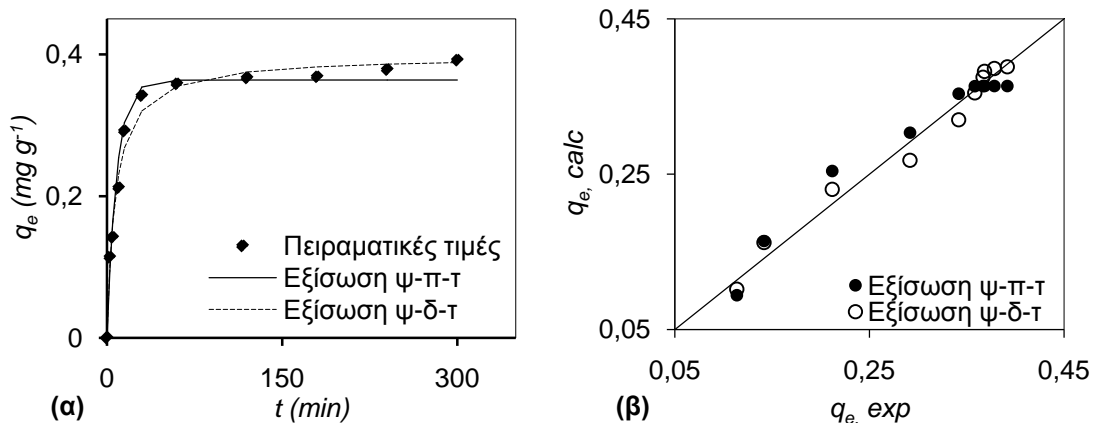
$$S.D. = \sqrt{\frac{\sum [(q_{t, \text{exper}} - q_{t, \text{calc}}) / q_{t, \text{exper}}]^2}{\nu - 1}} \quad (6.2.2)$$

όπου: $q_{t, \text{exper}}$ οι πειραματικές τιμές των προσροφημένων ποσοτήτων κάθε χρονική στιγμή t , $q_{t, \text{calc}}$ οι τιμές των προσροφημένων ποσοτήτων κάθε χρονική στιγμή t υπολογιζόμενες από τα μοντέλα και ν ο αριθμός των δεδομένων.

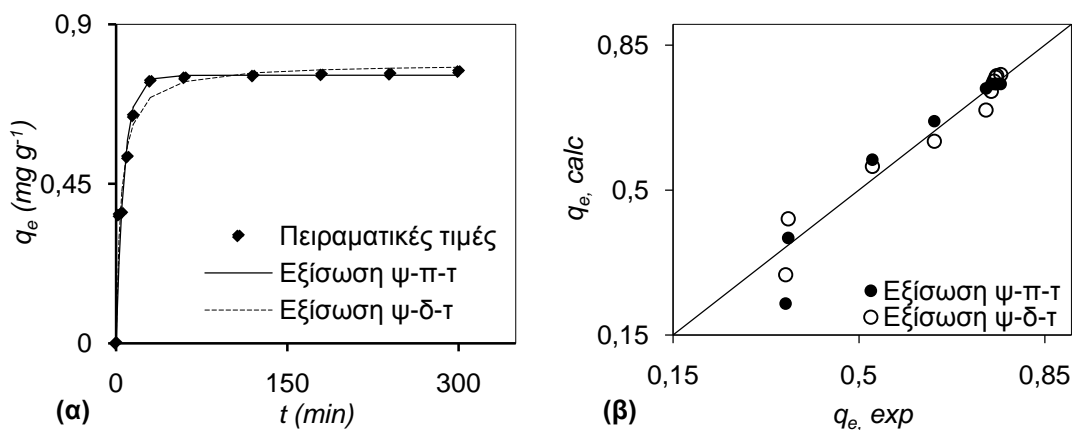
Στον Πίνακα 6.2.4 συνοψίζονται οι τιμές των παραμέτρων των μοντέλων κινητικής, οι συντελεστές προσαρμογής r^2 των καμπυλών καθώς και οι τιμές του πρότυπου συντελεστή απόκλισης S.D., που προκύπτουν από τη μη γραμμική προσαρμογή, για κάθε περίπτωση που μελετήθηκε. Στα Σχήματα 6.2.7(α)-6.2.26(α) παρουσιάζονται τα διαγράμματα της μη γραμμικής προσαρμογής των μοντέλων κινητικής στα πειραματικά δεδομένα. Τα Σχήματα 6.2.7(β)- 6.2.26(β) αποτελούν τα σχετικά διαγράμματα διασποράς ($q_{t, \text{exper}}$ vs. $q_{t, \text{calc}}$) των μοντέλων, τα οποία κατασκευάστηκαν για κάθε αρχική συγκέντρωση του HA που χρησιμοποιήθηκε, σε θερμοκρασίες 308-338 K.

Όσον αφορά στην εξίσωση ψ - π - τ , οι τιμές του συντελεστή προσαρμογής r^2 κυμαίνονται μεταξύ 0,9671-0,9983 και οι τιμές του πρότυπου συντελεστή απόκλισης S.D. βρίσκονται μεταξύ 0,0134 και 0,1305. Οι αντίστοιχες τιμές για την εξίσωση ψ - δ - τ κυμαίνονται μεταξύ 0,971-0,9999 και 0,0027-0,0906. Παρατηρείται ότι και οι δύο εξισώσεις χαρακτηρίζονται από ικανοποιητικές τιμές r^2 και S.D. και οι υπολογιζόμενες τιμές των q_1 και q_2 βρίσκονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές q_{exp} . Σε κάθε περίπτωση, οι τιμές του r^2 που προκύπτουν από την εφαρμογή του μοντέλου ψ - δ - τ στα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του HA είναι υψηλότερες από αυτές που λαμβάνονται με τη χρήση του μοντέλου ψ - π - τ . Επιπλέον, οι τιμές του S.D. είναι πάντα χαμηλότερες για την εξίσωση ψ - δ - τ . Με βάση, λοιπόν, τα αποτελέσματα του μη γραμμικού συσχετισμού εξάγεται το συμπέρασμα ότι και οι δύο εξεταζόμενες εξισώσεις έχουν την ικανότητα να περιγράψουν την εξέλιξη της κινητικής του φαινομένου αλλά η εξίσωση ψ - δ - τ παρουσιάζει σχετικά καλύτερη προσαρμογή. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται και από τη

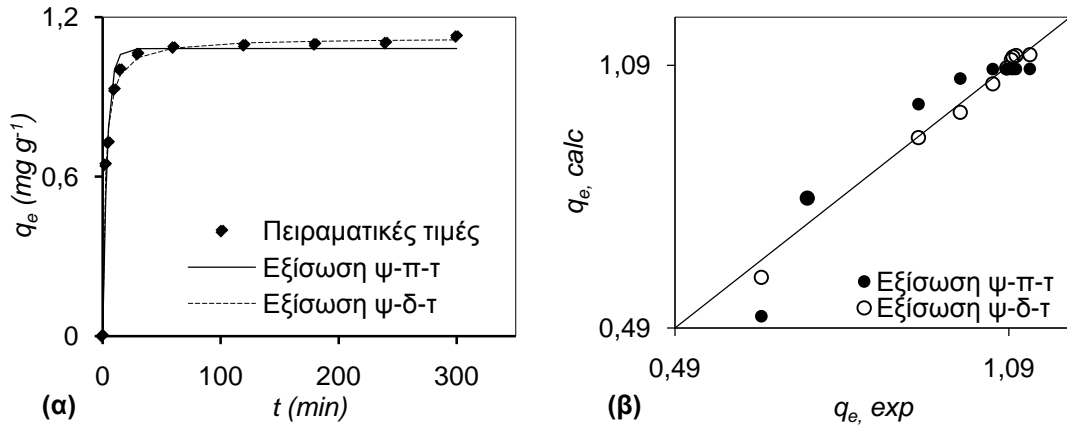
μελέτη των διαγραμμάτων διασποράς. Σε κάθε θερμοκρασία και για κάθε αρχική συγκέντρωση του HA η εφαρμογή της εξίσωσης ψ-δ-τ αντιπροσωπεύεται από σημεία που κείνται με συμμετρικό, συνεχή και συνεκτικό τρόπο γύρω από την τετραγωνική διαγώνιο, τουλάχιστο σε μεγαλύτερο βαθμό από τα αντίστοιχα σημεία του μοντέλου ψ-π-τ, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις τοποθετούνται σχεδόν παράλληλα με τον οριζόντιο άξονα. Άρα, το μοντέλο ψ-δ-τ χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ευελιξία και έχει τη ικανότητα αποτελεσματικότερης ποσοτικής εκτίμησης της αυξανόμενης προσροφημένης ποσότητας του HA (q_t) καθ' όλη τη χρονική διάρκεια του φαινομένου.



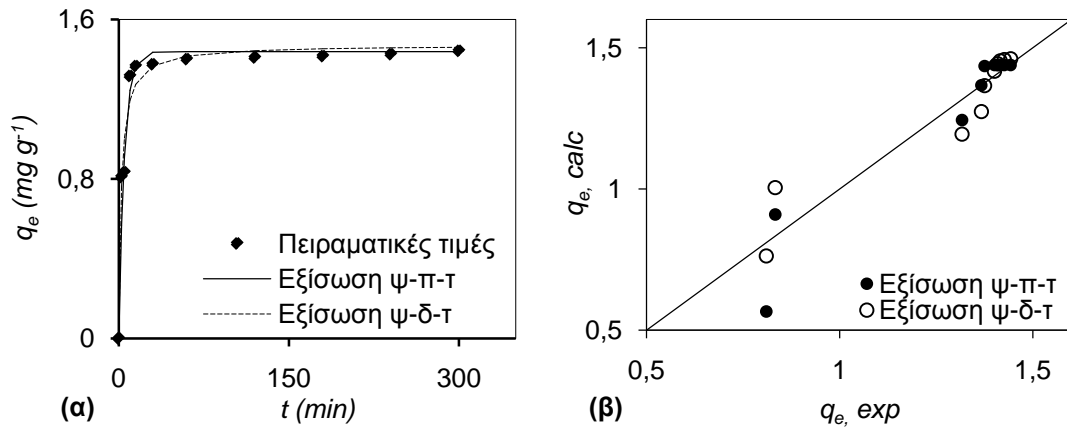
Σχήμα 6.2.7 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 10 \text{ mg l}^{-1}$ στους 308 K.



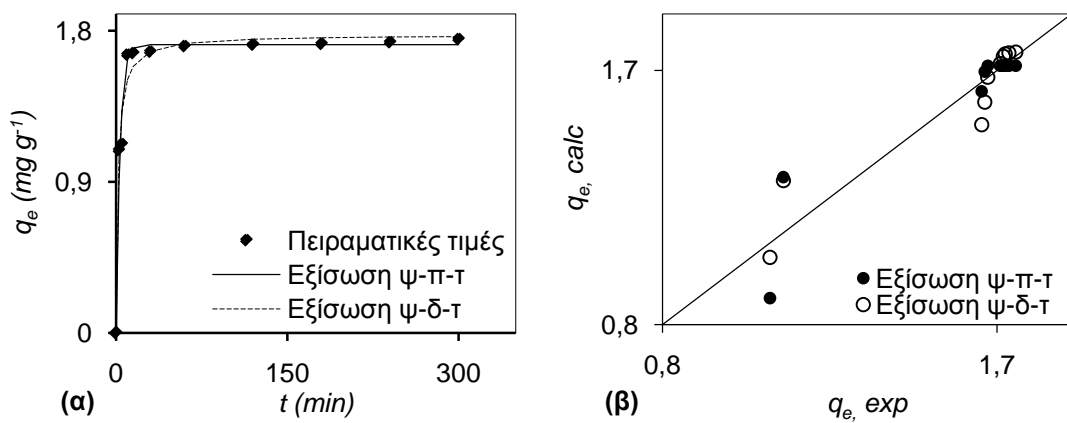
Σχήμα 6.2.8 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$ στους 308 K.



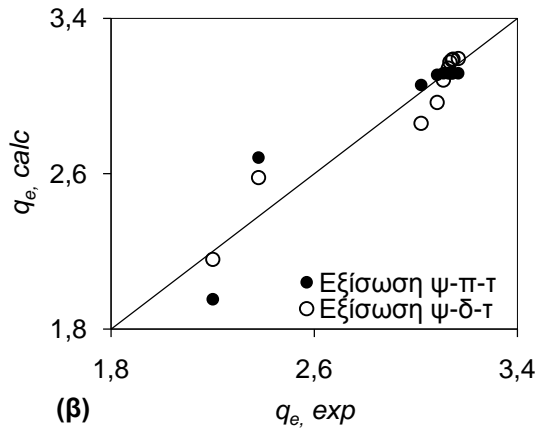
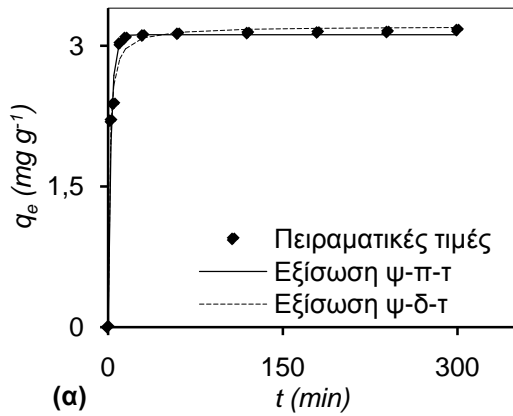
Σχήμα 6.2.9 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 30 \text{ mg l}^{-1}$ στους 308 K.



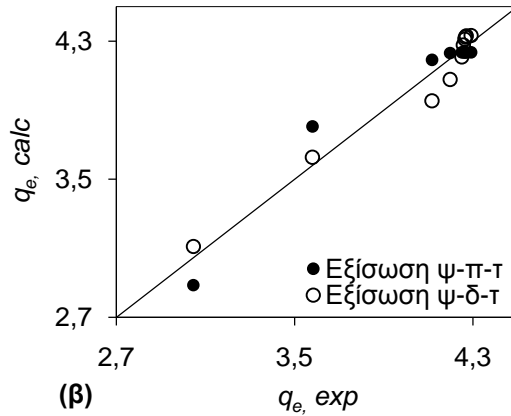
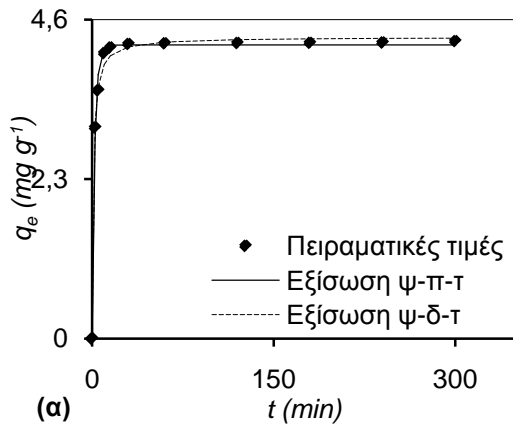
Σχήμα 6.2.10 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 40 \text{ mg l}^{-1}$ στους 308 K.



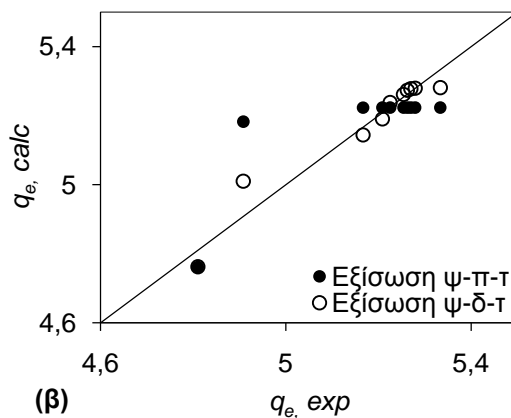
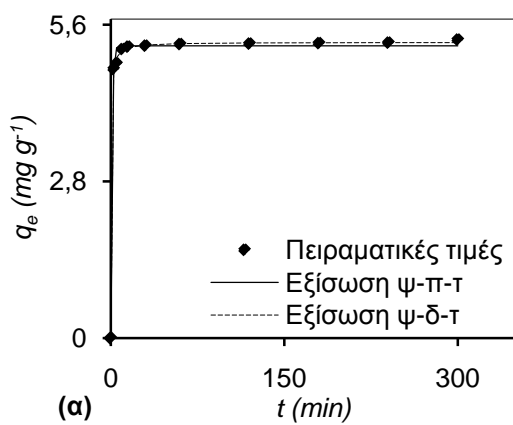
Σχήμα 6.2.11 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 50 \text{ mg l}^{-1}$ στους 308 K.



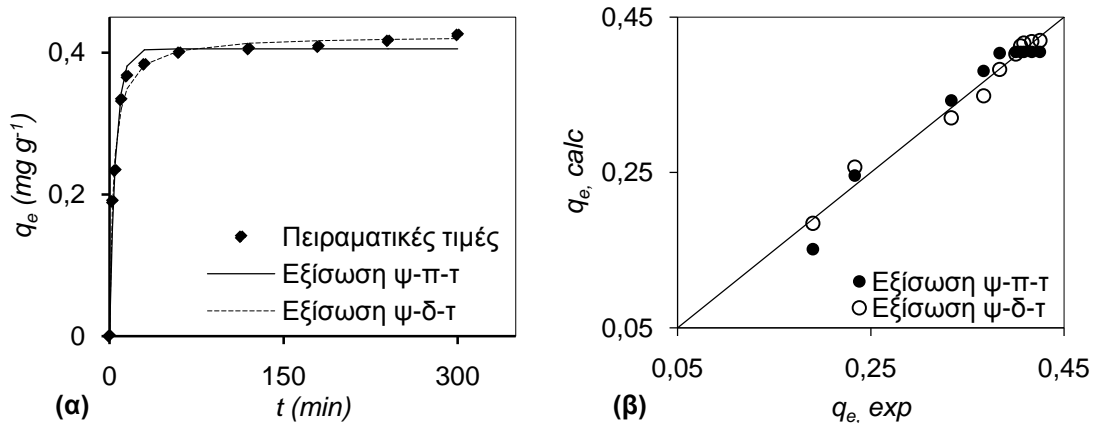
Σχήμα 6.2.12 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 100 \text{ mg l}^{-1}$ στους 308 K.



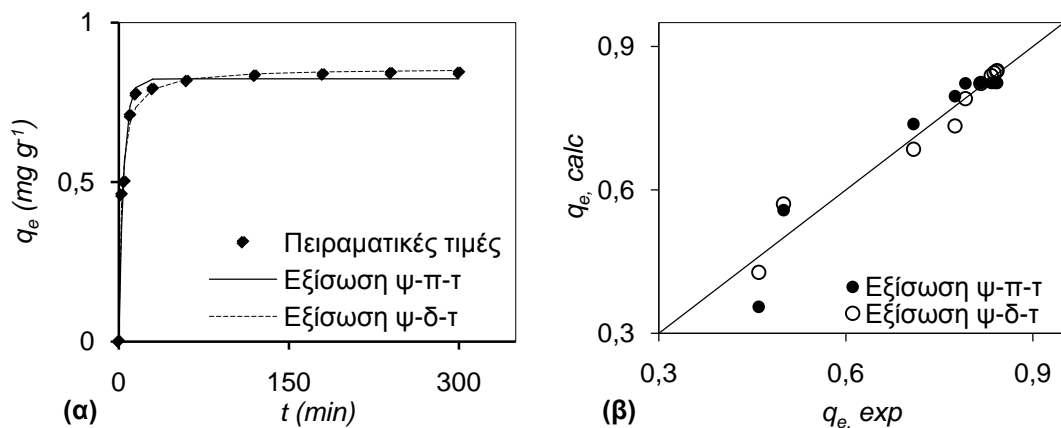
Σχήμα 6.2.13 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 150 \text{ mg l}^{-1}$ στους 308 K.



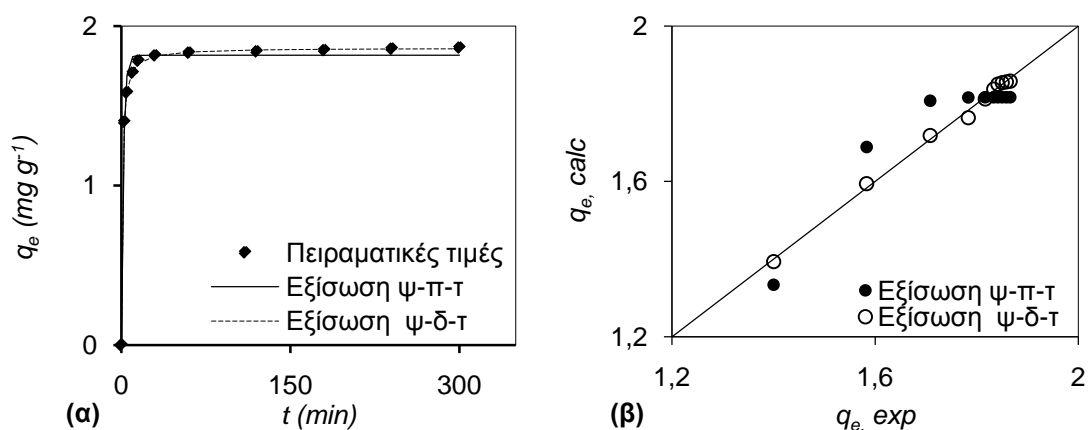
Σχήμα 6.2.14 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 200 \text{ mg l}^{-1}$ στους 308 K.



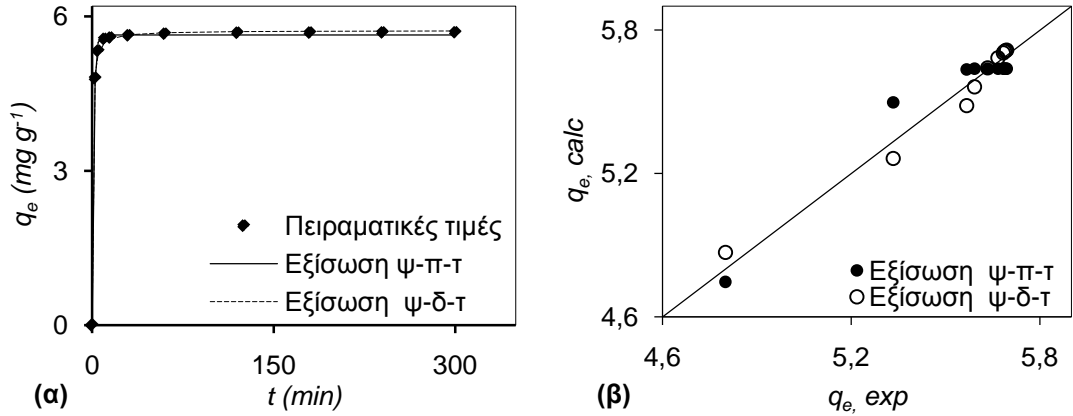
Σχήμα 6.2.15 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 10 \text{ mg l}^{-1}$ στους 318 K.



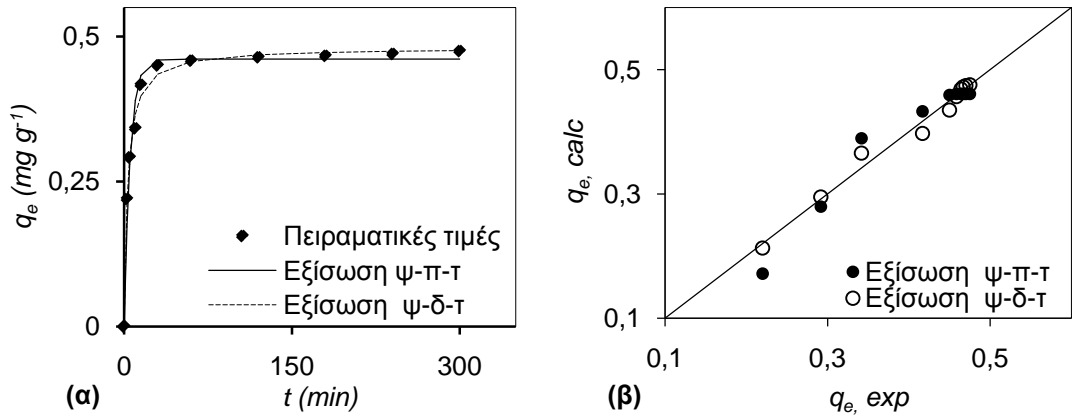
Σχήμα 6.2.16 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$ στους 318 K.



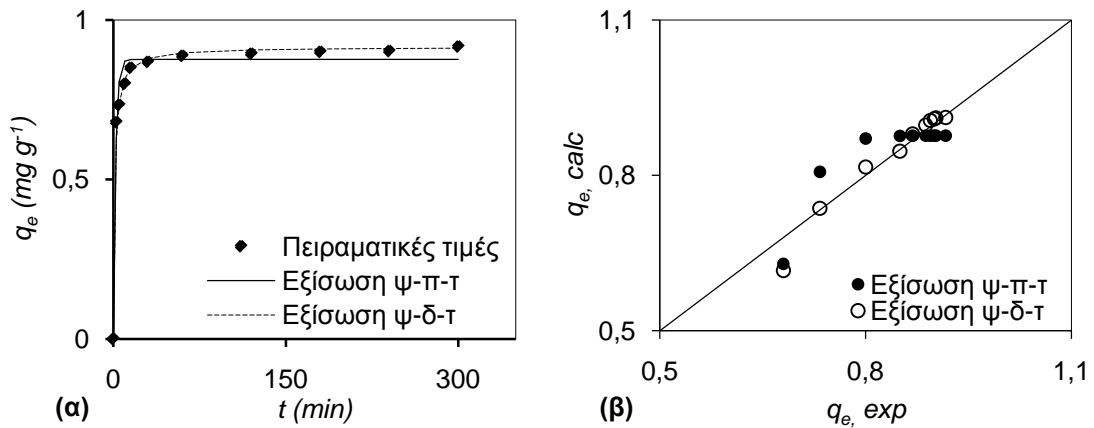
Σχήμα 6.2.17 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 50 \text{ mg l}^{-1}$ στους 318 K.



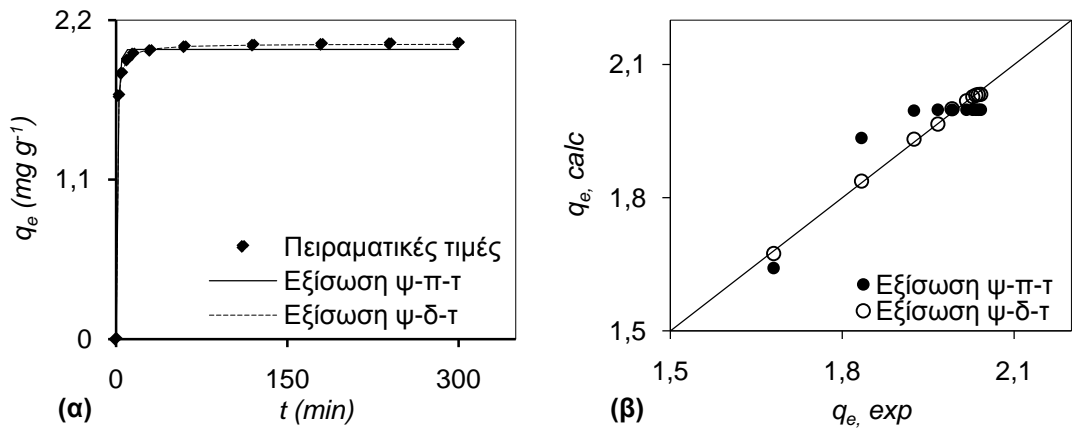
Σχήμα 6.2.18 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 200 \text{ mg l}^{-1}$ στους 318 K.



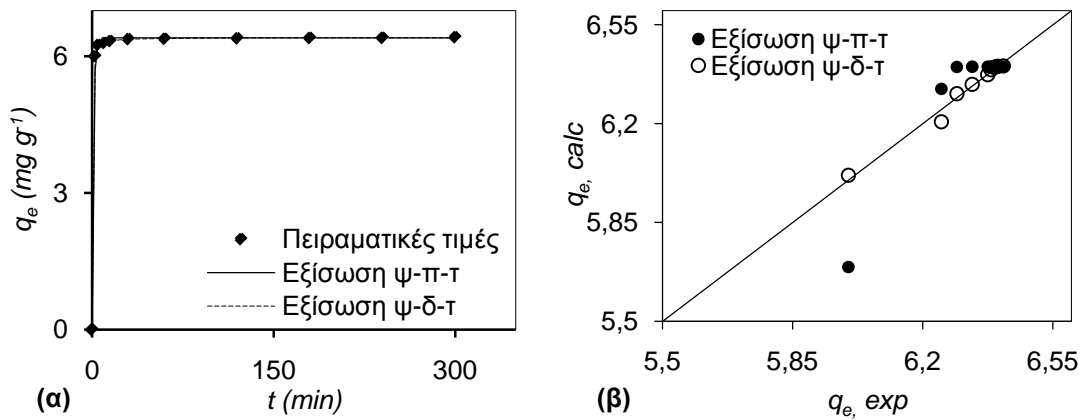
Σχήμα 6.2.19 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 10 \text{ mg l}^{-1}$ στους 328 K.



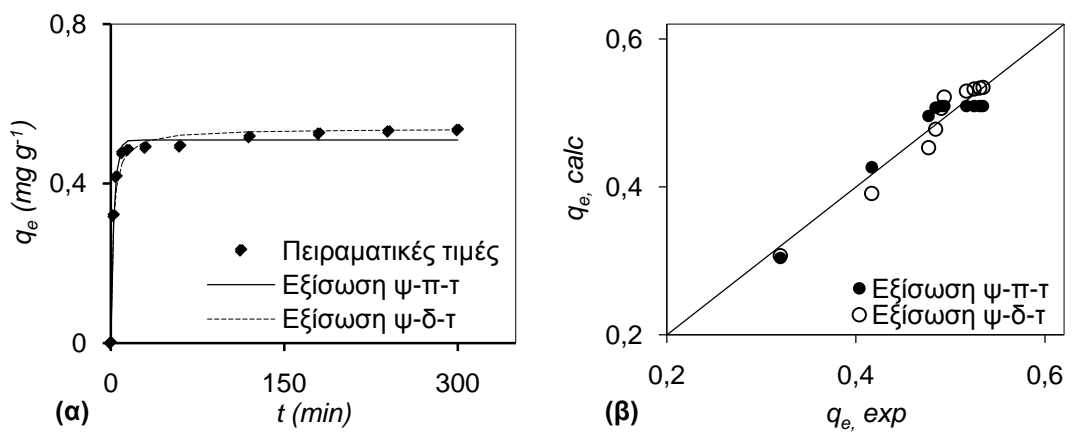
Σχήμα 6.2.20 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$ στους 328 K.



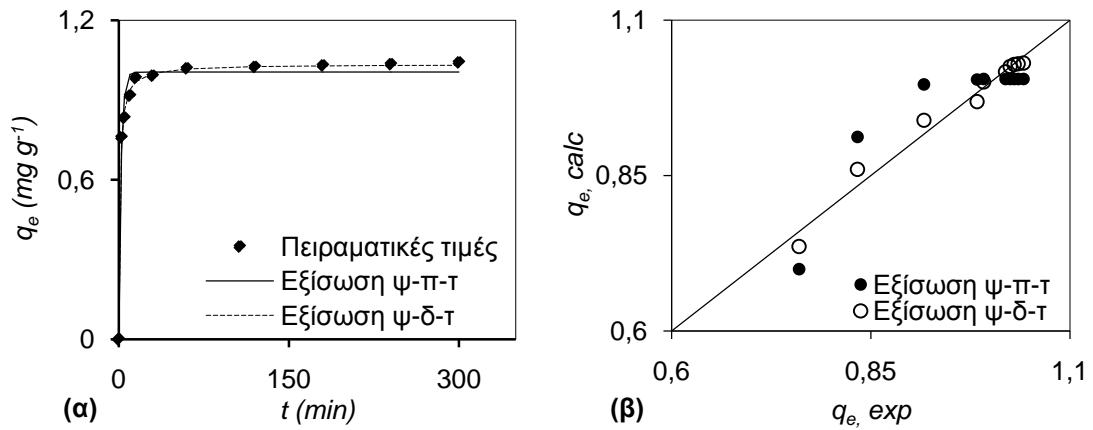
Σχήμα 6.2.21 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 50 \text{ mg l}^{-1}$ στους 328 K.



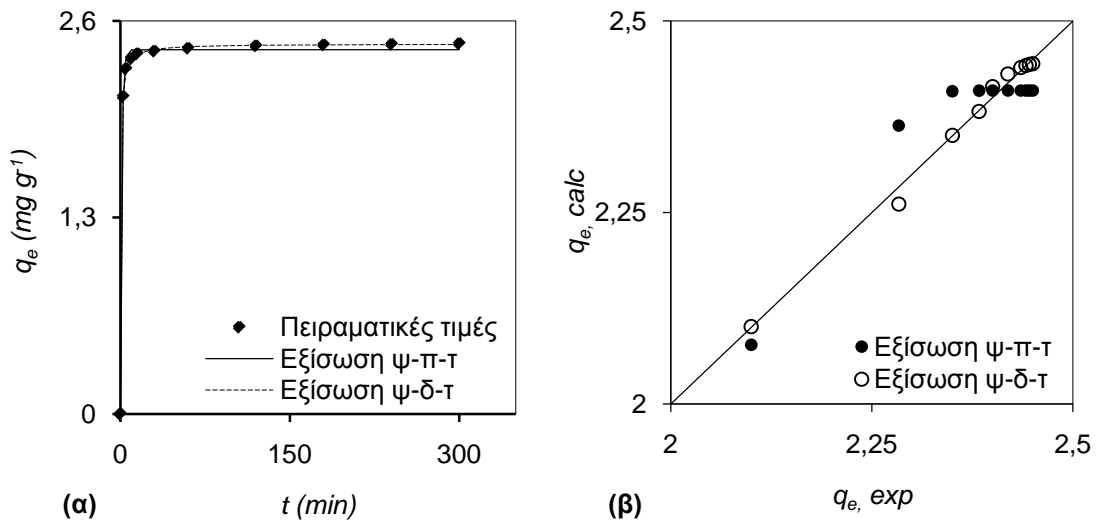
Σχήμα 6.2.22 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 200 \text{ mg l}^{-1}$ στους 328 K.



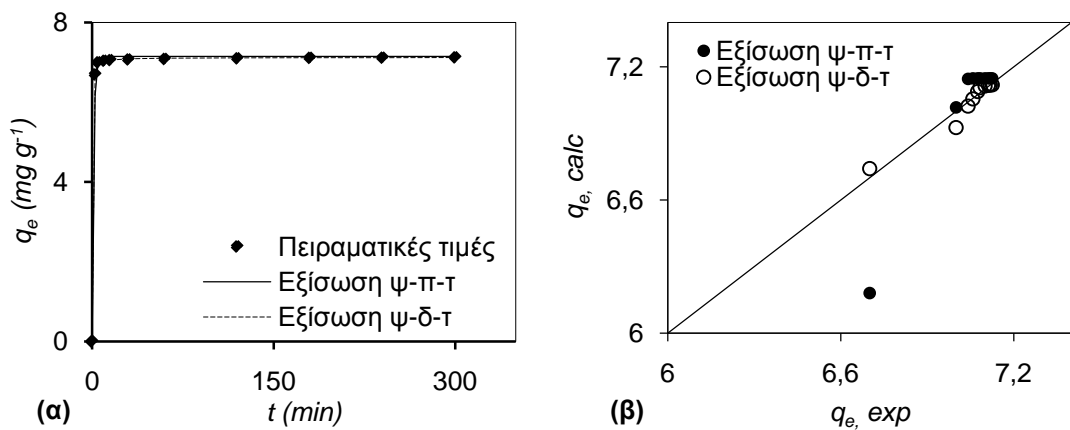
Σχήμα 6.2.23 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 10 \text{ mg l}^{-1}$ στους 338 K.



Σχήμα 6.2.24 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$ στους 338 K.



Σχήμα 6.2.25 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 50 \text{ mg l}^{-1}$ στους 338 K.



Σχήμα 6.2.26 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για $C_{o,HA} = 200 \text{ mg l}^{-1}$ στους 338 K.

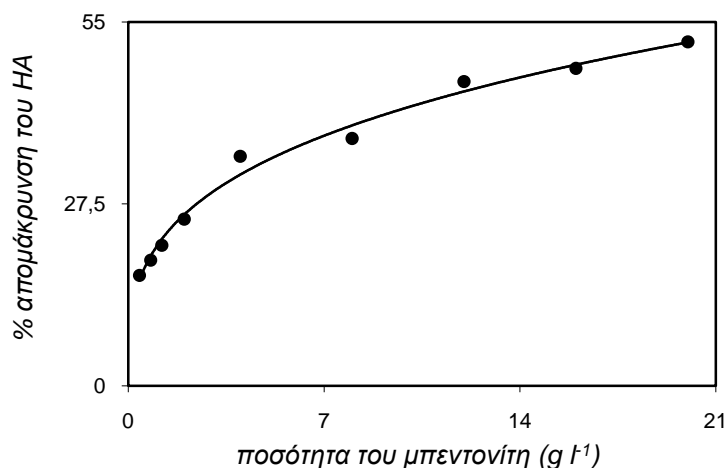
Πίνακας 6.2.4 Παράμετροι των μοντέλων ψ-π-τ και ψ-δ-τ (μη γραμμική προσαρμογή) για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με H₂SO₄ 3 M.

<i>T</i> (K)	<i>C_o</i> (mg l ⁻¹)	<i>q_{e,exp}</i> (mg g ⁻¹)	Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren)				Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης			
			<i>k₁</i> (min ⁻¹)	<i>q₁</i> (mg g ⁻¹)	<i>r</i> ²	S.D.	<i>k₂</i> (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	<i>q₂</i> (mg g ⁻¹)	<i>r</i> ²	S.D.
308	10	0,391667	0,12	0,3637	0,9764	0,1077	0,3462	0,3977	0,9871	0,0765
	20	0,7666	0,142	0,7562	0,9692	0,1305	0,3032	0,7899	0,9797	0,0906
	30	1,1275	0,2597	1,0819	0,974	0,08	0,4177	1,1225	0,9947	0,0354
	40	1,4425	0,2	1,439	0,9671	0,1082	0,2926	1,4717	0,971	0,0824
	50	1,75	0,2942	1,7169	0,9728	0,0847	0,3169	1,7756	0,9759	0,0675
	100	3,1666	0,3941	3,1177	0,983	0,0571	0,2572	3,2066	0,9902	0,0372
	150	4,2916	0,4576	4,2359	0,9946	0,0287	0,2314	4,3479	0,9963	0,0203
	200	5,3333	0,9702	5,2237	0,9959	0,0212	0,688	5,2859	0,9993	0,0086
318	10	0,425	0,187	0,4053	0,9843	0,0764	0,7252	0,4243	0,9927	0,0425
	20	0,8425	0,2259	0,824	0,9763	0,0883	0,4644	0,8571	0,9877	0,0568
	50	1,8658	0,5301	1,817	0,9893	0,0367	0,6371	1,8633	0,9997	0,0055
	200	5,6941	0,7374	5,6389	0,9983	0,0134	0,3979	5,725	0,9993	0,0088
328	10	0,475	0,1865	0,4611	0,9776	0,0899	0,6621	0,4808	0,9941	0,0328
	20	0,9166	0,5059	0,8767	0,9763	0,0562	0,9	0,9154	0,9933	0,0332
	50	2,0416	0,6891	1,9984	0,9934	0,0271	0,9063	2,0368	0,9999	0,0029
	200	6,4166	0,88	6,4017	0,9968	0,0189	0,9625	6,4079	0,9999	0,0027
338	10	0,5341	0,3633	0,5093	0,987	0,0569	0,99	0,5379	0,9896	0,0543
	20	1,0416	0,4759	1,0054	0,9786	0,0545	0,9529	1,0344	0,9976	0,0184
	50	2,45	0,7928	2,4091	0,9969	0,0179	0,99	2,4476	0,9998	0,0042
	200	7,125	0,8	7,1486	0,9934	0,0272	0,9915	7,123	0,9998	0,0043

6.2.2 Ισορροπία της προσρόφησης

6.2.2.1 Επίδραση της ποσότητας του μπεντονίτη

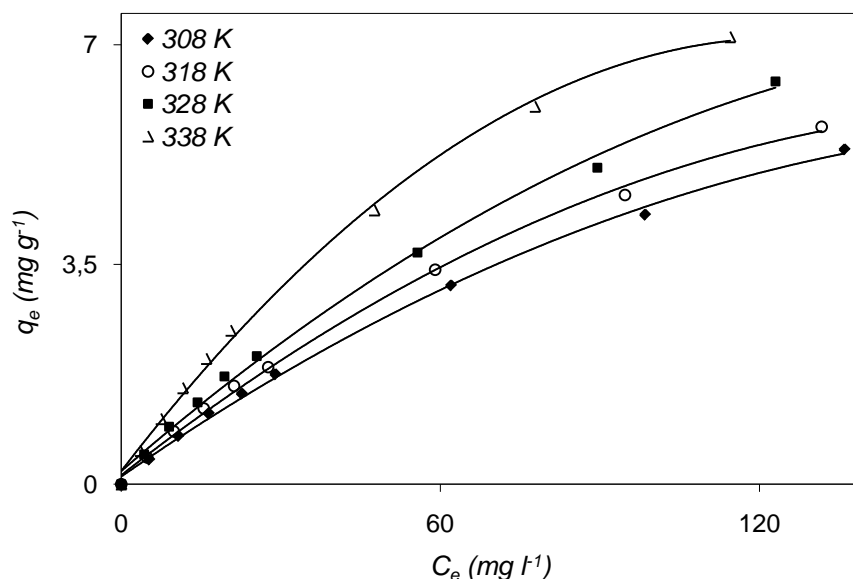
Η επίδραση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας μπεντονίτη, ενεργοποιημένου με H_2SO_4 3 M, στην απομάκρυνση του HA φαίνεται στο Σχήμα 6.2.27. Αύξηση στην ποσότητα του προσροφητικού μέσου από 0,4 σε 12 g l^{-1} , είχε σα συνέπεια την αύξηση της απομάκρυνσης της οργανικής ένωσης από 16,7% σε 46%, ενώ η κατακρατούμενη ποσότητα του HA στον μπεντονίτη ελαττώθηκε από 8,35 σε $0,766 \text{ mg g}^{-1}$. Μια εξήγηση για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της προσρόφησης με τη χρήση μεγαλύτερης ποσότητας στερεού είναι η αύξηση της επιφάνειας στην οποία μπορεί να λάβει χώρα η προσρόφηση. Ωστόσο, μικρή αύξηση της αποτελεσματικότητας της διεργασίας παρατηρήθηκε με περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του μπεντονίτη. Συγκεκριμένα, όταν η ποσότητα του στερεού αυξήθηκε από 12 σε 20 g l^{-1} η μεταβολή της επί τοις εκατό απομάκρυνσης του HA ήταν έξι ποσοστιαίες μονάδες, δηλαδή αυξήθηκε από 46% σε 52%. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ προσροφητικού μέσου και προσροφούμενης ουσίας, στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (Bayrak et al., 2006). Η προσροφητική διεργασία προσεγγίζει το σημείο κορεσμού, πέρα από το οποίο δεν είναι δυνατή η απομάκρυνση του HA.



Σχήμα 6.2.27 Επίδραση της ποσότητας του ενεργοποιημένου με H_2SO_4 3 M μπεντονίτη στην απομάκρυνση του HA ($C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $T = 308 \text{ K}$, $t = 5 \text{ h}$).

6.2.2.2 Ισόθερμες προσρόφησης - Επίδραση της θερμοκρασίας

Οι ισόθερμες προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M μελετήθηκαν στους 308-338 K και για αρχική συγκέντρωση της οργανικής ένωσης από 10 έως 200 mg l^{-1} (Σχήμα 6.2.28). Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των χουμικών διαλυμάτων από 10 σε 200 mg l^{-1} είχε σα συνέπεια την αύξηση της κατακρατούμενης ποσότητας του HA ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού από 0,3916 σε $5,333 \text{ mg g}^{-1}$ στους 308 K, από 0,475 σε $5,6941 \text{ mg g}^{-1}$ στους 318 K, από 0,475 σε $6,4166 \text{ mg g}^{-1}$ στους 328 K και από 0,5341 σε $7,125 \text{ mg g}^{-1}$ στους 338 K. Αυτό αποδίδεται στην αύξηση της κινητήριας δύναμης μάζας, γεγονός που καθιστά δυνατή τη μεταφορά μεγαλύτερου αριθμού χουμικών μορίων από το διάλυμα στην επιφάνεια προσρόφησης. Από την άλλη μεριά, παρατηρήθηκε μια αύξηση του επί τοις εκατό ποσοστού (%) της προσρόφησης του HA με την ελάττωση της αρχικής συγκέντρωσης. Για παράδειγμα, στους 308 K η επί τοις εκατό απομάκρυνση αυξήθηκε από 32 σε 47% όταν η αρχική συγκέντρωση υπέστη μείωση από 200 σε 10 mg l^{-1} . Η αυξημένη απομάκρυνση σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι σημαντική στη βιομηχανική εφαρμογή της μεθόδου της προσρόφησης.



Σχήμα 6.2.28 Ισόθερμες προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με διάλυμα H₂SO₄ 3 M ($C_{o,HA} = 10-200$ mg l⁻¹, t= 5 h).

Η αύξηση της θερμοκρασίας είχε θετική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στις περιπτώσεις κατά τις οποίες χρησιμοποιήθηκε HA αρχικής συγκέντρωσης 20 και 200 mg l⁻¹, η αύξηση της θερμοκρασίας από 308 σε 338 K είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της κατακρατούμενης ποσότητας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού από 0,7666 σε 1,0416 mg g⁻¹ και από 5,333 σε 7,125 mg g⁻¹, αντίστοιχα. Αυτή η συμπεριφορά, συνήθως δεν παρατηρείται σε περιπτώσεις κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα φυσική ρόφηση και επομένως αποκαλύπτεται ότι το φαινόμενο της προσρόφησης του HA σε όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη οφείλεται κυρίως σε χημιορρόφηση ενδόθερμου χαρακτήρα.

6.2.2.3 Μοντέλα ισοθέρμων

Γραμμική προσαρμογή

Η γραμμική προσαρμογή χρησιμοποιείται συχνά για τον προσδιορισμό του μοντέλου που περιγράφει με ακρίβεια τα πειραματικά αποτελέσματα των ισοθέρμων της προσρόφησης. Η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων εφαρμόζεται για την εκτίμηση των τιμών των παραμέτρων των μοντέλων. Η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων ισορροπίας έγινε με προσαρμογή στα μοντέλα προσρόφησης Langmuir, Freundlich, και Temkin.

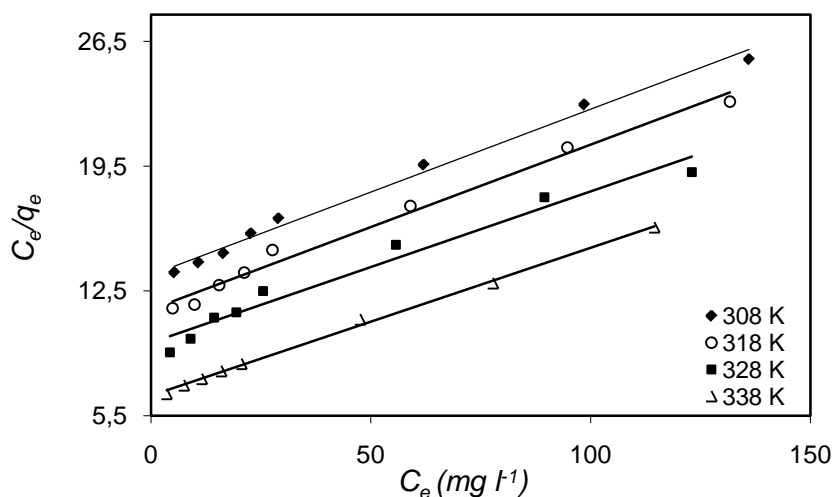
Η μελέτη της ικανότητας προσαρμογής της γραμμικής εξίσωσης Langmuir στα δεδομένα ισορροπίας του υπό εξέταση προσροφητικού συστήματος, έγινε με την κατασκευή των διαγραμμάτων C_e / q_e συναρτήσεως του C_e (Σχήμα 6.2.29). Οι παράμετροι q_m και K_L υπολογίστηκαν από την κλίση και την τεταγμένη επί τη αρχή των προκυπτουσών ευθειών, αντίστοιχα. Τα βασικά χαρακτηριστικά της ισόθερμου Langmuir είναι δυνατό να αποδοθούν από το R_L (Anirudhan et al., 2008), το οποίο αποτελεί μια αδιάστατη σταθερά αποκαλούμενη «παράγοντας διαχωρισμού» και ορίζεται ως:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_o} \quad (6.2.3)$$

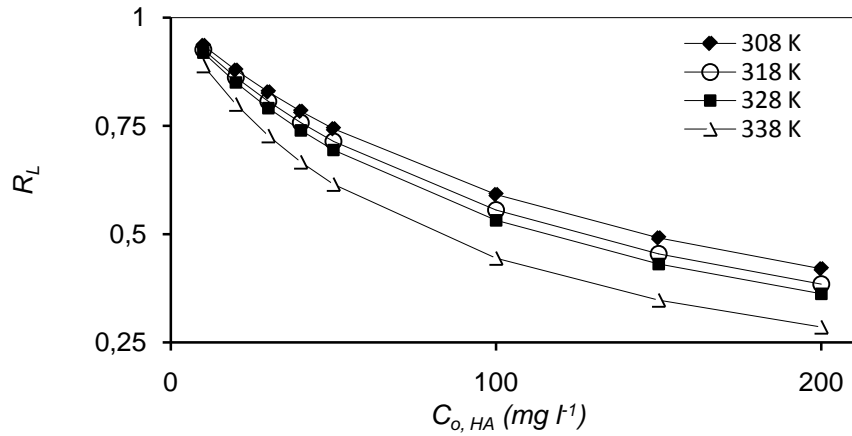
όπου C_o η αρχική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος της ουσίας που πρόκειται να προσροφηθεί. Η παράμετρος R_L υποδηλώνει τον τύπο της ισόθερμου, ο οποίος μπορεί να είναι μη αναστρέψιμος ($R_L=0$), ευνοϊκός ($0 < R_L < 1$), γραμμικός ($R_L=1$) ή μη ευνοϊκός ($R_L > 1$). Οι τιμές του R_L που υπολογίστηκαν για την προσρόφηση του ΗΑ σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M, ήταν μεταξύ 0,9354 και 0,4201 στους 308 K, 0,9259 και 0,3846 στους 318 K, 0,9191 και 0,3623 στους 328 K και 0,8888 και 0,2857 στους 338 K (Σχήμα 6.2.30), αποτελώντας ένδειξη για ευνοϊκή προσρόφηση.

Για την εξέταση της προσαρμοστικότητας του μοντέλου Freundlich στα πειραματικά δεδομένα κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα $\ln q_e$ ως προς $\ln C_e$ (Σχήμα 6.2.31), καθιστώντας με αυτό τον τρόπο εφικτό τον προσδιορισμό των n και k_F . Τέλος, από τα διαγράμματα q_e ως προς $\ln C_e$ (Σχήμα 6.2.32) για τη γραμμική προσαρμογή της εξίσωσης του μοντέλου Temkin στα πειραματικά δεδομένα, υπολογίστηκαν οι τιμές των k_T και b . Στον Πίνακα 6.2.5 συνοψίζονται οι τιμές των παραμέτρων των μοντέλων ισορροπίας. Η εκτίμηση της ικανότητας προσαρμογής κάθε μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα έγινε και με τη χρήση του πρότυπου συντελεστή απόκλισης (S.D.). Στα Σχήματα 6.2.33-6.2.35 παρουσιάζονται τα διαγράμματα προσαρμογής των μοντέλων Langmuir, Freundlich και Temkin, αντιστοίχως, στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας.

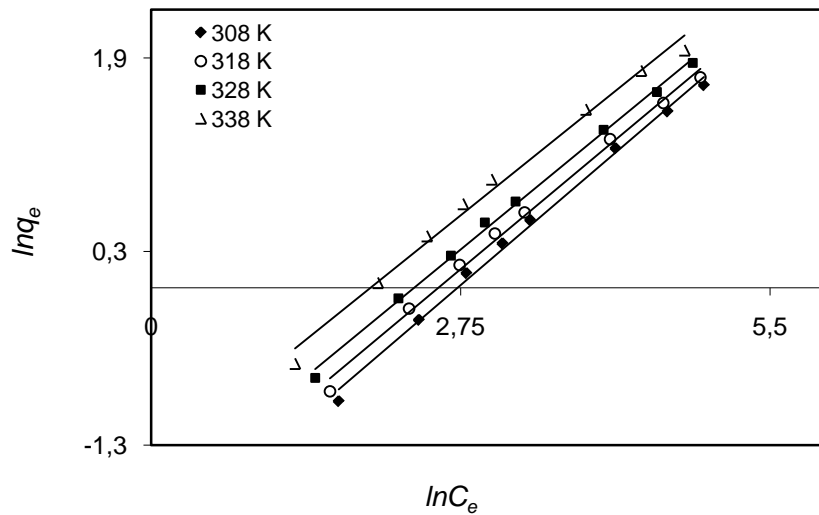
Με βάση τους συντελεστές συσχέτισης, οι εξισώσεις Langmuir ($r^2 = 0,9657-0,9976$) και Freundlich ($r^2 = 0,991-0,9977$) προβλέπουν σε ικανοποιητικό βαθμό την προσρόφηση του ΗΑ στον ενεργοποιημένο μπεντονίτη. Σε κάθε περίπτωση, το μοντέλο Temkin παρουσιάζει τη λιγότερο επαρκή προσαρμοστικότητα σε σύγκριση με τις άλλες εξισώσεις ισοθέρμων. Με βάση τις προκύπτουσες τιμές του πρότυπου συντελεστή απόκλισης S.D., συμπεραίνεται ότι η γραμμική μορφή της εξίσωσης Langmuir δείχνει να εναρμονίζεται με τα πειραματικά δεδομένα επαρκέστερα από την εξίσωση Freundlich στις θερμοκρασίες των 308, 318 και 338 K, ενώ από την τελευταία προκύπτουν καλύτερα αποτελέσματα για τη θερμοκρασία των 328 K.



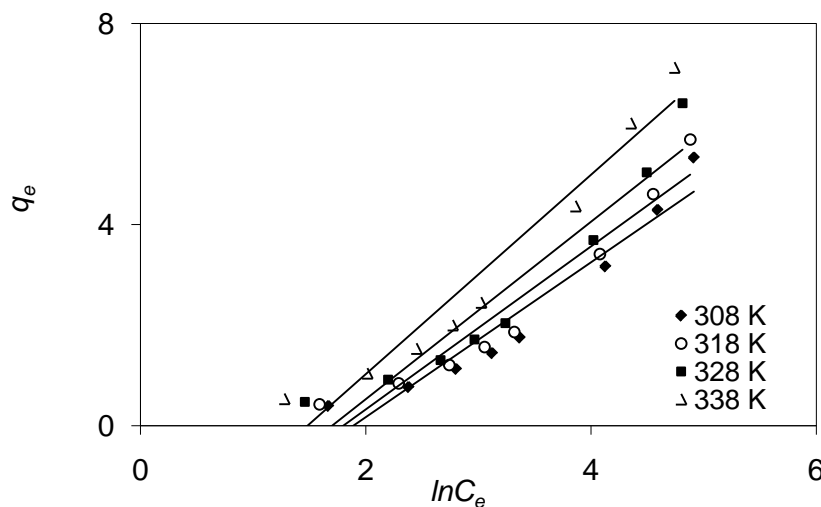
Σχήμα 6.2.29 Γραμμική μορφή των ισόθερμων προσρόφησης Langmuir του ΗΑ σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 10-200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



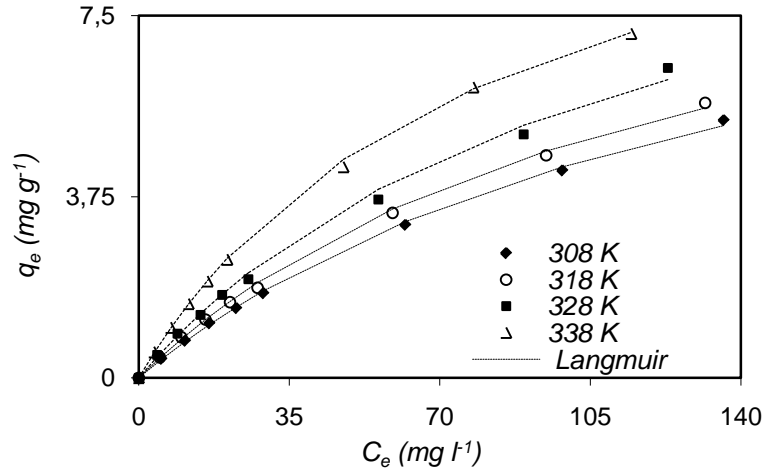
Σχήμα 6.2.30 Διακύμανση του R_L για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 10-200 \text{ mg l}^{-1}$).



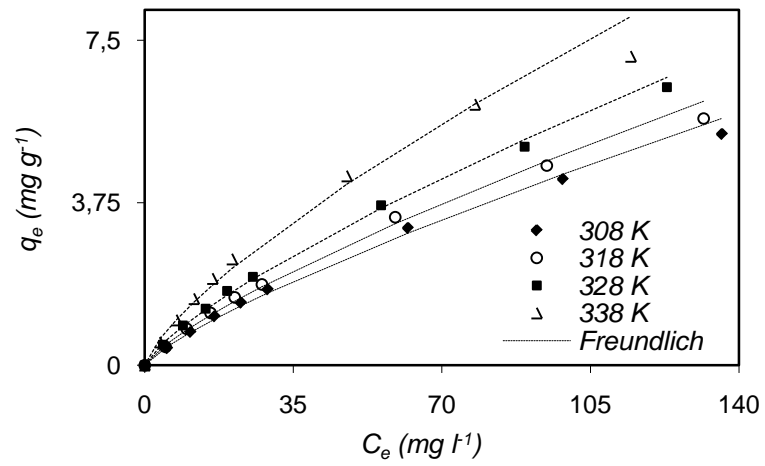
Σχήμα 6.2.31 Γραμμική μορφή των ισοθέμων προσρόφησης Freundlich του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 10-200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



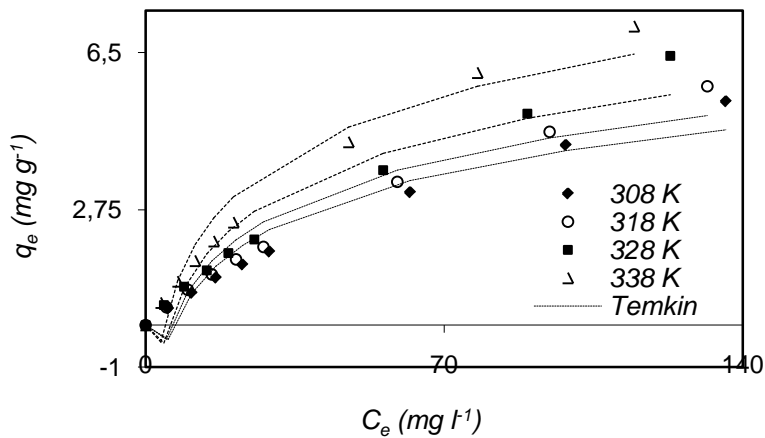
Σχήμα 6.2.32 Γραμμική μορφή των ισοθέμων προσρόφησης Temkin του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 10-200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



Σχήμα 6.2.33 Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Langmuir στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,\text{HA}} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



Σχήμα 6.2.34 Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Freundlich στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,\text{HA}} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



Σχήμα 6.2.35 Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Temkin στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,\text{HA}} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).

Πίνακας 6.2.5 Παράμετροι των μοντέλων ισοθέρμων (γραμμική προσαρμογή) για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).

T (K)	Langmuir				Freundlich				Temkin			
	q_m (mg g^{-1})	k_L (l mg^{-1})	r^2	$S.D.$	n	k_F	r^2	$S.D.$	b (kJ mol^{-1})	k_T	r^2	$S.D.$
308	10,752	0,0069	0,991	0,023	0,7957	0,1145	0,9956	0,059	1,662	0,1512	0,9259	0,734
318	10,81	0,008	0,9869	0,033	0,7778	0,1373	0,9952	0,062	1,630	0,1653	0,9723	0,71
328	11,778	0,0088	0,9657	0,054	0,7652	0,1671	0,9977	0,042	1,545	0,182	0,9144	0,75
338	12,062	0,0125	0,9976	0,017	0,7474	0,233	0,991	0,086	1,421	0,225	0,9415	0,694

Μη γραμμική προσαρμογή

Η μη γραμμική προσαρμογή πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του “Solver add-in” της Microsoft Excel. Η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων ισορροπίας έγινε με τη χρήση των μοντέλων προσρόφησης Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson και Toth. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων των μοντέλων ισοθέρων βασίστηκε στη μεγιστοποίηση του συντελεστή προσαρμογής (Ho, 2006):

$$r^2 = \frac{\sum (q_m - \bar{q}_e)^2}{\sum (q_m - \bar{q}_e)^2 + \sum (q_m - q_e)^2} \quad (6.2.4)$$

όπου: q_m η ποσότητα που έχει προσροφηθεί στον μπεντονίτη στην ισορροπία, υπολογιζόμενη από το μοντέλο, q_e η πειραματική τιμή της προσροφημένης ποσότητας και \bar{q}_e ο μέσος όρος των q_e . Η ποσοτική εκτίμηση της ικανότητας προσαρμογής κάθε μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας έγινε με τη χρήση του πρότυπου συντελεστή απόκλισης S.D.:

$$S.D. = \sqrt{\frac{\sum [(q_{e, \text{exper}} - q_{e, \text{calc}}) / q_{e, \text{exper}}]^2}{\nu - 1}} \quad (6.2.5)$$

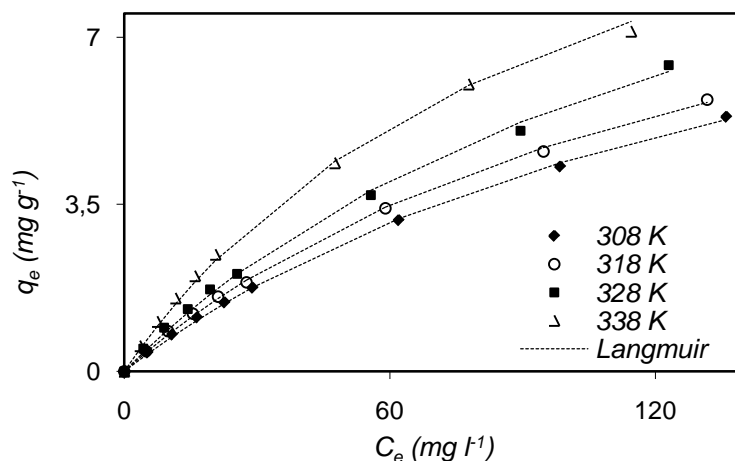
όπου: $q_{e, \text{exper}}$ οι πειραματικές τιμές των προσροφημένων ποσοτήτων στην ισορροπία, $q_{e, \text{calc}}$ οι τιμές των προσροφημένων ποσοτήτων υπολογιζόμενες από τα μοντέλα και ν ο αριθμός των δεδομένων. Ο συντελεστής απόκλισης S.D. είναι ουσιαστικά το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των αντίστοιχων δεδομένων που υπολογίζονται με τη χρήση των εξισώσεων των μοντέλων. Στην περίπτωση που οι τιμές των υπολογιζόμενων δεδομένων είναι κοντά στις πειραματικές, το S.D. που προκύπτει είναι μικρός αριθμός.

Στον Πίνακα 6.2.6 συνοψίζονται οι τιμές των παραμέτρων των μοντέλων, οι συντελεστές προσαρμογής r^2 των καμπυλών καθώς και οι τιμές του πρότυπου συντελεστή απόκλισης S.D. που προκύπτουν από τη μη γραμμική προσαρμογή, σε κάθε θερμοκρασία. Στα Σχήματα 6.2.36-6.2.40 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της μη γραμμικής προσαρμογής των μοντέλων ισορροπίας στα πειραματικά δεδομένα. Τα σχετικά διαγράμματα διασποράς ($q_{t, \text{exper}}$ vs. $q_{t, \text{calc}}$) για κάθε μοντέλο, σε θερμοκρασίες 308-338 K απεικονίζονται στα Σχήματα 6.2.41-6.2.44.

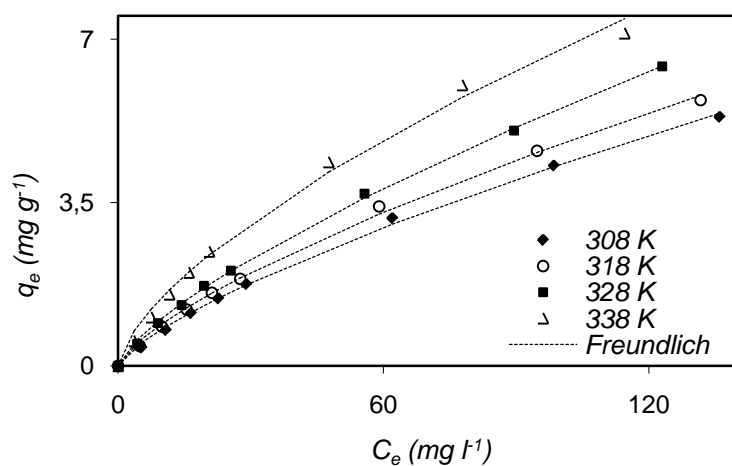
Οι τιμές του συντελεστή προσαρμογής r^2 και του πρότυπου συντελεστή απόκλισης S.D. κυμαίνονται μεταξύ 0,997-0,9992 και 0,0397-0,0901 για το μοντέλο Langmuir, μεταξύ 0,9924-0,9993 και 0,0675-0,1675 για το μοντέλο Freundlich, μεταξύ 0,8504-0,8832 και 0,4204-0,4715 για την εξίσωση Temkin, μεταξύ 0,9926-0,9993 και 0,0656-0,1646 για την εξίσωση Redlich –Peterson και μεταξύ 0,9901-0,9996 και 0,0133-0,0999 για την εξίσωση Toth, αντίστοιχα. Το σύνολο των εξισώσεων εκτός από την εξίσωση του μοντέλου Temkin, χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλές τιμές για το r^2 και χαμηλές τιμές για το S.D. Με βάση, λοιπόν, τα αποτελέσματα του μη γραμμικού συσχετισμού εξάγεται το συμπέρασμα ότι όλα τα υπό εξέταση μοντέλα με εξαίρεση το μοντέλο Temkin, περιγράφουν σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό τις ισόθερμες προσρόφησης του ΗΑ σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 Μ. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται και από τη μελέτη των διαγραμμάτων διασποράς. Σε κάθε θερμοκρασία η εφαρμογή των εξισώσεων Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson και Toth αντιπροσωπεύεται από σημεία που κείνται με συμμετρικό, συνεχή και συνεκτικό τρόπο γύρω από την τετραγωνική διαγώνιο, πάντοτε σε μεγαλύτερο βαθμό από τα αντίστοιχα σημεία εφαρμογής του μοντέλου Temkin.

Πίνακας 6.2.6 Παράμετροι των μοντέλων ισοθέρμων (μη γραμμική προσαρμογή) για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με H₂SO₄ 3 M (C_{ο,HA} = 10-200 mg l⁻¹, t= 5 h).

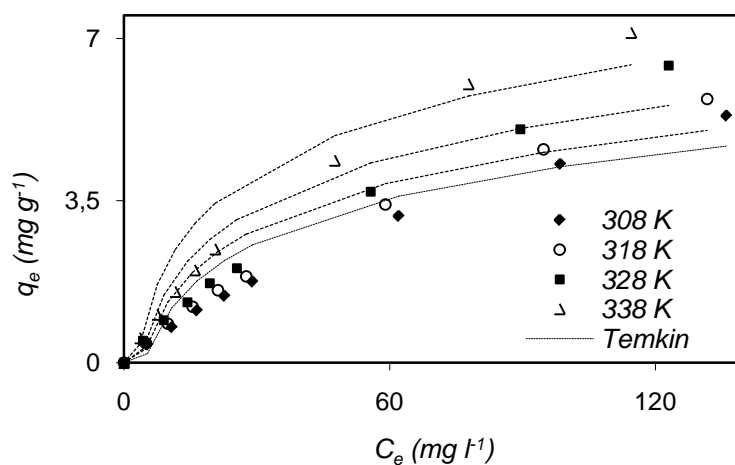
Ισόθερμος		T (K)			
		308	318	328	338
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	11,5456	11,661	13,7694	13,9
	k_L (l mg ⁻¹)	0,0061	0,007	0,0068	0,0097
	r^2	0,9992	0,999	0,997	0,9976
	<i>S.D.</i>	0,0397	0,0508	0,0901	0,0721
Freundlich	n	0,7363	0,7194	0,7302	0,6640
	k_F	0,1453	0,173	0,1912	0,3193
	r^2	0,9981	0,9977	0,9993	0,9924
	<i>S.D.</i>	0,1083	0,1104	0,0675	0,1675
Temkin	b (kJ mol ⁻¹)	1,8556	1,8454	1,7400	1,6131
	k_T	0,2181	0,2516	0,2816	0,3504
	r^2	0,8750	0,8662	0,8504	0,8837
	<i>S.D.</i>	0,4429	0,4339	0,4715	0,4204
Redlich-Peterson	$K_{1(R-P)}$	2,6279	3,0394	3,3121	4,9642
	$K_{2(R-P)}$	17,3362	16,8299	16,5726	14,8470
	P	0,2691	0,2863	0,2756	0,3429
	r^2	0,9981	0,9977	0,9993	0,9926
	<i>S.D.</i>	0,1067	0,1085	0,0656	0,1646
Toth	q_T	10,0338	10,9209	11,8311	13,8152
	k_T	0,009	0,009	0,01	0,0112
	m_T	0,89	0,9	0,9	0,8946
	r^2	0,9912	0,9955	0,9901	0,9996
	<i>S.D.</i>	0,0999	0,0587	0,0693	0,0133



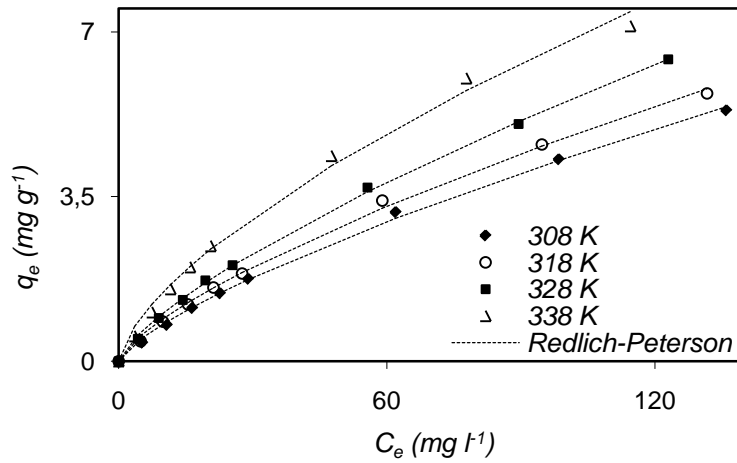
Σχήμα 6.2.36 Μη γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Langmuir στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



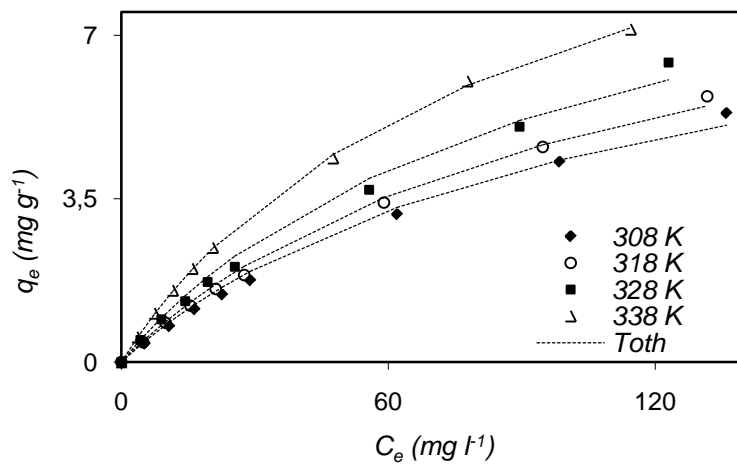
Σχήμα 6.2.37 Μη γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Freundlich στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



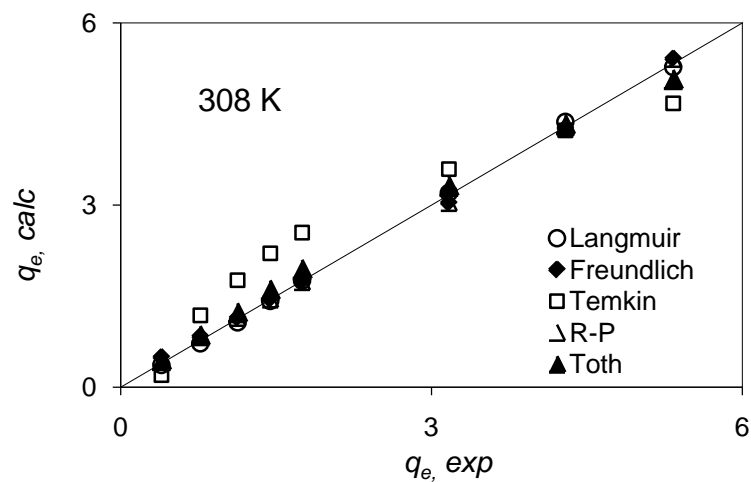
Σχήμα 6.2.38 Μη γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Temkin στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



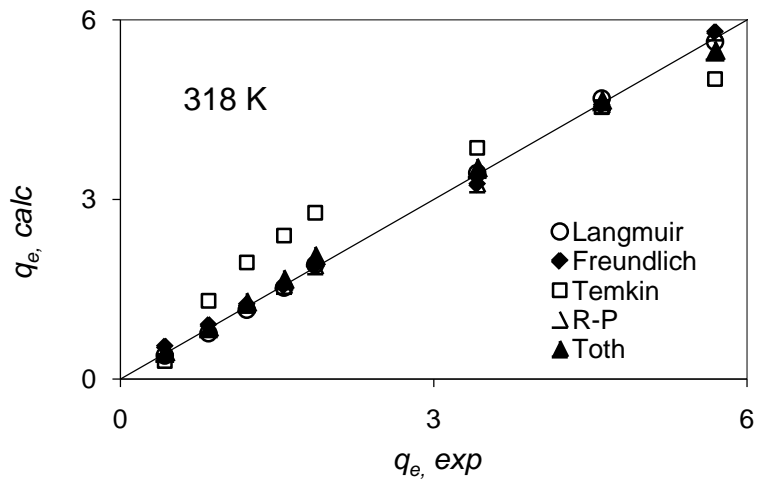
Σχήμα 6.2.39 Μη γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Redlich-Peterson στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



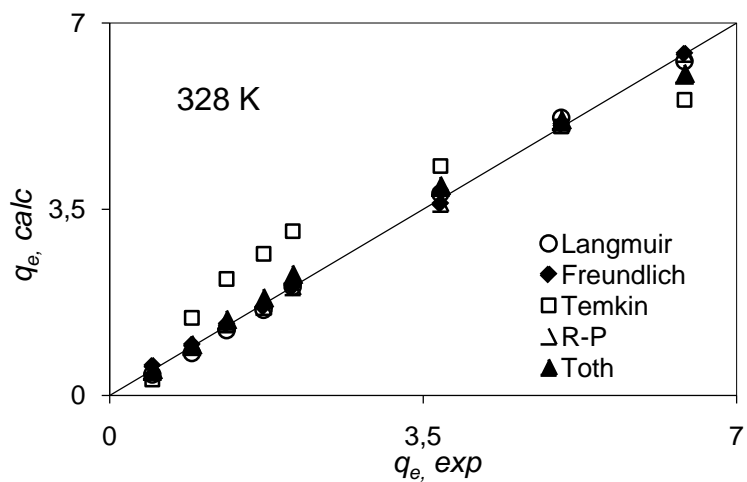
Σχήμα 6.2.40 Μη γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Toth στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



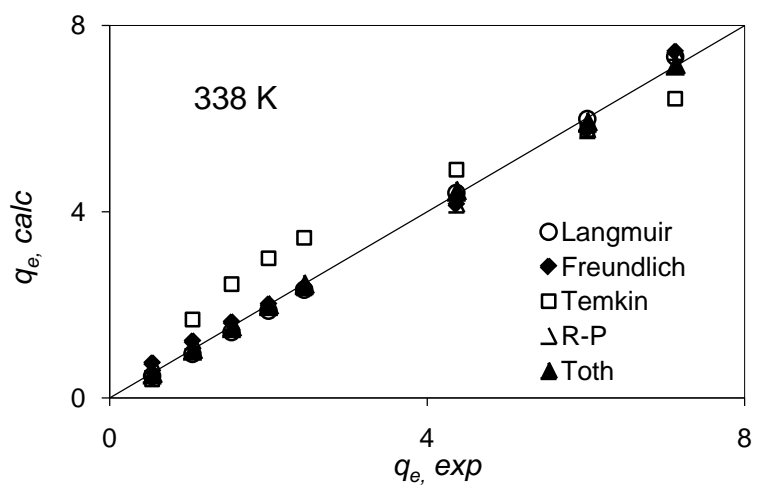
Σχήμα 6.2.41 Διάγραμμα διασποράς της μη γραμμικής προσαρμογής των μοντέλων ισορροπίας για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M, σε θερμοκρασία 308 K.



Σχήμα 6.2.42 Διάγραμμα διασποράς της μη γραμμικής προσαρμογής των μοντέλων ισοροπίας για την προσρόφηση του HA σε μεντονίτη ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M, σε θερμοκρασία 318 K.



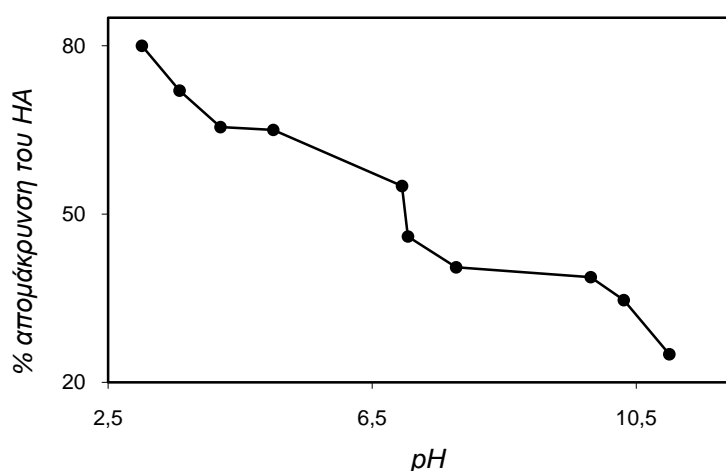
Σχήμα 6.2.43 Διάγραμμα διασποράς της μη γραμμικής προσαρμογής των μοντέλων ισοροπίας για την προσρόφηση του HA σε μεντονίτη ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M, σε θερμοκρασία 328 K.



Σχήμα 6.2.44 Διάγραμμα διασποράς της μη γραμμικής προσαρμογής των μοντέλων ισοροπίας για την προσρόφηση του HA σε μεντονίτη ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M, σε θερμοκρασία 338 K.

6.2.2.4 Επίδραση του pH

Η επίδραση του pH στην προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M μελετήθηκε μεταβάλλοντας την αρχική τιμή του pH των διαλυμάτων της οργανικής ένωσης μεταξύ των τιμών 3,00 και 11,00 (Σχήμα 6.2.45). Είναι προφανές ότι το pH αποτελεί μια σημαντική ρυθμιστική παράμετρο για την προσροφητική διεργασία. Η απομάκρυνση του HA από υδατικά διαλύματα με τη χρήση όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη αυξάνεται σε σημαντικό βαθμό ελαττώνοντας την αρχική τιμή του pH. Συγκεκριμένα, για αρχική συγκέντρωση του HA 20 mg l^{-1} , η ελάττωση του pH του διαλύματος από 11,00 σε 3,00 είχε σα συνέπεια την αύξηση της απομάκρυνσης από 25% σε 80%. Παρόμοια προσροφητική συμπεριφορά με τη μεταβολή του pH, έχει αναφερθεί κατά την απομάκρυνση του HA με τη χρήση διαφόρων προσροφητικών μέσων όπως ο ενεργός άνθρακας, ο υποστρωμένος ή οργανικά τροποποιημένος μπεντονίτης κ.α. (Anirudhan and Ramachandran, 2007; Daifullah et al., 2004; Peng et al., 2005; Peng et al., 2006; Salman et al., 2007; Zhang and Bai, 2003).



Σχήμα 6.2.45 Επίδραση της αρχικής τιμής του pH στην προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 20\text{ mg l}^{-1}$, $T = 308\text{ K}$, $t = 5\text{ h}$).

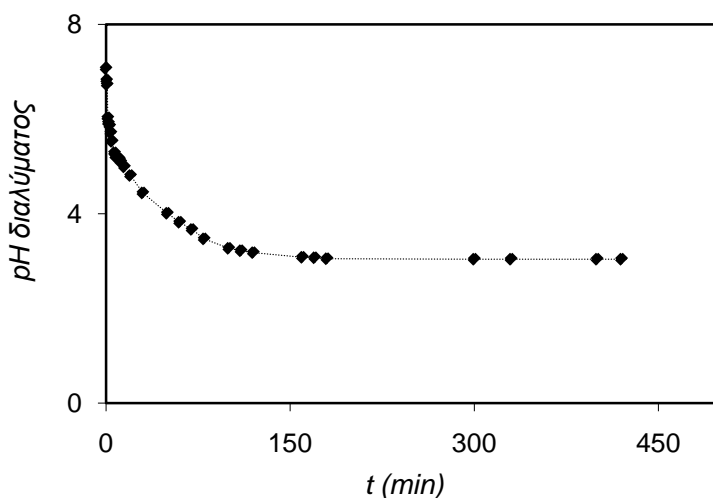
Η επίδραση του pH στην προσρόφηση είναι δυνατό να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τα εξής (Anirudhan et al., 2008; Bayrak et al., 2006; Daifullah et al., 2004; Liu and Gonzales, 1999; Nyström et al., 1996; Peng et al., 2005; Peng et al., 2006):

- Το HA συμπεριφέρεται με διαφορετικό τρόπο κατά τη διάχυση, λόγω των μεταβολών του μεγέθους του μορίου σε διαφορετικές τιμές του pH του διαλύματος. Σε χαμηλό pH το HA διαχέεται ταχύτερα προς και διαμέσου των πόρων του υποστρώματος (βλ. παραγρ. 3.1.5, Σχήμα 3.7).
- Η πολικότητα της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, η οποία αναπτύσσεται στην επιφάνεια των σωματιδίων του μπεντονίτη, μεταβάλλεται σε συνάρτηση με τις μεταβολές του pH και επηρεάζει την προσροφητική διεργασία. Η μεταβολή των τιμών του pH από την όξινη στην αλκαλική περιοχή έχει σαν αποτέλεσμα τη αλλαγή της πολικότητας της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας από θετική σε αρνητική. Αυτό επηρεάζει την κατανομή των χουμικών μορίων στο υδατικό πολικό μέσο. Σε αλκαλικό pH, τα οργανικά μεγαλομόρια ωθούνται μακριά από την επιφάνεια προσρόφησης του μπεντονίτη, λόγω της ανάπτυξης δυνάμεων άπωσης μεταξύ αυτών και των σωματιδίων του προσροφητικού μέσου.
- Η δραστηριότητα των χουμικών εξαρτάται από τη δομή και τις λειτουργικές ομάδες που περιέχουν. Τόσο τα φαινολικά $-OH$ όσο και η ομάδα $-COOH$, συμβάλλουν κατά κύριο λόγο στην όξινη φύση των χουμικών ουσιών. Σε χαμηλό pH αυτές οι λειτουργικές ομάδες είναι πρωτονιωμένες και αφόρτιστες, με συνέπεια το χουμικό μόριο να καθίσταται ευκολότερα προσροφήσιμο. Η

ελάττωση του μοριακού όγκου διευκολύνει την προσρόφηση, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη διαθεσιμότητα των πόρων του μπεντονίτη όπου τα χουμικά μόρια μπορούν να διεισδύσουν. Σε υψηλότερο pH οι λειτουργικές ομάδες είναι σε πλήρη διάσταση και αρνητικά φορτισμένες προκαλώντας τη διασπορά της χουμικής δομής λόγω ενδομοριακής άπωσης.

- Κατά την όξινη ενεργοποίηση ένα σημαντικό ποσοστό των ανταλλάξιμων δομικών κατιόντων στο διαστρωματικό χώρο του μπεντονίτη αντικαθίσταται από κατιόντα υδρογόνου (H^+). Κατά συνέπεια, σε χαμηλές τιμές του pH μειώνεται η ανταγωνιστική δράση μεταξύ των χουμικών μορίων και του μεγάλου αριθμού H^+ που βρίσκονται στο διάλυμα, για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης.
- Σε υψηλό pH το HA αποκτά περισσότερο υδρόφιλο χαρακτήρα και γίνεται δυσκολότερα προσροφήσιμο στην επιφάνεια του μπεντονίτη. Η αυξημένη διαλυτότητα των χουμικών μορίων σε αλκαλικό pH υποδηλώνει την ανάπτυξη ισχυρών δυνάμεων μεταξύ αυτών και των μορίων του νερού, με συνέπεια η απομάκρυνση της οργανικής ένωσης να συμβαίνει σε μικρό βαθμό.

Εξετάσθηκε, επίσης, η μεταβολή του pH κατά την προσρόφηση. Η πορεία της μεταβολής του pH συναρτήσει του χρόνου, σε διάλυμα HA με αρχικό pH 7,07 παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.2.46. Η προσρόφηση των μορίων του HA στον όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη προκάλεσε την ελάττωση του pH του διαλύματος. Το τελικό pH του συστήματος HA-μπεντονίτης μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας μετρήθηκε $3,06 \pm 0,02$. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να ερμηνευτεί με την απελευθέρωση κατιόντων υδρογόνου από τις ενεργές θέσεις του μπεντονίτη στο διάλυμα, κατά τη διάρκεια της προσρόφησης. Η αποκατάσταση της ισορροπίας, δηλαδή ο κορεσμός των θέσεων προσρόφησης στο στερεό υπόστρωμα υποδεικνύεται με τη μη περαιτέρω μείωση του pH του διαλύματος (Anirudhan and Suchithra, 2009; Seugling and Guth, 1961).

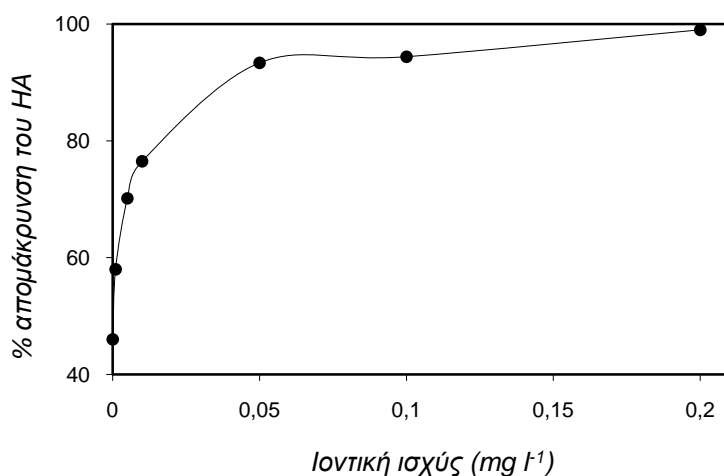


Σχήμα 6.2.46 pH συναρτήσει του χρόνου, κατά την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $T = 308 \text{ K}$).

6.2.2.5 Επίδραση της ιοντικής ισχύος

Επειδή η προσρόφηση του HA στον όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη είναι δυνατό να επηρεάζεται από την παρουσία ανόργανου άλατος, μελετήθηκε η επίδραση της ιοντικής ισχύος με την προσθήκη NaCl. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Σχήμα 6.2.47. Είναι εμφανές ότι η αύξηση της ιοντικής ισχύος ενισχύει την προσροφητική ικανότητα του μπεντονίτη. Αύξηση της ιοντικής ισχύος από 0 σε 0,05 M προκαλεί αύξηση του επί τοις εκατό ποσοστού απομάκρυνσης του HA από 46% σε 93,35%. Περαιτέρω αύξηση της ιοντικής ισχύος από 0,05 σε 0,2 M έχει ως επακόλουθο την αύξηση της απομάκρυνσης από

93,35% σε 99%. Παρόμοια συμπεριφορά με τη μεταβολή της ιοντικής ισχύος έχει διαπιστωθεί και σε άλλες περιπτώσεις απομάκρυνσης του HA με προσρόφηση σε τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη (Feng et al., 2005; Peng et al., 2005; Peng et al., 2006).



Σχήμα 6.2.47 Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με διάλυμα H₂SO₄ 3 M (C_{o,HA} = 20 mg l⁻¹, T= 308 K).

Οι πιθανές αιτίες της αύξησης της κατακρατούμενης ποσότητας του HA στον μπεντονίτη, ως αποτέλεσμα της αύξησης της ιοντικής ισχύος, παρατίθενται παρακάτω (Chen and Wu, 2004; Nyström et al., 1996; Peng et al., 2005; Seki and Yurdakoz, 2006; Vinod and Anirudhan, 2002):

- Σε υψηλές τιμές της ιοντικής ισχύος, τα μόρια του HA λαμβάνουν σπειροειδή μορφή με συνέπεια να διαχέονται με μεγαλύτερη ευκολία.
- Η αύξηση της ιοντικής ισχύος προκαλεί τη συμπίεση της εξωτερικής διάχυτης περιοχής της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, η οποία περιβάλλει τα στερεά σωματίδια όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή με την υγρή φάση. Η ελάττωση του πάχους της διπλοστοιβάδας επιτρέπει στα μόρια του HA να προσεγγίσουν την επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, διευκολύνοντας την προσρόφηση.
- Ο ιονισμός του NaCl έχει σα συνέπεια τη δέσμευση των μορίων του νερού, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο βαθμός ανταγωνισμού μεταξύ αυτών και των χουμικών μορίων κατά την προσρόφηση.
- Σε υψηλές τιμές της ιοντικής ισχύος ελαττώνεται η διαλυτότητα του HA, γεγονός που ευνοεί τη μεταφορά μάζας από τη φάση του διαλύματος στη στερεά φάση του προσροφητικού μέσου.
- Η αύξηση της ιοντικής ισχύος προκαλεί την ελάττωση του μοριακού όγκου των χουμικών μορίων λόγω μείωσης της ενδομοριακής άπωσης μεταξύ των ιονισμένων οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων. Ως γνωστόν, η ελάττωση του μοριακού όγκου διευκολύνει την προσρόφηση. Αντίθετα, σε χαμηλές τιμές της ιοντικής ισχύος η ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των παρακειμένων ιονισμένων ομάδων μεγιστοποιείται, προκαλώντας τη διόγκωση του μορίου και την αύξηση του φαινόμενου μοριακού μεγέθους (Murphy and Zachara, 1995). Η παρατήρηση αυτή δεν βρίσκεται σε αντιδιαστολή με την επισήμανση του Wilson et al., (2008), ότι η αύξηση της ιοντικής ισχύος έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του πραγματικού μεγέθους των χουμικών μορίων. Το φαινόμενο μοριακό μέγεθος των χουμικών μορίων θεωρείται σε σχέση με τις αποστάσεις μεταξύ των μορίων, οι οποίες καθορίζονται από τις δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως. Συνεπώς, όταν η ένταση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων μειώνεται παρουσία του άλατος NaCl, η πραγματική απόσταση μεταξύ των χουμικών μορίων μειώνεται, ενώ η φαινόμενη απόσταση αυξάνεται. Τοιούτοτρόπως, τα μεγαλύτερα μόρια του HA παρουσία του

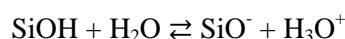
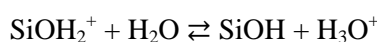
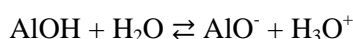
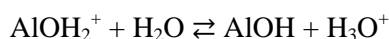
NaCl φαίνεται να καταλαμβάνουν μικρότερο χώρο (φαινόμενος όγκος), επιτρέποντας πιο συμπαγή προσέγγιση και διευθέτηση στην επιφάνεια του μπεντονίτη.

6.2.2.6 Μηχανισμός της προσρόφησης

Οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στις διεπιφάνειες του συστήματος μπεντονίτης-HA-H₂O καθορίζονται από τη χημική δομή και τα τεχνικά χαρακτηριστικά του ενεργοποιημένου μπεντονίτη, την πολύπλοκη χημική δομή του HA και τις συνθήκες του υδατικού συστήματος προσρόφησης (θερμοκρασία, pH, ιοντική ισχύς). Το αποτέλεσμα της προσρόφησης αναμένεται να είναι η συνισταμένη πολυάριθμων μηχανισμών που δημιουργούνται τόσο στη διεπιφάνεια (δεσμοί υδρογόνου, κατιοντική και ανιοντική ανταλλαγή, γέφυρα κατιόντος, γέφυρα νερού, αντικατάσταση υποκαταστατών κ.α.) όσο και στην υδατική φάση. Την ταυτόχρονη λειτουργία ποικίλων ροφητικών μηχανισμών στο προσροφητικό σύστημα επιβεβαιώνουν και οι Murphy and Zachara, (1995). Στην περίπτωση του συστήματος μπεντονίτης-HA-H₂O, πιθανολογείται η παρουσία των εξής μηχανισμών:

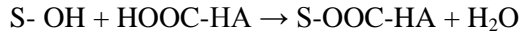
- Ελκτικές δυνάμεις Van der Waals, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ μορίων και είναι μικρής εντάσεως.
- Υδρόφοβοι μηχανισμοί: Το HA είναι μίγμα πολύπλοκων οργανικών μορίων, τα οποία αποτελούνται από αλυσίδες υδρογονανθράκων αλειφατικού και αρωματικού χαρακτήρα και αναμένεται να παρουσιάσει την τάση να κινηθεί προς την επιφάνεια του μπεντονίτη λόγω της ανάπτυξης ελκτικών δυνάμεων υδρόφοβου χαρακτήρα.
- Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των υδρόφιλων ομάδων του HA και επιφανειακών οξυγόνων του μοντμοριλλονίτη. Η παρουσία τμημάτων υδρόφιλου χαρακτήρα στο χουμικό μόριο θα προκαλέσει τη ανάπτυξη διάφορων συμπληρωματικών μηχανισμών. Το HA αποτελείται κυρίως από άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο, με περισσότερο από το 80% του περιεχόμενου οξυγόνου να βρίσκεται με τη μορφή καρβοξυλικών και φαινολικών υδροξυλομάδων (Kelessidis et al., 2007). Η δεσμευτική ικανότητα των χουμικών μορίων καθορίζεται κατά κύριο λόγο από την περιεκτικότητα σε λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, οι οποίες είναι και αυτές που προσδίδουν στην ένωση το αρνητικό φορτίο που φέρει το μόριο σε υδατικά διαλύματα.
- Λόγω της ύπαρξης ηλεκτρικά φορτισμένης διεπιφάνειας, κυρίαρχο ρόλο φαίνεται να έχει ο μηχανισμός της αντικατάστασης υποκαταστατών (ligand exchange) μεταξύ των οργανικών χουμικών μορίων και του μπεντονίτη. Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει τις αντιδράσεις μετατόπισης πρωτονίου στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου καθώς και την ανταλλαγή υποκαταστάτη μεταξύ των χουμικών καρβοξυλικών ομάδων και ιόντων υδρογόνου της ανόργανης επιφάνειας του στερεού (Anirudhan and Ramachandran, 2007; Murphy and Zachara, 1995; Park and Yoon, 2009; Peng et al., 2006).

Σε υδατικά διαλύματα, λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις μετατόπισης πρωτονίου στην επιφάνεια του μπεντονίτη:



Στη συνέχεια, η αντικατάσταση υποκαταστατών μπορεί να συντελεστεί μεταξύ των καρβοξυλικών ομάδων που ανήκουν στο χουμικό μόριο και της επιφάνειας του προσροφητικού:





όπου το S αντιπροσωπεύει την επιφάνεια του μπεντονίτη (Murphy and Zachara, 1995; Peng et al., 2005(9); Peng et al., 2006).

Τα οργανικά χουμικά μόρια, λοιπόν, αρχικά προσεγγίζουν την επιφάνεια του στερεού λόγω της ανάπτυξης δυνάμεων υδροφοβικού τύπου και δυνάμεων Van der Waals. Σε αυτό το σημείο η αλληλεπίδραση μεταξύ των θετικών φορτίων του μπεντονίτη που έχει υποστεί όξινη ενεργοποίηση και του φέροντος αρνητικά φορτία HA ευνοείται από θερμοδυναμικής απόψεως και αυτό έχει ως συνέπεια την εκδίωξη υδρογονοκατιόντων από το μοντμοριλλονίτη.

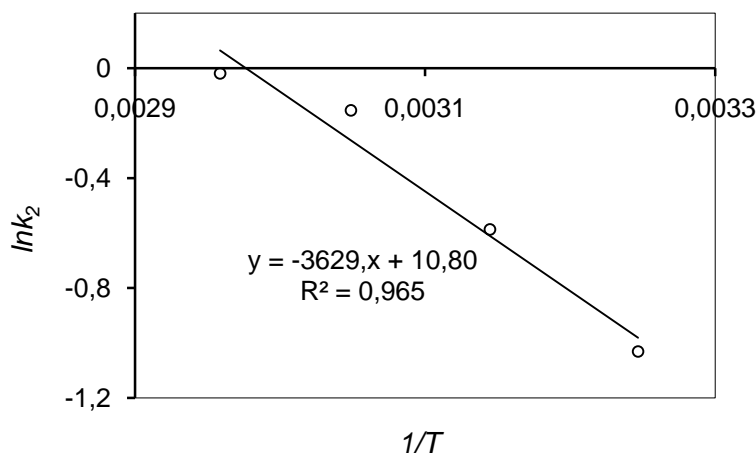
- Κατιοντική ανταλλαγή: αποτελεί μηχανισμό που πιθανώς προκαλεί απελευθέρωση H^+ . Λαμβάνει χώρα στον ενδοστρωματικό χώρο του σμεκτίτη (μοντμοριλλονίτη), μέσω της ανταλλαγής των υπό ανταλλάξιμη μορφή κατιόντων του ορυκτού, με λειτουργικές ομάδες των χουμικών (αμίνες, ετεροκυκλικό άζωτο και δακτύλιος-NH). Με τον τρόπο αυτό ένα ποσοστό των ανταλλάξιμων κατιόντων στο διαστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη, που μετά την τροποποίηση που υπέστη με οξύ είναι κατιόντα υδρογόνου, διαχέονται στο διάλυμα.

6.2.3 Θερμοδυναμική μελέτη

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M, μελετήθηκε σε εύρος τιμών της αρχικής συγκέντρωσης της οργανικής ένωσης 10-200 $mg\ g^{-1}$ και σε θερμοκρασίες 308-338 K. Η σταθερά ρυθμού k_2 της προσρόφησης, που προκύπτει από την εφαρμογή της κινητικής εξίσωσης ψ-δ-τ στα πειραματικά δεδομένα, είναι δυνατό να εκφραστεί ως συνάρτηση της θερμοκρασίας μέσω της σχέσης Arrhenius:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6.2.6)$$

όπου E_a η ενέργεια ενεργοποίησης Arrhenius της ρόφησης, η οποία αντιπροσωπεύει την ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την έναρξη της διεργασίας, A ο συντελεστής Arrhenius, R η σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία του διαλύματος. Από το διάγραμμα $\ln k_2$ ως προς $1/T$ προκύπτει ευθεία γραμμή με κλίση $-(E_a / R)$.



Σχήμα 6.2.48 Διάγραμμα Arrhenius για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ($12\ g\ l^{-1}$) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 10-200\ mg\ l^{-1}$, $T = 308-338\ K$, $t = 5\ h$).

Από το διάγραμμα $\ln k_2$ ως προς $1/T$ που αφορά στην προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M (Σχήμα 6.2.48) προέκυψε ευθεία με συντελεστή συσχέτισης $r^2 = 0,965$, από την οποία υπολογίστηκε η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης $30,171 \text{ kJ mol}^{-1}$. Το μέγεθος της ενέργειας ενεργοποίησης E_a δίνει πληροφορίες για τον τύπο της προσρόφησης, η οποία μπορεί να είναι φυσική ή χημική. Οι διεργασίες φυσικής ρόφησης συνήθως χαρακτηρίζονται από ενέργεια ενεργοποίησης της τάξης των $5\text{--}40 \text{ kJ mol}^{-1}$, ενώ υψηλότερες τιμές ενέργειας ($40\text{--}800 \text{ kJ mol}^{-1}$) υποδεικνύουν χημιορρόφηση (Özcan et al., 2004).

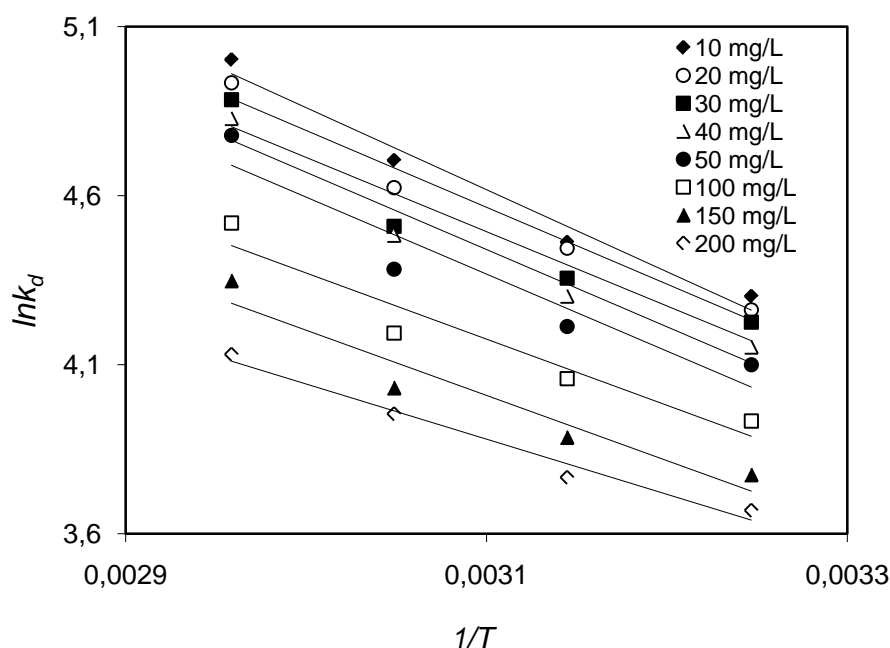
Κατασκευάστηκε το διάγραμμα Van't Hoff ($\ln K_d$ συναρτήσει του $1/T$) (Σχήμα 6.2.49) και οι τιμές της ενθαλπίας ΔH° και εντροπίας ΔS° της ρόφησης υπολογίστηκαν από την κλίση και την τεταγμένη επί τη αρχή, αντίστοιχα, με τη χρήση της εξίσωσης:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R T} \quad (6.2.7)$$

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG° της ρόφησης υπολογίστηκε από την εξίσωση (Tahir and Rauf, 2003; Zhao et al., 2008):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6.2.8)$$

Οι τιμές των θερμοδυναμικών μεγεθών παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.7.



Σχήμα 6.2.49 Διάγραμμα Van't Hoff για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 10\text{--}200 \text{ mg l}^{-1}$, $T = 308\text{--}338 \text{ K}$, $t = 5 \text{ h}$).

Οι θετικές τιμές της πρότυπης ενθαλπίας ρόφησης ΔH° αποκάλυψαν τον ενδόθερμο χαρακτήρα της διεργασίας. Επιπλέον, οι θετικές τιμές της ΔS° υποδεικνύουν ότι η προσρόφηση του HA στον μπεντονίτη ελέγχεται από τις μεταβολές της εντροπίας της προσρόφησης και δηλώνουν αύξηση της αταξίας του συστήματος στη διεπιφάνεια μπεντονίτη-διαλύματος κατά την εξέλιξη της προσροφητικής διεργασίας. Οι Bulut et al.,

(2008b) ισχυρίζονται ότι η αύξηση της αταξίας στη διεπιφάνεια στερεού-διαλύματος, αντικατοπτρίζει κάποιες δομικές μεταβολές που πιθανώς έλαβαν χώρα στο προσροφητικό μέσο και την προσροφούμενη ουσία, ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων των χημικών μορίων με τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του όξινα ενεργοποιημένου μεντονίτη. Το συμπέρασμα αυτό δεν έρχεται σε αντιδιαστολή με το γεγονός ότι η ρόφηση διαλυμένων ουσιών σε στερεές επιφάνειες προκαλεί ελάττωση της εντροπίας. Οι Salman et al., (2007) αποδίδουν την αύξηση της εντροπίας σε δύο παράγοντες: την αφυδάτωση των δρώντων μορίων του HA και το διαχωρισμό των συσσωματωμάτων της οργανικής ένωσης. Οι αρνητικές τιμές της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG^o) υποδεικνύουν τον αυθόρμητο χαρακτήρα της προσρόφησης και η αύξηση του ΔG^o κατά απόλυτη τιμή με την αύξηση της θερμοκρασίας επιβεβαιώνει ότι η διεργασία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Γενικά, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για φυσική ρόφηση βρίσκεται μεταξύ -20 και 0 kJ mol⁻¹, ενώ στην περίπτωση χημιορρόφησης κυμαίνεται μεταξύ -80 και -400 kJ mol⁻¹ (Özcan et al., 2005).

Λόγω της περίπλοκης δομής του μορίου του HA και της φόρτισης του στερεού προσροφητικού μέσου, αναμένεται ότι κατά την προσρόφηση θα αναπτύσσονται ταυτόχρονα πολυάριθμες και διαφόρων εντάσεων αλληλεπιδράσεις. Σημαντικό ρόλο παίζουν και οι πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία, pH, ιοντική ισχύς). Η φυσική προσρόφηση και η χημιορρόφηση, δεν είναι δύο διαδικασίες εντελώς ανεξάρτητες και η διάκριση μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης είναι σε πολλές των περιπτώσεων σχετικά δύσκολη, καθώς απαντώνται συστήματα με ενδιάμεση συμπεριφορά (Bulut et al., 2008b; Özcan et al., 2005; Seki and Yurdakoz, 2006). Λαμβάνοντας υπόψη τις χαμηλές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης E_a και της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG^o) που προέκυψαν από τη θερμοδυναμική μελέτη, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η προσρόφηση του HA σε μεντονίτη ενεργοποιημένο με H₂SO₄, μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια διεργασία χημικού τύπου, η οποία οπωσδήποτε περιλαμβάνει και ροφητικές δράσεις φυσικού χαρακτήρα.

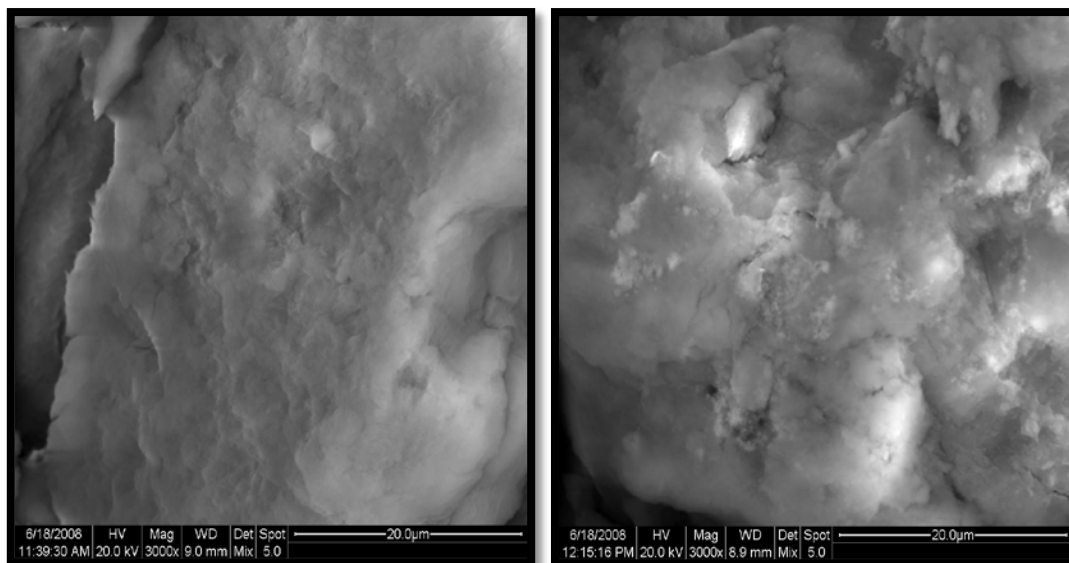
Πίνακας 6.2.7 Οι τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων για την προσρόφηση του HA σε μεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με διάλυμα H₂SO₄ 3 M ($t = 5$ h).

$C_{o,HA}$ (mg l ⁻¹)	ΔH^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS^o (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)			
			308 K	318 K	328 K	338 K
10	20,184	0,1009	-10,893	-11,902	-12,912	-13,92
20	18,899	0,0965	-10,823	-11,788	-12,753	-13,718
30	18,276	0,094	-10,676	-11,616	-12,556	-13,496
40	19,004	0,0958	-10,502	-11,460	-12,418	-13,376
50	18,928	0,095	-10,332	-11,282	-12,232	-13,182
100	16,262	0,0851	-9,948	-10,799	-11,65	-12,501
150	16,049	0,083	-9,515	-10,345	-11,175	-12,005
200	13,565	0,0743	-9,319	-10,062	-10,805	-11,548

6.2.4 Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη μετά την προσρόφηση του HA

6.2.4.1 SEM-EDS μετά την προσρόφηση του HA

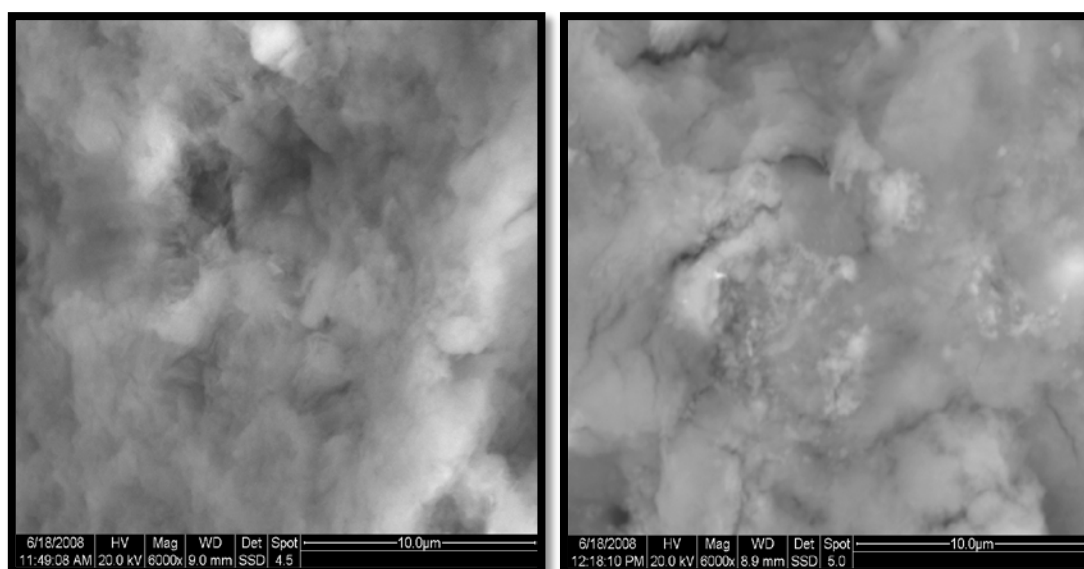
Η μορφολογία του ενεργοποιημένου με διάλυμα H_2SO_4 3 M μπεντονίτη μετά την προσρόφηση του HA, εξετάστηκε με την τεχνική SEM-EDS. Στα Σχήματα 6.2.50 και 6.2.51 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες της επιφάνειας του ενεργοποιημένου μπεντονίτη πριν και μετά την προσρόφηση. Οι άσπρες νιφάδες που εμφανίζονται στην επιφάνεια του στερεού μετά τα πειράματα προσρόφησης αποτελεί μια ιδιομορφία η οποία είναι εμφανής στις εικόνες που ελήφθησαν και με τα δύο είδη ανιχνευτών (BSED και MIX) και οφείλεται στην επικάλυψη αυτής με μόρια του HA.



(α)

(β)

Σχήμα 6.2.50 Φωτογραφίες SEM για τον ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M μπεντονίτη, (α) πριν και (β) μετά την προσρόφηση του HA (ανιχνευτής MIX σε μεγέθυνση 3000x).

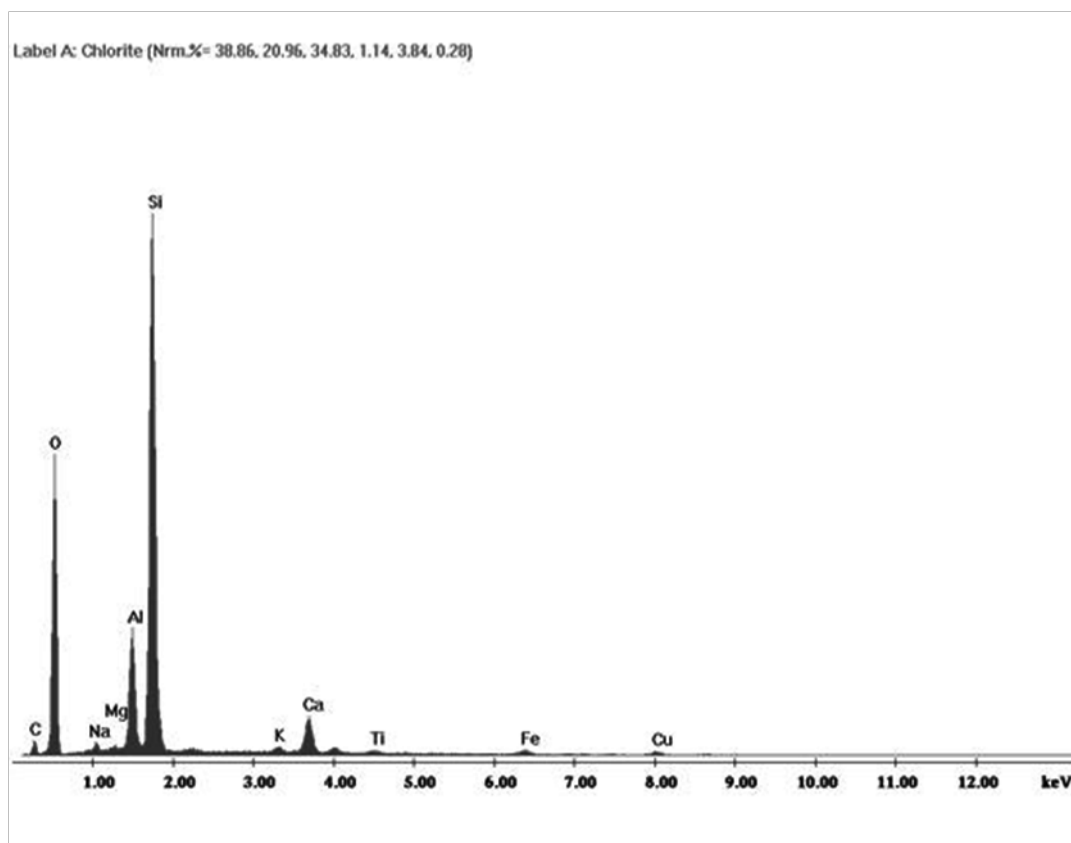


(α)

(β)

Σχήμα 6.2.51 Φωτογραφίες SEM για τον ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M μπεντονίτη, (α) πριν και (β) μετά την προσρόφηση του HA (ανιχνευτής BSED σε μεγέθυνση 6000x).

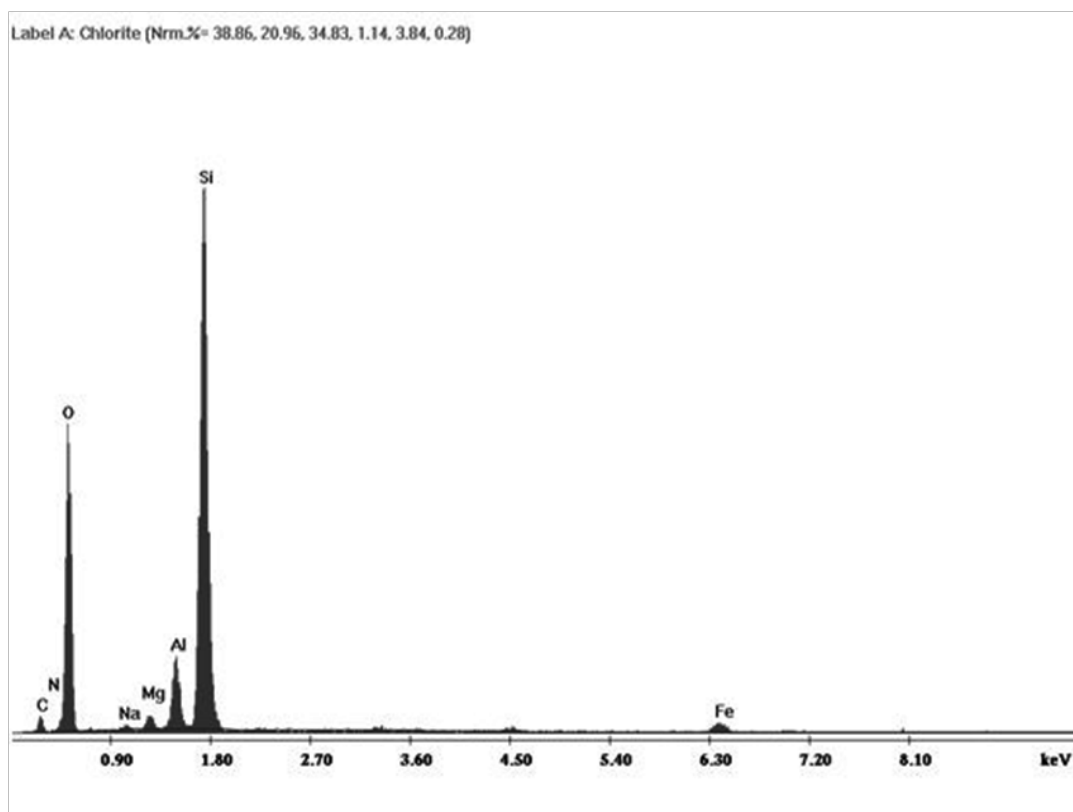
Στο Σχήμα 6.2.52 παρουσιάζεται το φάσμα διασπειρόμενης ενέργειας για τον όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη και στο Σχήμα 6.2.53 το αντίστοιχο φάσμα της επιφάνειας μετά την προσρόφηση της οργανικής ένωσης. Τα φάσματα παρατίθενται μαζί με τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης. Η ποσότητα C που παρατηρήθηκε στην EDS ανάλυση του ενεργοποιημένου μπεντονίτη πριν την προσρόφηση προέρχεται πιθανώς από την ταινία άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε για τη στήριξη των δειγμάτων στον υποδοχέα. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε C, O και η παρουσία N που παρατηρούνται στην EDS ανάλυση μετά την προσρόφηση, αποτελεί ένδειξη για την παρουσία HA στην επιφάνεια του μπεντονίτη.



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : User c:\edax32\eds\genuser.sec

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	7.04	11.21	0.0102	1.0345	0.1400	1.0006
O K	51.53	61.53	0.1429	1.0188	0.2720	1.0004
NaK	0.80	0.66	0.0024	0.9555	0.3093	1.0043
MgK	0.25	0.19	0.0011	0.9802	0.4407	1.0086
AlK	5.98	4.23	0.0341	0.9520	0.5911	1.0130
SiK	29.64	20.16	0.1897	0.9803	0.6525	1.0005
K K	0.35	0.17	0.0028	0.9278	0.8577	1.0051
CaK	2.58	1.23	0.0222	0.9514	0.9036	1.0011
TiK	0.27	0.11	0.0023	0.8727	0.9516	1.0017
FeK	0.64	0.22	0.0057	0.8727	1.0018	1.0039
CuK	0.93	0.28	0.0079	0.8446	1.0098	1.0000
Total	100.00	100.00				

Σχήμα 6.2.52 Φάσμα διασπειρόμενης ενέργειας και αποτελέσματα EDS για τον ενεργοποιημένο με H₂SO₄ 3 M μπεντονίτη.



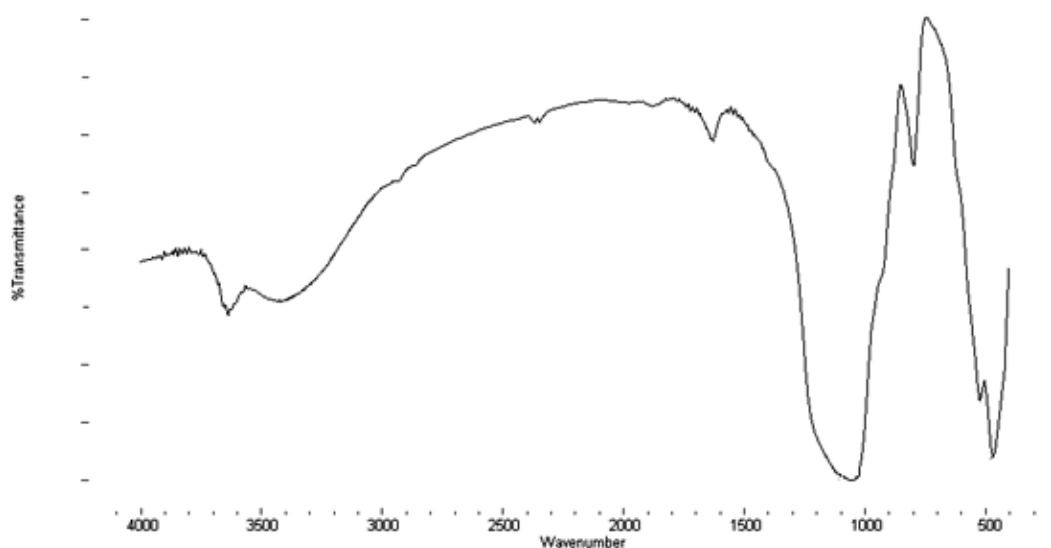
EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : User c:\edax32\eds\genuser.sec

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	8.36	12.66	0.0125	1.0274	0.1458	1.0007
N K	2.19	2.85	0.0042	1.0197	0.1862	1.0021
O K	54.42	61.89	0.1510	1.0129	0.2738	1.0004
NaK	0.53	0.42	0.0013	0.9516	0.2630	1.0044
MgK	1.11	0.83	0.0041	0.9766	0.3794	1.0084
AlK	3.76	2.53	0.0185	0.9489	0.5121	1.0136
SiK	28.46	18.44	0.1682	0.9776	0.6047	1.0000
FeK	1.18	0.38	0.0105	0.8763	1.0139	1.0000
Total	100.00	100.00				

Σχήμα 6.2.53 Φάσμα διασπειρόμενης ενέργειας και αποτελέσματα EDS για τον μπεντονίτη μετά την προσρόφηση του HA.

6.2.4.2 Μελέτη FTIR του μπεντονίτη μετά την προσρόφηση του HA

Στο Σχήμα 6.2.54 παρουσιάζεται το φάσμα FTIR του ενεργοποιημένου με H₂SO₄ μπεντονίτη, μετά την προσρόφηση του HA. Παρατηρείται ότι η ταινία στα 1038 cm⁻¹ του καθαρού μπεντονίτη μετατοπίζεται προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς στα 1064 cm⁻¹, ενώ παράλληλα γίνεται πιο πλατιά. Η μορφή και η ένταση της ταινίας δείχνουν ότι έγινε προσρόφηση του HA. Αυτό συνάγεται και από την όλη μορφή του φάσματος που ομοιάζει με αυτό του όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη μετά την προσρόφηση του MB (βλ. παραγρ. 6.5.3.2, Σχήμα 6.5.6). Στην περιοχή από 4000-2850 cm⁻¹ το φάσμα συμπίπτει με αυτό του MB-μπεντονίτη, λόγω παρουσίας οργανικών ενώσεων (Ghosh et al., 2009; Tajeddine et al., 2010, Wen et al., 2009).



Σχήμα 6.2.54 Φάσμα FTIR του ενεργοποιημένου με H_2SO_4 3M μπεντονίτη, μετά την προσρόφηση του HA.

6.2.5 Συμπεράσματα

Ενεργοποίηση με H_2SO_4

- Η ενεργοποίηση με H_2SO_4 βελτιώνει αισθητά την ικανότητα του μπεντονίτη να προσροφά το HA από υδατικά διαλύματα, λαμβάνοντας υπόψη ότι ακατέργαστος μπεντονίτης αποδεικνύεται αναποτελεσματικός στην απομάκρυνση της οργανικής ουσίας, επιδεικνύοντας μηδενική προσρόφηση.
- Ο μπεντονίτης, ο οποίος ενεργοποιήθηκε με διάλυμα H_2SO_4 3 M αποδεικνύεται πιο αποτελεσματικός, με την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα και επιλέγεται για περαιτέρω μελέτη.

Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη

- Η τιμή της ενδοστρωματικής απόστασης στον ακατέργαστο μπεντονίτη προέκυψε από τη μελέτη του διαγράμματος περιθλασης των ακτίνων-X και είναι ίση με 5,3 Å.
- Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας του μπεντονίτη από $103 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ σε $355 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, λόγω ενεργοποίησης με H_2SO_4 , διαπιστώνεται με τη μέθοδο προσρόφησης του N_2 (BET). Η ειδική επιφάνεια που προσδιορίστηκε με τη χρήση της μεθόδου προσρόφησης του MB σε υδατικό αιώρημα ($401,683 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ήταν, όπως αναμενόταν, μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET (N_2) στην ξηρή κατάσταση.
- Μοριακές μεταβολές λαμβάνουν χώρα στο μοντμοριλλονίτη κατά την όξινη ενεργοποίηση, όπως προκύπτει από τη μελέτη των φασμάτων FTIR. Παρατηρούνται μεταβολές των χαρακτηριστικών κορυφών στα φάσματα του ακατέργαστου και του τροποποιημένου μπεντονίτη. Η δέσμευση του HA στην επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη αντικατοπτρίζεται στις μεταβολές των χαρακτηριστικών κορυφών στο φάσμα FTIR του τροποποιημένου μπεντονίτη μετά την προσρόφηση.
- Η μορφολογία της επιφάνειας του μπεντονίτη παρουσιάζει πιο ομοιογενή χαρακτηριστικά μετά την όξινη ενεργοποίηση, όπως φανερώνουν οι εικόνες SEM. Οι άσπρες νιφάδες που εμφανίζονται στην επιφάνεια του ενεργοποιημένου μπεντονίτη μετά τα πειράματα προσρόφησης, οφείλονται στην επικάλυψή της με μόρια του HA.

Κινητική της προσρόφησης

- Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης δείχνει ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης του HA είναι αρχικά ταχύς και επιβραδύνεται σταδιακά έως την αποκατάσταση της

ισορροπίας, εντός 5 h. Ο χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας του προσροφητικού συστήματος αποδεικνύεται ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης.

- Η γραμμική προσαρμογή των μοντέλων κινητικής στα πειραματικά δεδομένα δείχνει ότι η εξίσωση ψ - δ - τ ($r^2=0,9989-1$) προσομοιώνει σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό την κινητική του προσροφητικού συστήματος και περιγράφει επαρκώς το σύνολο της διεργασίας. Το μοντέλο ψ - π - τ ($r^2=0,3925-0,8825$) επιδεικνύει αδυναμία να περιγράψει την εξέλιξη της συνολικής διεργασίας συναρτήσει του χρόνου. Η προσπάθεια εφαρμογής του μοντέλου ψ - π - τ ξεχωριστά σε καθένα από τα δύο στάδια της διεργασίας αποδίδει υψηλότερες τιμές συντελεστών συσχέτισης ($r_{1a}^2=0,71-0,995$, $r_{1b}^2=0,853-0,995$). Η εφαρμογή του μοντέλου διάχυσης αποκαλύπτει ότι η ενδο-σωματιδιακή διάχυση εμπλέκεται στην προσροφητική διεργασία αλλά δεν έχει τον κυρίαρχο ρόλο στον έλεγχο του ρυθμού της ρόφησης.
- Από το μη γραμμικό συσχετισμό των μοντέλων κινητικής εξάγεται το συμπέρασμα ότι και οι δύο εξεταζόμενες εξισώσεις [ψ - π - τ ($r^2=0,9671-0,9983$ /S.D.=0,0134-0,1305) και ψ - δ - τ ($r^2=0,971-0,9999$ /S.D.=0,0027-0,906)] έχουν την ικανότητα να περιγράψουν την εξέλιξη της κινητικής του φαινομένου αλλά η εξίσωση ψ - δ - τ παρουσιάζει σχετικά καλύτερη προσαρμογή.

Ισορροπία και παράγοντες που την επηρεάζουν

- Σε κάθε θερμοκρασία που εξετάζεται, παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης με τη συγκέντρωση.
- Η προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H_2SO_4 κυμαίνεται μεταξύ 0,3916 και 0,5341 mg g⁻¹ για αρχική συγκέντρωση της οργανικής ένωσης 10 mg l⁻¹ και μεταξύ 5,333 και 7,125 mg g⁻¹ για αρχική συγκέντρωση 200 mg l⁻¹, σε θερμοκρασιακό εύρος 308-338 K.
- Η γραμμική προσαρμογή των μοντέλων ισοθέμων στα πειραματικά δεδομένα δείχνει ότι οι εξισώσεις Langmuir ($r^2=0,9657-0,9976$ /S.D.=0,017-0,054) και Freundlich ($r^2=0,991-0,9977$ /S.D.=0,042-0,086) προβλέπουν σε ικανοποιητικό βαθμό την ισορροπία προσρόφησης του HA στον μπεντονίτη, ενώ σε κάθε περίπτωση, το μοντέλο Temkin ($r^2=0,9144-0,9723$ /S.D.=0,694-0,75) παρουσιάζει τη λιγότερο επαρκή προσαρμοστικότητα σε σύγκριση με τις άλλες εξισώσεις ισοθέμων.
- Με βάση τα αποτελέσματα του μη γραμμικού συσχετισμού των μοντέλων ισοθέμων στα δεδομένα ισορροπίας, συμπεραίνεται ότι τα μοντέλα δύο παραμέτρων Langmuir ($r^2=0,997-0,9992$ /S.D.=0,0397-0,0901) και Freundlich ($r^2=0,9924-0,9993$ /S.D.=0,0675-0,1675), καθώς και τα μοντέλα τριών παραμέτρων Redlich-Peterson ($r^2=0,9926-0,9993$ /S.D.=0,0656-0,1646) και Toth ($r^2=0,9901-0,9996$ /S.D.=0,0133-0,0999) περιγράφουν σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό τις ισόθεμες προσρόφησης του HA στον μπεντονίτη.
- Η επίδραση του pH στην προσρόφηση του HA με τη χρήση μπεντονίτη ενεργοποιημένου με H_2SO_4 , είναι σημαντική και ειδικότερα με ελάττωση της αρχικής τιμής του pH αυξάνεται σε σημαντικό βαθμό η απομάκρυνση της οργανικής ένωσης από υδατικά διαλύματα. Η μεταβολή του pH του διαλύματος από 11,00 σε 3,00 έχει σα συνέπεια την αύξηση της απομάκρυνσης από 25% σε 80%.
- Η αύξηση της ιοντικής ισχύος ενισχύει την προσροφητική ικανότητα του μπεντονίτη. Αύξηση της ιοντικής ισχύος από 0 σε 0,2 M προκαλεί την αύξηση του επί τοις εκατό ποσοστού απομάκρυνσης του HA από 46% σε 99%.

Θερμοδυναμική μελέτη

- Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει θετική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης.

- Από τις τιμές των θερμοδυναμικών μεγεθών προκύπτει ο ενδόθερμος και αυθόρμητος χαρακτήρα της προσρόφησης και επιβεβαιώνεται ότι η διεργασία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Είδος προσρόφησης

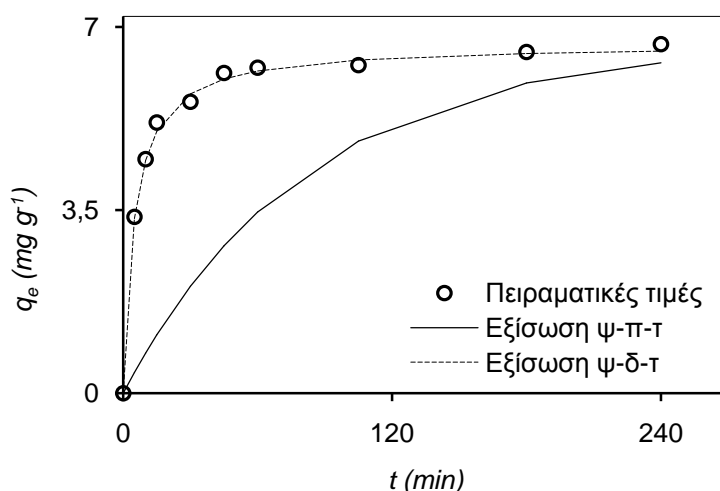
- Η αύξηση της προσρόφησης με τη θερμοκρασία και το γεγονός ότι η κινητική ήταν δεύτερης τάξης συνηγορούν στην εκτίμηση ότι πρόκειται για χημική ρόφηση.
- Οι χαμηλές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) και της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG^o) που προέκυψαν από τη θερμοδυναμική μελέτη, υποδηλώνουν την παρουσία και φυσικής ρόφησης.
- Η προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H_2SO_4 , μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια διεργασία χημικού τύπου η οποία περιλαμβάνει και ροφητικές δράσεις φυσικού χαρακτήρα.

6.3 Προσρόφηση του MO σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H₂SO₄.

6.3.1 Κινητική μελέτη

6.3.1.1 Επίδραση του χρόνου επαφής

Η συγκέντρωση της ροφούμενης ουσίας στη φάση του στερεού παρουσίασε αυξητική τάση σε συνάρτηση με το χρόνο αλληλεπίδρασης (Σχήμα 6.3.1). Τα αποτελέσματα της κινητικής διερεύνησης του συστήματος οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο όξινα ενεργοποιημένος μπεντονίτης έχει την ικανότητα να προσροφά το ανιοντικό αζω-χρώμα από υδατικά διαλύματα. Η καμπύλη της εξέλιξης της κινητικής παρουσίασε τα εξής χαρακτηριστικά: μια πρώτη φάση με μεγάλη κλίση (0-45 min) που υποδηλώνει την ύπαρξη ενός αρχικού ταχέως σταδίου, ακολουθούμενη από ένα βραδύτερο προσροφητικό στάδιο κατά το οποίο ο ρυθμός απομάκρυνσης του MO ήταν αργός, προσεγγίζοντας μια σχεδόν σταθερή τιμή έως την αποκατάσταση της ισορροπίας εντός 4 h. Το ποσό της προσροφημένης ποσότητας ανά μονάδα μάζας του μπεντονίτη και η επί τοις εκατό απομάκρυνση του χρώματος στην ισορροπία ήταν 6,67 mg g⁻¹ και 65,6%, αντίστοιχα. Ο αρχικά έντονος ρυθμός προσρόφησης του MO μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία μεγάλου αριθμού προσροφητικών κέντρων στο στερεό υπόστρωμα, στο ξεκίνημα της διεργασίας. Η παρατηρούμενη ελάττωση του ρυθμού προσεγγίζοντας την ισορροπία μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη την ανάπτυξη απωστικών δυνάμεων μεταξύ των προσροφημένων μορίων του χρώματος και αυτών που βρίσκονται στο διάλυμα, που καθιστά την κατάληψη των εναπομεινάντων κενών θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου δυσχερή. Παρατηρήθηκε οπτικά ότι η όξινη ενεργοποίηση μείωσε τη δυνατότητα ενυδάτωσης του μπεντονίτη συγκριτικά με τον μη ενεργοποιημένο. Ωστόσο, θα πρέπει η διόγκωση του πλέγματος να ήταν επαρκής ώστε να διατηρηθεί σταθερό το μέγεθος των ενυδατωμένων κόκκων του μπεντονίτη κατά την ανάδευση και ταυτόχρονα να επιτραπεί η ταχεία διείδυση των οργανικών ανιόντων στα προσροφητικά κέντρα, ευνοώντας την αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων του χρώματος και του στερεού (Seugling and Guth, 1961).



Σχήμα 6.3.1 Κινητική της προσρόφησης του MO σε μπεντονίτη (1 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με H₂SO₄ 3 M. Γραμμικής προσαρμογή των μοντέλων κινητικής (C_{o,MO} = 20 mg l⁻¹, 298 K).

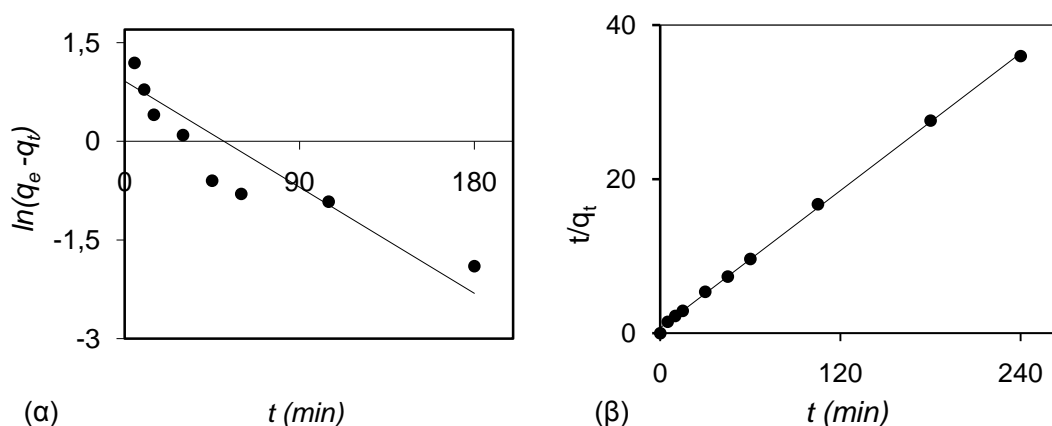
6.3.1.2 Μοντέλα κινητικής

Με σκοπό να βρεθεί η κατάλληλη μαθηματική έκφραση της εξέλιξης της προσρόφησης του MO με το χρόνο, εξετάστηκαν οι εξισώσεις ψευδο-πρώτης (Lagergren) και ψευδο-δευτέρας τάξης.

Γραμμική προσαρμογή

Η μελέτη της γραμμικής προσαρμογής του μοντέλου ψ - π - τ έγινε με την κατασκευή του διαγράμματος $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του t (Σχήμα 6.3.2(α)). Οι τιμές των παραμέτρων k_1 και q_1 υπολογίστηκαν από την κλίση και την τεταγμένη επί τη αρχή της ευθείας, αντίστοιχα και παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3.1. Η τιμή του συντελεστή προσαρμοστικότητας για το μοντέλο ψ - π - τ ενός σταδίου είναι σχετικά χαμηλή και η υπολογιζόμενη τιμή του q_1 με τη χρήση αυτής της εξίσωσης δε συμφωνεί με την αντίστοιχη πειραματική. Συνεπώς, το μοντέλο ψ - π - τ ενός σταδίου αδυνατεί να περιγράψει την κινητική της προσρόφησης του MO σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H_2SO_4 .

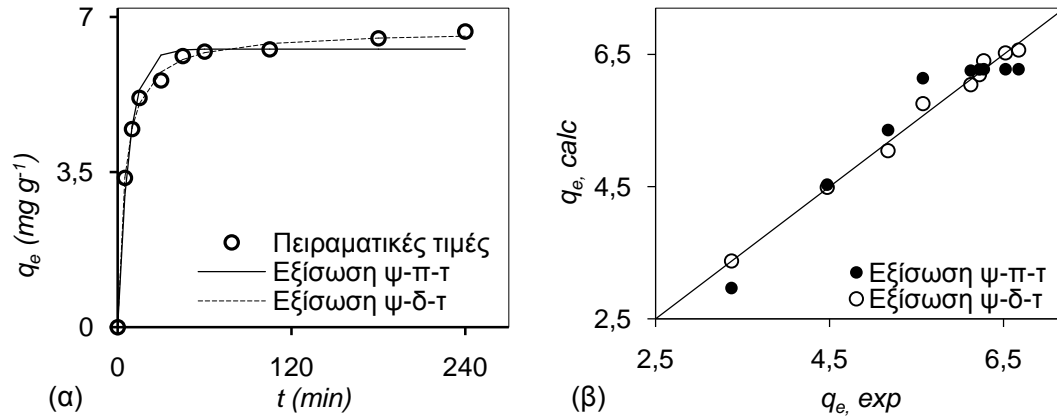
Οι τιμές των παραμέτρων k_2 και q_2 για το μοντέλο ψ - δ - τ υπολογίστηκαν με τη χρήση του διαγράμματος t/q_t συναρτήσει του t (Σχήμα 6.3.2(β)) και παρατίθενται στον Πίνακα 6.3.1. Η τιμή του συντελεστή προσαρμοστικότητας που προκύπτει από την εφαρμογή της εξίσωσης ψ - δ - τ είναι κοντά στη μονάδα και επιπλέον, η υπολογιζόμενη τιμή του q_2 βρίσκεται σε συμφωνία με την αντίστοιχη πειραματική. Συμπερασματικά, το μοντέλο ψ - δ - τ περιγράφει την κινητική του προσροφητικού συστήματος που μελετήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας, στηρίζοντας την υπόθεση του μοντέλου, ότι η απομάκρυνση του όξινου χρώματος από υδατικά διαλύματα με τη χρήση όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη οφείλεται κυρίως σε χημειορρόφηση (Bulut et al., 2008a; Koyuncu, 2008).



Σχήμα 6.3.2 Εφαρμογή των μοντέλων (α) ψ - π - τ και (β) ψ - δ - τ στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του MO σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,MO} = 10\text{-}50 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).

Μη γραμμική προσαρμογή

Η μη γραμμική προσαρμογή των μοντέλων κινητικής πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του “Solver add-in” της Microsoft Excel. Η εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων βασίστηκε στη μεγιστοποίηση του συντελεστή προσαρμογής r^2 , και με τη χρήση του πρότυπου συντελεστή απόκλισης S.D. εκτιμήθηκε ποσοτικά η προσαρμοστικότητα κάθε μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα κινητικής. Στον Πίνακα 6.3.1 συνοψίζονται οι τιμές των παραμέτρων των μοντέλων κινητικής, οι συντελεστές προσαρμογής r^2 των καμπυλών καθώς και οι τιμές του πρότυπου συντελεστή απόκλισης S.D., που προκύπτουν από τη μη γραμμική προσαρμογή. Στο Σχήμα 6.3.3 παρουσιάζονται το διάγραμμα της μη γραμμικής προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα και το σχετικό διάγραμμα διασποράς ($q_{t,exper}$ vs. $q_{t,calc}$) των μοντέλων κινητικής.



Σχήμα 6.3.3 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων κινητικής για την προσρόφηση του ΜΟ σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 Μ ($C_{o,MO} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, 298 Κ).

Παρατηρείται ότι και οι δύο εξισώσεις χαρακτηρίζονται από ικανοποιητικές τιμές r^2 και S.D. Πάντως, η τιμή του r^2 που προκύπτει από την εφαρμογή του μοντέλου ψ-δ-τ είναι υψηλότερη από αυτή που λαμβάνεται με τη χρήση του μοντέλου ψ-π-τ. Επιπλέον, η τιμή του S.D. είναι χαμηλότερη για την εξίσωση ψ-δ-τ. Με βάση, λοιπόν, τα αποτελέσματα του μη γραμμικού συσχετισμού εξάγεται το συμπέρασμα ότι και οι δύο εξεταζόμενες εξισώσεις έχουν την ικανότητα να περιγράψουν την εξέλιξη της κινητικής του φαινομένου αλλά η εξίσωση ψ-δ-τ παρουσιάζει καλύτερη προσαρμογή. Η μελέτη των διαγραμμάτων διασποράς ενισχύει αυτό το συμπέρασμα. Η εφαρμογή της εξίσωσης ψ-δ-τ αντιπροσωπεύεται από σημεία που κείνται με συμμετρικό, συνεχή και συνεκτικό τρόπο γύρω από την τετραγωνική διαγώνιο και χαρακτηρίζεται από την ικανότητα αποτελεσματικότερης ποσοτικής εκτίμησης της αυξανόμενης προσροφημένης ποσότητας του ΜΟ (q_t) κατά τη διάρκεια του φαινομένου.

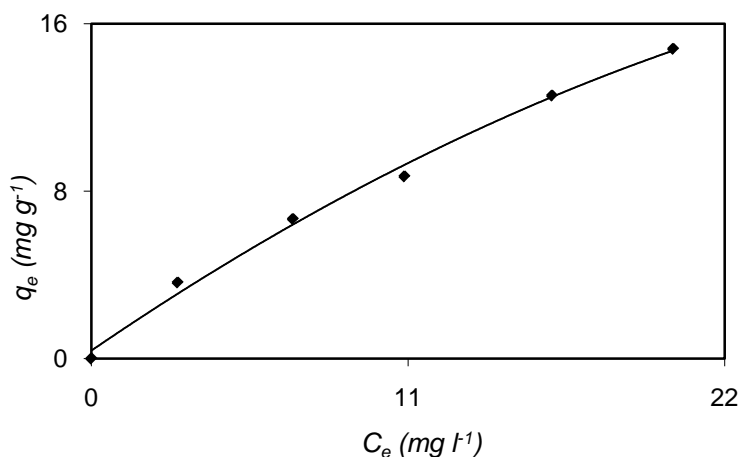
Πίνακας 6.3.1 Παράμετροι των μοντέλων ψ-π-τ και ψ-δ-τ (γραμμική και μη γραμμική προσαρμογή) για την προσρόφηση του ΜΟ σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 Μ ($C_{o,MO} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, 298 Κ).

$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης				Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης			
	k_1 (min^{-1})	q_1 (mg g^{-1})	r^2	S.D.	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	q_2 (mg g^{-1})	r^2	S.D.
6.671	Γραμμική προσαρμογή				Γραμμική προσαρμογή			
	0,0179	2,497	0,793	0,615	0,0326	6,729	0,999	0,019
	Μη γραμμική προσαρμογή				Μη γραμμική προσαρμογή			
	0,128	6,276	0,98	0,063	0,0302	6,703	0,9977	0,018

6.3.2 Μελέτη ισορροπίας

6.3.2.1 Ισόθερμος προσρόφησης

Η ισόθερμος προσρόφησης του MO σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M στους 298 K και για αρχική συγκέντρωση της οργανικής ένωσης από 10 έως 50 mg l^{-1} παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.3.4.



Σχήμα 6.3.4 Ισόθερμος προσρόφησης του MO σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,MO} = 10\text{-}50 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).

Η αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων του MO είχε σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση. Συγκεκριμένα, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης από 10 σε 50 mg l^{-1} είχε σα συνέπεια την αύξηση της κατακρατούμενης ποσότητας από 3,63 σε 14,79 mg g^{-1} . Η αύξηση της κινητήριας δύναμης μάζας καθιστά δυνατή τη μεταφορά μεγαλύτερου αριθμού μορίων χρώματος από το διάλυμα στην επιφάνεια του μπεντονίτη. Εν τούτοις, παρατηρήθηκε μια αύξηση του επί τοις εκατό ποσοστού (%) της προσρόφησης με την ελάττωση της αρχικής συγκέντρωσης. Η επί τοις εκατό απομάκρυνση αυξήθηκε από 59,41% σε 70,79% όταν η αρχική συγκέντρωση υπέστη μείωση από 50 σε 10 mg l^{-1} .

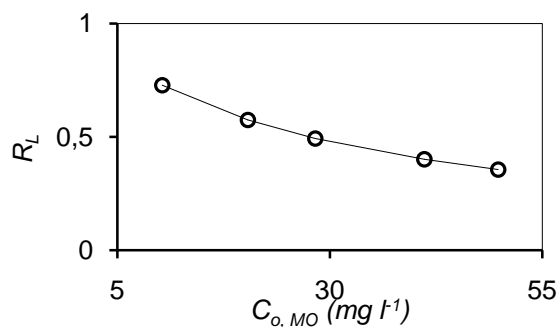
Υπό όμοιες πειραματικές συνθήκες, η προσρόφηση του MO στον μπεντονίτη ήταν μεγαλύτερη από την προσρόφηση του HA (βλ. Σχήμα 6.4.5, παραγρ. 6.4.1.2). Η αντίστοιχη προσροφημένη ποσότητα του HA, όταν η αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων υπέστη αύξηση από 10 σε 50 mg l^{-1} , αυξήθηκε από 0,65 to 2 mg g^{-1} (βλ. Σχήμα 6.4.9, παραγρ. 6.4.2.1). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη υδροφοβικότητα των μορίων του MO και σε ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του χρώματος και του στερεού προσροφητικού. Ας σημειωθεί ότι το μόριο του HA αποτελείται από αρκετές υδρόφιλες ομάδες και το μέσο μοριακό βάρος του είναι μεγαλύτερο από αυτό του MO.

6.3.2.2 Μοντέλα ισοθέμων

Γραμμική προσαρμογή

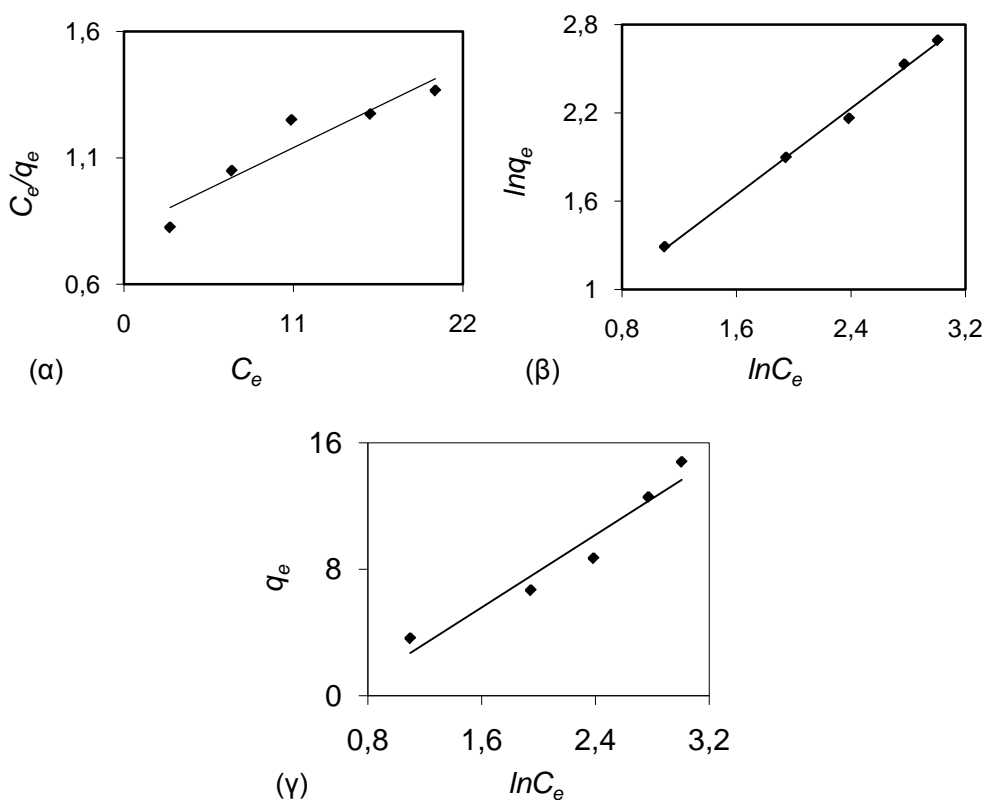
Η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων ισορροπίας έγινε αρχικά με γραμμική προσαρμογή στα μοντέλα προσρόφησης Langmuir, Freundlich και Temkin.

Οι παράμετροι q_m και K_L της εξίσωσης Langmuir υπολογίστηκαν από την κλίση και την τεταγμένη επί τη αρχή της ευθείας που προέκυψε με την κατασκευή του διαγράμματος C_e / q_e συναρτήσεως του C_e (Σχήμα 6.3.6(α)). Οι τιμές του R_L που υπολογίστηκαν για την προσρόφηση του MO σε όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη ήταν μεταξύ 0,728 και 0,356 (Σχήμα 6.3.5), αποτελώντας ένδειξη για ευνοϊκή προσρόφηση.



Σχήμα 6.3.5 Διακύμανση του R_L για την προσρόφηση του MO σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,MO} = 10-50 \text{ mg l}^{-1}$).

Οι χαμηλότερες τιμές του R_L αντιστοιχούν σε μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις, κάτι που πιστοποιεί ότι η προσρόφηση είναι πιο εφικτή για υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις του MO. Η προσαρμοστικότητα των μοντέλων Freundlich και Temkin στα πειραματικά δεδομένα εξετάστηκε με την κατασκευή των διαγραμμάτων $\ln q_e$ ως προς $\ln C_e$ (Σχήμα 6.3.6β)) και q_e ως προς $\ln C_e$ (Σχήμα 6.3.6γ)), αντίστοιχα. Οι τιμές των παραμέτρων, οι συντελεστές προσαρμογής r^2 των ευθειών καθώς και οι τιμές του πρότυπου συντελεστή απόκλισης S.D., που προκύπτουν από τη γραμμική εφαρμογή των μοντέλων ισορροπίας συνοψίζονται στον Πίνακα 6.3.2. Συμπεραίνεται ότι η γραμμική μορφή της εξίσωσης Freundlich δείχνει να εναρμονίζεται με τα πειραματικά δεδομένα επαρκέστερα από τις εξισώσεις Langmuir και Temkin.



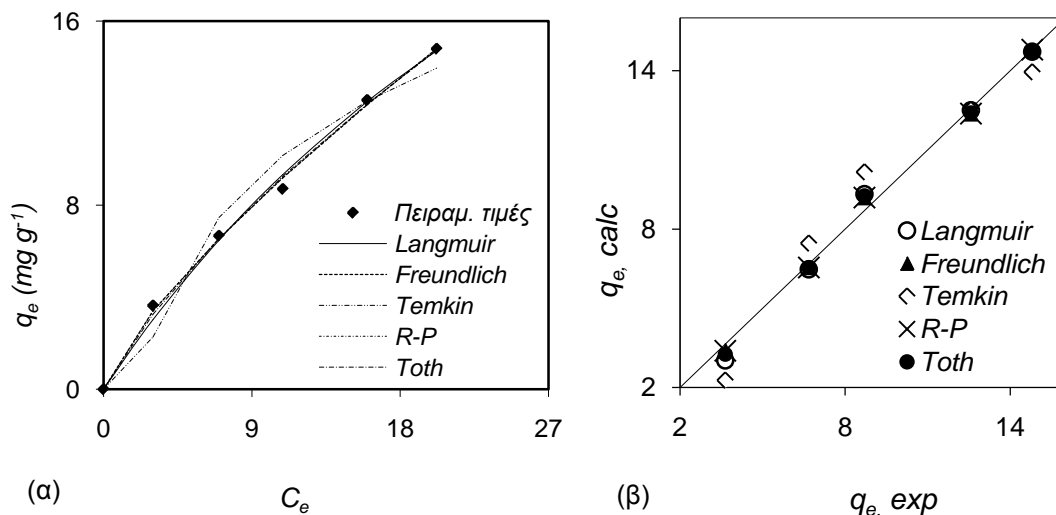
Σχήμα 6.3.6 Διάγραμμα (α) Langmuir, (β) Freundlich και (γ) Temkin για την προσρόφηση του MO σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,MO} = 10-50 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).

Πίνακας 6.3.2 Παράμετροι των μοντέλων ισοθέρμων (γραμμική προσαρμογή) για την προσρόφηση του MO σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,MO} = 10\text{-}50 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).

Ισόθερμος	Παράμετροι	
Langmuir	q_m (mg g^{-1})	33,7837
	k_L (1 mg^{-1})	0,0363
	r^2	0,8819
	S.D.	0,0697
Freundlich	n	0,7349
	k_F	1,5964
	r^2	0,9963
	S.D.	0,0345
Temkin	b (kJ mol^{-1})	0,4316
	k_T	0,5343
	r^2	0,937
	S.D.	0,1699

Μη γραμμική προσαρμογή

Η μη γραμμική προσαρμογή πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του “Solver add-in” της Microsoft Excel και η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων ισορροπίας έγινε με τη χρήση των μοντέλων προσρόφησης Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson και Toth. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων των μοντέλων ισοθέρμων βασίστηκε στη μεγιστοποίηση του συντελεστή προσαρμογής r^2 . Στον Πίνακα 6.3.3 συνοψίζονται οι τιμές των παραμέτρων των μοντέλων, του r^2 και του S.D., που προκύπτουν από τη μη γραμμική προσαρμογή. Στην Σχήμα 6.3.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα της μη γραμμικής προσαρμογής των μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα και το σχετικό διάγραμμα διασποράς. Όλα τα υπό εξέταση μοντέλα, εκτός του μοντέλου Temkin περιγράφουν σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό τις ισοθερμες προσρόφησης του MO σε όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη.



Σχήμα 6.3.7 (α) Μη γραμμική προσαρμογή και (β) διάγραμμα διασποράς των μοντέλων ισορροπίας για την προσρόφηση του MO σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,MO} = 10\text{-}50 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).

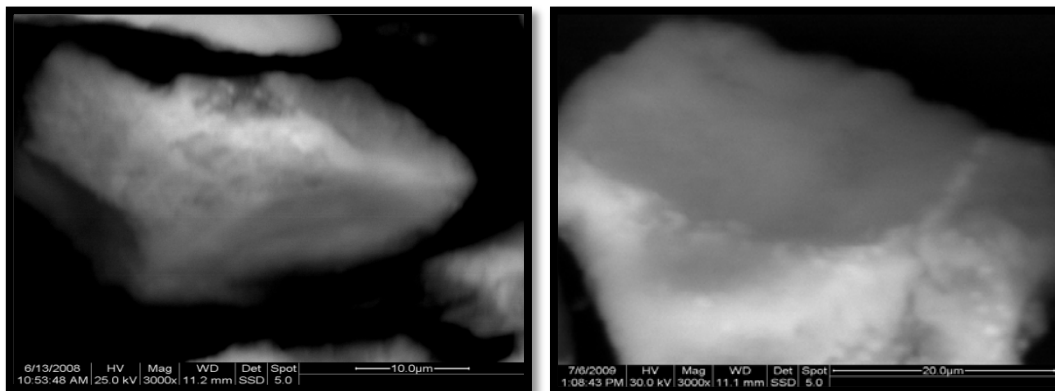
Πίνακας 6.3.3 Παράμετροι των μοντέλων ισοθέρων (μη γραμμική προσαρμογή) για την προσρόφηση του MO σε μπεντονίτη (1 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με H₂SO₄ 3 M (C_{ο,MO} = 10-50 mg l⁻¹, 298 K).

Ισόθερμος	Παράμετροι	
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	45,1988
	k_L (l mg ⁻¹)	0,0238
	r^2	0,9907
	<i>S.D.</i>	0,0928
	Freundlich	n
k_F		1,4639
r^2		0,9958
<i>S.D.</i>		0,0436
Temkin		b (kJ mol ⁻¹)
	k_T	0,4833
	r^2	0,9414
	<i>S.D.</i>	0,1628
	Redlich-Peterson	$K_{1(R-P)}$
$K_{2(R-P)}$		4,8251
p		0,2561
r^2		0,9956
<i>S.D.</i>		0,0454
Toth	q_T	50
	k_T	0,0225
	m_T	0,9054
	r^2	0,9911
	<i>S.D.</i>	0,0618

6.3.3 Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη μετά την προσρόφηση του MO

6.3.3.1 SEM μετά την προσρόφηση του MO

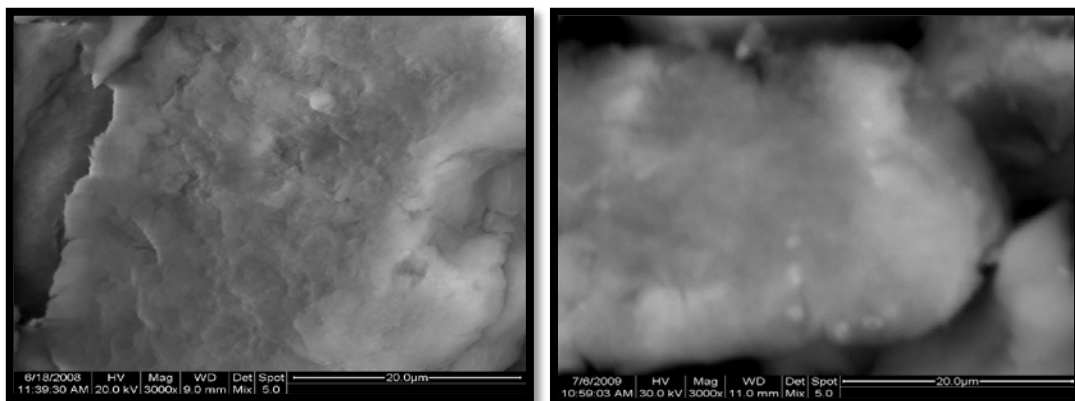
Οι άσπρες νιφάδες στην επιφάνεια του ενεργοποιημένου μπεντονίτη μετά τα πειράματα προσρόφησης (Σχήματα 6.3.8 και 6.3.9), πιθανώς περιέχουν ποσότητες του χρώματος που έχει προσροφηθεί.



(α)

(β)

Σχήμα 6.3.8 Φωτογραφίες SEM δειγμάτων μπεντονίτη ενεργοποιημένου με διάλυμα H₂SO₄ 3 M, (α) πριν και (β) μετά την προσρόφηση του MO (ανιχνευτής BSED σε μεγέθυνση 3000x).



(α) (β)
 Σχήμα 6.3.9 Φωτογραφίες SEM δειγμάτων μπεντονίτη ενεργοποιημένου με διάλυμα H_2SO_4 3 M, (α) πριν και (β) μετά την προσρόφηση του MO (ανιχνευτής MIX σε μεγέθυνση 3000x).

6.3.4 Συμπεράσματα

Κινητική της προσρόφησης

- Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης του MO σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M, φανερώνει την ύπαρξη ενός αρχικού ταχέως σταδίου, ακολουθούμενου από ένα στάδιο κατά το οποίο ο ρυθμός απομάκρυνσης είναι αργός έως την αποκατάσταση της ισορροπίας, εντός 4 h.
- Η γραμμική προσαρμογή των μοντέλων κινητικής στα πειραματικά δεδομένα δείχνει ότι το μοντέλο ψ - δ - τ ($r^2=0,999/S.D.=0,019$) περιγράφει επαρκέστερα από το μοντέλο ψ - π - τ ($r^2=0,793/S.D.=0,615$) την κινητική του προσροφητικού συστήματος, στηρίζοντας την υπόθεση του μοντέλου ότι η απομάκρυνση του όξινου χρώματος από υδατικά διαλύματα με τη χρήση όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη οφείλεται κυρίως σε χημιορρόφηση.
- Η μη γραμμική προσαρμογή των μοντέλων κινητικής στα πειραματικά δεδομένα δείχνει ότι οι εξισώσεις ψ - π - τ ($r^2=0,9807/S.D.=0,063$) και ψ - δ - τ ($r^2=0,9997/S.D.=0,018$) έχουν την ικανότητα να περιγράψουν την εξέλιξη της κινητικής του φαινομένου αλλά η εξίσωση ψ - δ - τ εμφανίζει καλύτερη προσαρμοστικότητα.

Ισορροπία της προσρόφησης

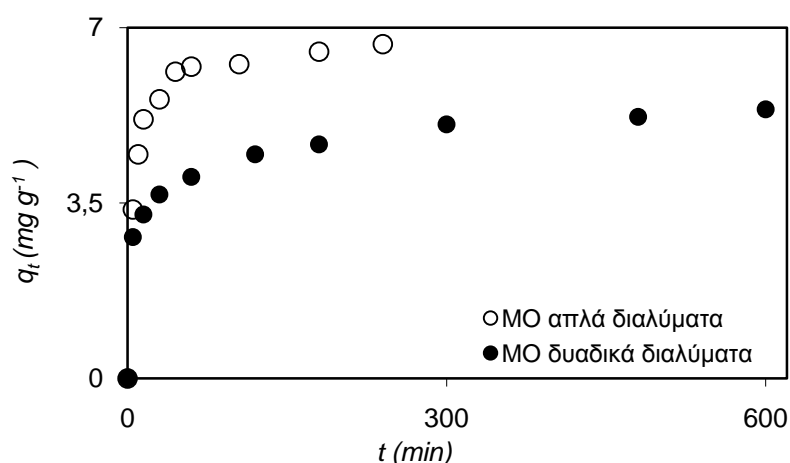
- Η προσρόφηση του MO σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M κυμαίνεται μεταξύ 3,63 και 14,79 $mg\ g^{-1}$, για εύρος αρχικών συγκεντρώσεων του χρώματος 10-50 $mg\ l^{-1}$ στους 298 K.
- Η γραμμική μορφή της εξίσωσης Freundlich ($r^2=0,9963/S.D.=0,0345$) φαίνεται να περιγράφει σε πιο ικανοποιητικό βαθμό από τις εξισώσεις Langmuir ($r^2=0,8819/S.D.=0,0697$) και Temkin ($r^2=0,937/S.D.=0,1699$) την ισορροπία της προσρόφησης του MO στον μπεντονίτη.
- Ο μη γραμμικός συσχετισμός των μοντέλων ισοθέρμων στα δεδομένα ισορροπίας δείχνει ότι τα μοντέλα δύο παραμέτρων Langmuir ($r^2=0,9907/S.D.=0,0928$) και Freundlich ($r^2=0,9958/S.D.=0,0436$), καθώς και τα μοντέλα τριών παραμέτρων Redlich-Peterson ($r^2=0,9956/S.D.=0,0454$) και Toth ($r^2=0,9911/S.D.=0,0618$) περιγράφουν σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό τις ισόθερμες προσρόφησης του MO σε όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη.

6.4 Ταυτόχρονη προσρόφηση των ΜΟ και ΗΑ σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 .

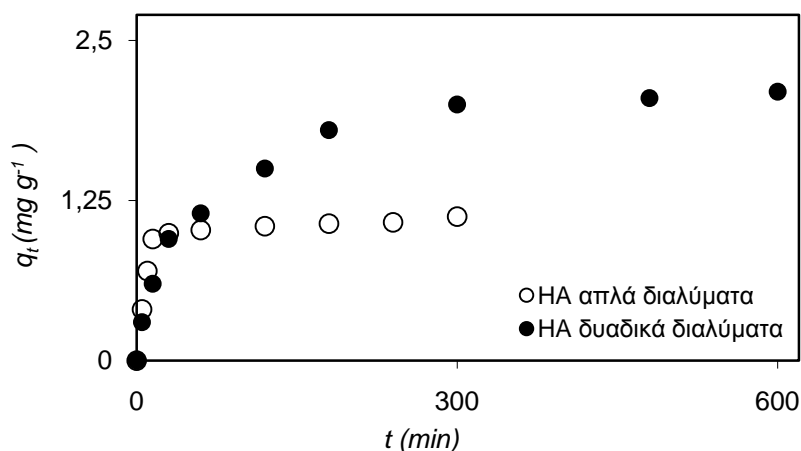
6.4.1 Μελέτη κινητικής

6.4.1.1 Επίδραση του χρόνου επαφής

Η εξέλιξη της ταυτόχρονης προσρόφησης των ΜΟ και ΗΑ σε μπεντονίτη δίνεται στα Σχήματα 6.4.1 και 6.4.2 και παρουσιάζει σημαντικές διαφορές σε σχέση με την αντίστοιχη προσρόφηση από απλά διαλύματα. Η προσρόφηση του ΜΟ από δυαδικά διαλύματα είναι ελαττωμένη σε σύγκριση με τη προσρόφηση από απλά διαλύματα, ενώ η απομάκρυνση του ΗΑ παρουσιάζεται ενισχυμένη, παρουσία του ανιοντικού χρώματος στο διάλυμα. Το αρχικό στάδιο της διεργασίας στα δυαδικά διαλύματα είναι πιο αργό σε σχέση με το αρχικό στάδιο της προσρόφησης από απλά διαλύματα και για τις δύο οργανικές ενώσεις. Στα σύνθετα προσροφητικά συστήματα (μπεντονίτης-ΜΟ-ΗΑ) η κατάσταση ισορροπίας προσεγγίζεται σε περίπου 600 min και το ποσό της προσροφημένης ποσότητας ανά μονάδα μάζας του μπεντονίτη είναι $5,3716 \text{ mg g}^{-1}$ (απομάκρυνση 49,4%) για το ΜΟ και $2,1 \text{ mg g}^{-1}$ (απομάκρυνση 21%) για το ΗΑ.



Σχήμα 6.4.1 Συγκριτικό διάγραμμα κινητικής, της προσρόφησης του ΜΟ σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M, από απλά και δυαδικά με ΗΑ διαλύματα ($C_{o,MO} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).

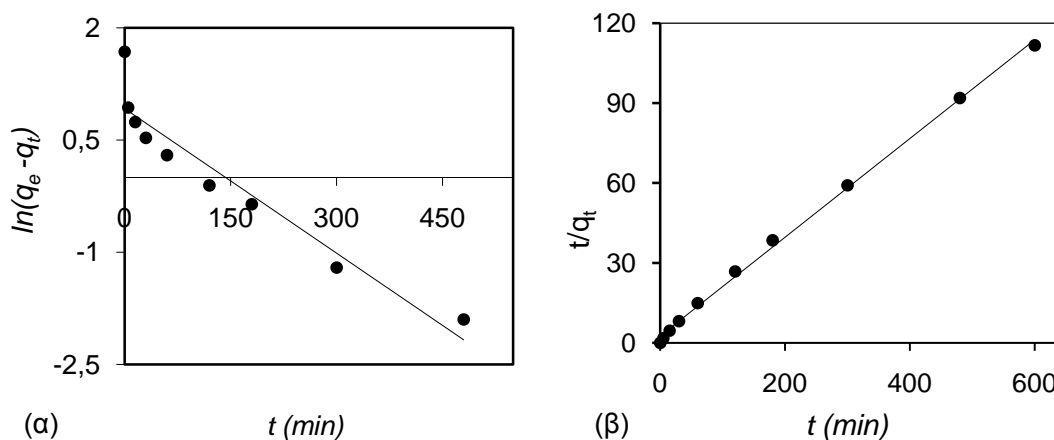


Σχήμα 6.4.2 Συγκριτικό διάγραμμα κινητικής, της προσρόφησης του ΗΑ σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M, από απλά και δυαδικά με ΜΟ διαλύματα ($C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,MO} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).

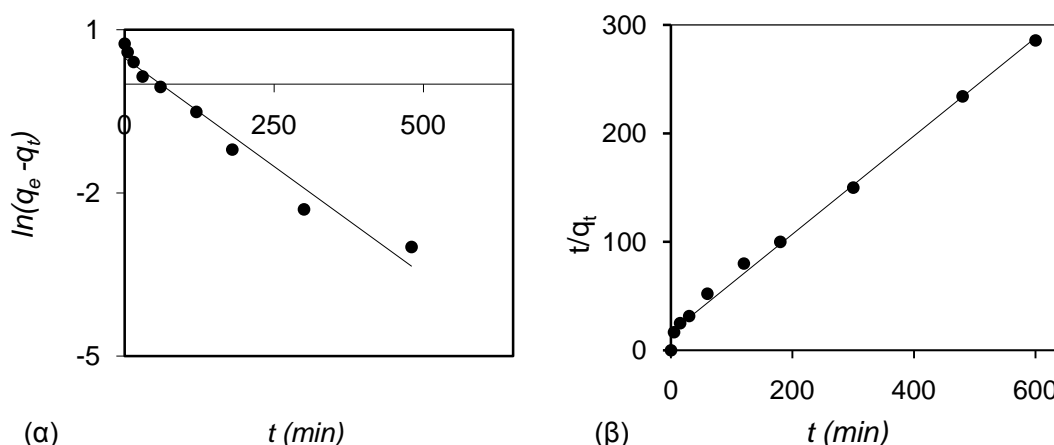
6.4.1.2 Μοντέλα κινητικής

Γραμμική προσαρμογή

Με σκοπό να βρεθεί η κατάλληλη μαθηματική έκφραση της εξέλιξης της ταυτόχρονης προσρόφησης του ΜΟ και του ΗΑ με το χρόνο, εξετάστηκαν οι εξισώσεις ψευδο-πρώτης (Lagergren) και ψευδο-δεύτερης τάξης. Η μελέτη της γραμμικής προσαρμογής του μοντέλου ψ-π-τ έγινε με την κατασκευή των διαγραμμάτων $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του t , από τα οποία υπολογίστηκαν και οι τιμές των παραμέτρων k_1 και q_1 . Οι τιμές των παραμέτρων k_2 και q_2 για το μοντέλο ψ-δ-τ υπολογίστηκαν με τη χρήση των διαγραμμάτων t/q_t συναρτήσει του t (Σχήματα 6.4.3 και 6.4.4).



Σχήμα 6.4.3 Εφαρμογή των μοντέλων (α) ψ-π-τ και (β) ψ-δ-τ για το ΜΟ, στα δεδομένα κινητικής της ταυτόχρονης προσρόφησης σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,MO} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).

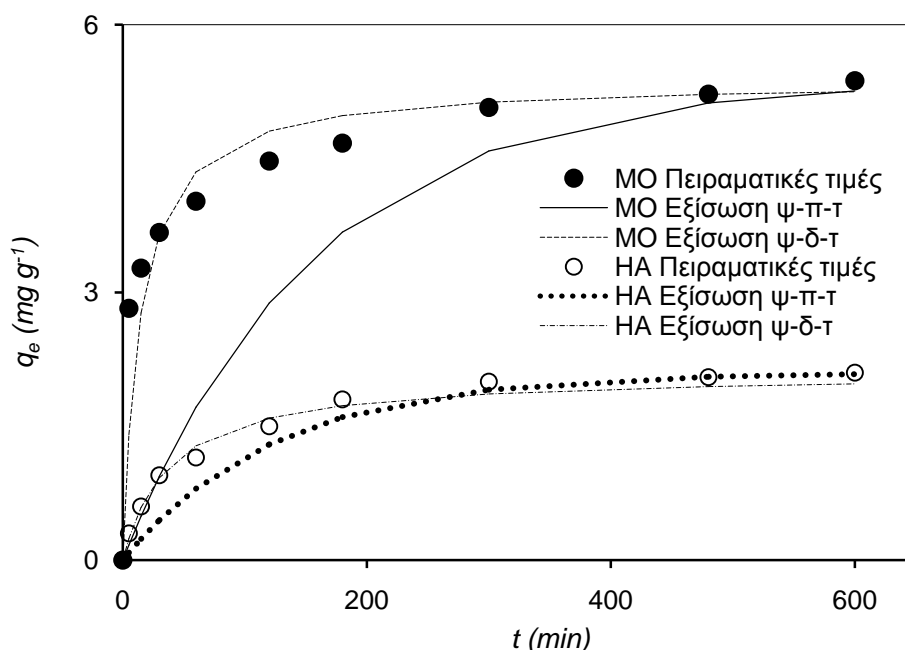


Σχήμα 6.4.4 Εφαρμογή των μοντέλων (α) ψ-π-τ και (β) ψ-δ-τ για το ΗΑ, στα δεδομένα κινητικής της ταυτόχρονης προσρόφησης σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,MO} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).

Τα συγκριτικά αποτελέσματα των δύο κινητικών εξισώσεων σε δυαδικό σύστημα αποκάλυψαν ότι το μοντέλο ψ-δ-τ προβλέπει σε ικανοποιητικό βαθμό την ταυτόχρονη προσρόφηση, για κάθε μία από τις υπό εξέταση οργανικές ενώσεις και αποδεικνύεται καλύτερο από το μοντέλο ψ-π-τ. Ωστόσο, από τη σύγκριση της εφαρμογής της γραμμικής

μορφής του μοντέλου ψ-π-τ σε απλά διαλύματα (ΜΟ ή ΗΑ) (Σχήμα 6.3.2(α), παραγρ. 6.3.1.2 και Σχήμα 6.2.3, παραγρ. 6.2.1.2) και στο δυαδικό σύστημα (ΜΟ και ΗΑ) (Σχήματα 6.4.3 και 6.4.4) προκύπτει ότι η εξίσωση ψ-π-τ περιγράφει ικανοποιητικότερα την ταυτόχρονη προσρόφηση παρά την προσρόφηση σε αμιγώς απλά διαλύματα. Η παρατήρηση αυτή αντανακλάται και στις μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή προσαρμογής r^2 στην περίπτωση της ταυτόχρονης προσρόφησης (0,9108 για το ΜΟ και 0,9684 για το ΗΑ) σε σχέση με τα απλά διαλύματα (0,793 για το ΜΟ και 0,7033 για το ΗΑ).

Στο Σχήμα 6.4.5 παρουσιάζεται το διάγραμμα της γραμμικής προσαρμογής των μοντέλων κινητικής στα πειραματικά δεδομένα. Οι τιμές των παραμέτρων κινητικής και οι συντελεστές προσαρμοστικότητας των μοντέλων για την ταυτόχρονη προσρόφηση των ΜΟ και ΗΑ συνοψίζονται στον Πίνακα 6.4.1.



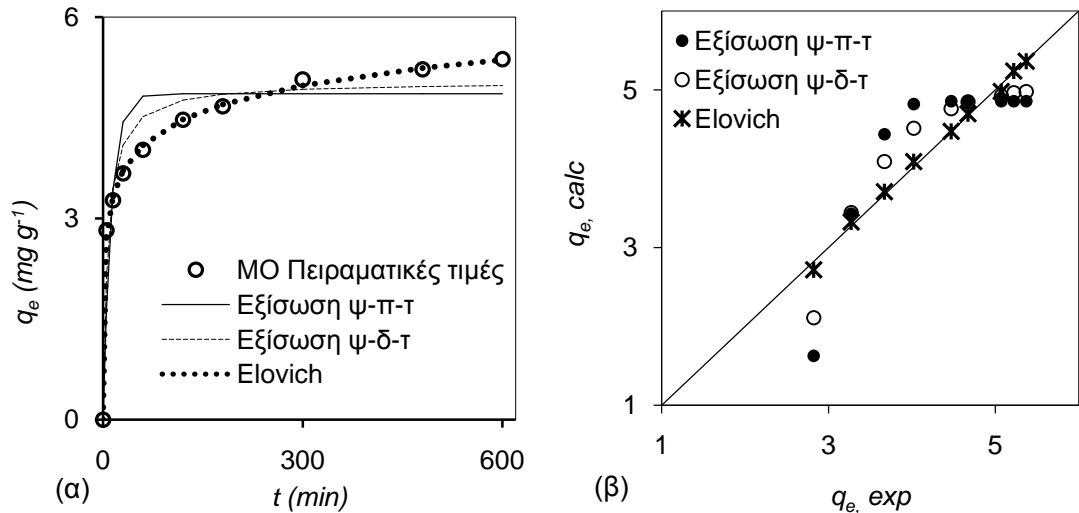
Σχήμα 6.4.5 Προσαρμογή των μοντέλων κινητικής στα πειραματικά δεδομένα της ταυτόχρονης προσρόφησης των ΜΟ και ΗΑ σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 Μ ($C_{o,HA}=20 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,MO}=20 \text{ mg l}^{-1}$, 298 Κ).

Μη γραμμική προσαρμογή

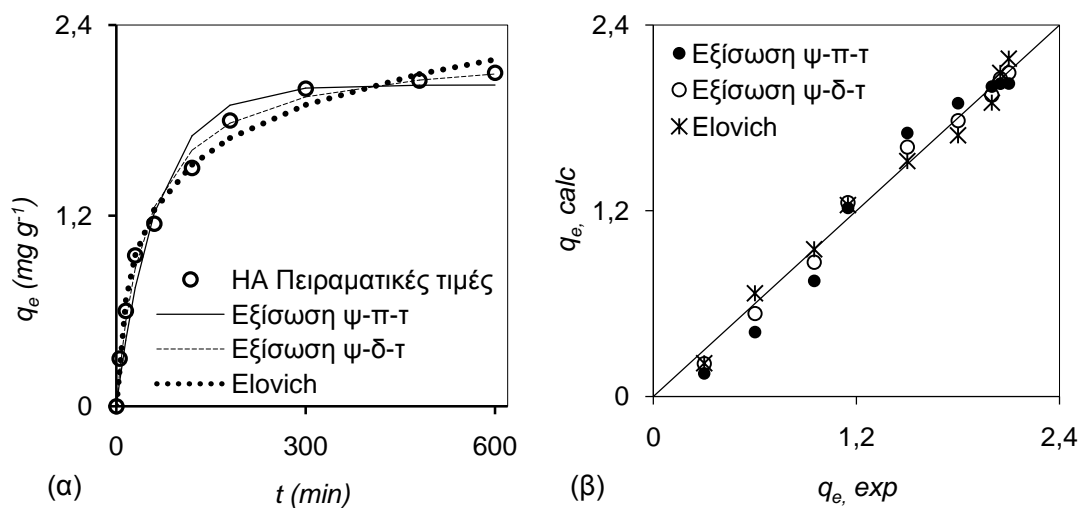
Η μη γραμμική προσαρμογή των μοντέλων κινητικής πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του “Solver add-in” της Microsoft Excel. Η εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων βασίστηκε στη μεγιστοποίηση του συντελεστή προσαρμογής r^2 . Στον Πίνακα 6.4.1 συνοψίζονται οι τιμές των παραμέτρων των μοντέλων κινητικής, οι συντελεστές προσαρμογής r^2 των καμπυλών καθώς και οι τιμές του πρότυπου συντελεστή απόκλισης S.D., που προκύπτουν από τη μη γραμμική προσαρμογή.

Το μοντέλο ψ-δ-τ ($r^2=0,9481$ – S.D.=0,1165) περιγράφει την προσρόφηση του ΜΟ στον μπεντονίτη από δυαδικά διαλύματα ικανοποιητικότερα από το μοντέλο ψ-π-τ ($r^2=0,8884$ – S.D.=0,19). Ο στόχος περαιτέρω βελτίωσης των r^2 και S.D. για την προσρόφηση του ΜΟ, οδήγησε στην εξέταση του μοντέλου Elovich. Το μοντέλο αυτό επέδειξε καλή προσαρμοστικότητα στα πειραματικά δεδομένα και βελτιωμένες τιμές r^2 και S.D. (Σχήμα 6.4.6). Όσον αφορά στην προσρόφηση του ΗΑ από δυαδικά διαλύματα, από τα αποτελέσματα της μη γραμμικής προσαρμογής, προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι εξισώσεις ψ-π-τ και ψ-δ-τ έχουν την ικανότητα να περιγράψουν την εξέλιξη της κινητικής του φαινομένου, με την εξίσωση ψ-δ-τ να παρουσιάζει σχετικά καλύτερη προσαρμογή. Ο έλεγχος

της προσαρμοστικότητας της εξίσωσης Elovich και σε αυτή την περίπτωση, κατάληξε σε θετικά συμπεράσματα, καθώς το συγκεκριμένο μοντέλο έχει τη δυνατότητα να προσομοιώνει την προσρόφιση του HA σε πιο ικανοποιητικό βαθμό από την εξίσωση ψ-π-τ και σχεδόν εξίσου καλά με την εξίσωση ψ-δ-τ (Σχήμα 6.4.7).



Σχήμα 6.4.6 (α) Μη γραμμική προσαρμογή των μοντέλων κινητικής στα πειραματικά δεδομένα της ταυτόχρονης προσρόφισης των MO και HA σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) και (β) διάγραμμα διασποράς, για το MO ($C_{o,MO} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).



Σχήμα 6.4.7 (α) Μη γραμμική προσαρμογή των μοντέλων κινητικής στα πειραματικά δεδομένα της ταυτόχρονης προσρόφισης των MO και HA σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) και (β) διάγραμμα διασποράς, για το HA ($C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,MO} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).

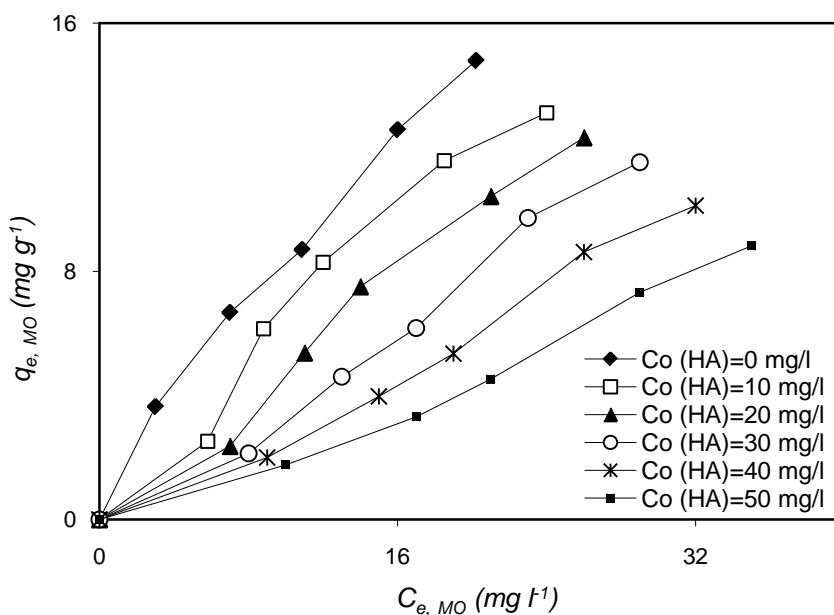
Πίνακας 6.4.1 Παράμετροι των μοντέλων κινητικής (γραμμική και μη γραμμική προσαρμογή) για την ταυτόχρονη προσρόφιση των ΜΟ και ΗΑ σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H₂SO₄ 3 Μ.

$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης				Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης				Μοντέλο Elovich			
	k_1 (min ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	r^2	S.D.	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	r^2	S.D.	α_E (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β_E (g mg ⁻¹)	r^2	S.D.
ΜΟ	<i>Γραμμική προσαρμογή</i>											
	0,0064	2,511	0,9108	0,5779	0,0132	5,396	0,998	0,192				
5.371	<i>Μη γραμμική προσαρμογή</i>											
	0,0816	4,856	0,8884	0,19	0,0286	5,0361	0,9481	0,1165	49,7724	0,5522	0,995	0,0172
ΗΑ	<i>Γραμμική προσαρμογή</i>											
	0,008	1,6115	0,9684	0,4024	0,0124	2,207	0,9947	0,0920				
2.1	<i>Μη γραμμική προσαρμογή</i>											
	0,0153	2,0228	0,9745	0,2282	0,0091	2,26	0,9919	0,1217	0,8195	0,4111	0,986	0,1159

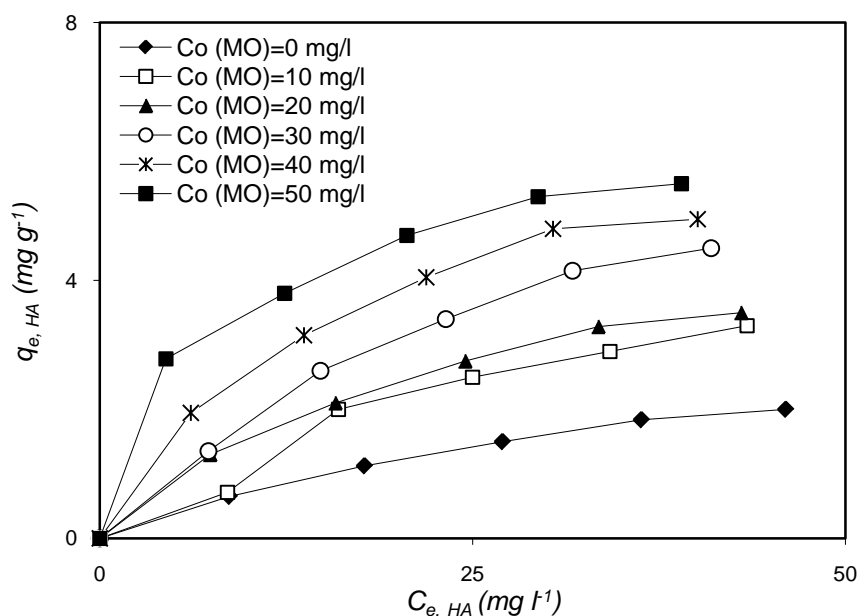
6.4.2 Μελέτη ισορροπίας

6.4.2.1 Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες της ταυτόχρονης προσρόφησης των MO και HA μελετήθηκαν στους 298 K και παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.4.8 και 6.4.9, συγκρινόμενες με τις ισόθερμες ρόφησης από απλά διαλύματα. Τα αποτελέσματα της προσρόφησης σε απλά και δυαδικά συστήματα, καθώς και η απόδοση της προσρόφησης για κάθε συστατικό χωριστά αλλά και συνολικά συνοψίζονται στον Πίνακα 6.4.2.



Σχήμα 6.4.8 Ισόθερμες προσρόφησης του MO σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M από απλά και δυαδικά διαλύματα με το HA ($C_{o,MO} = 10\text{-}50 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,HA} = 10\text{-}50 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).



Σχήμα 6.4.9 Ισόθερμες προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M από απλά και δυαδικά διαλύματα με το MO ($C_{o,HA} = 10\text{-}50 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,MO} = 10\text{-}50 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).

Πίνακας 6.4.2 Προσρόφηση των ΜΟ και ΗΑ από απλά και δυαδικά διαλύματα σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H₂SO₄ 3 Μ (298 Κ).

$C_{o,MO}$ (mg l ⁻¹)	$C_{o,HA}$ (mg l ⁻¹)	$C_{e,MO}$ (mg l ⁻¹)	$C_{e,HA}$ (mg l ⁻¹)	$q_{e,MO}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,HA}$ (mg g ⁻¹)	$Ad_{MO}\%$	$Ad_{HA}\%$	$Ad_{Tot}\%$
0	0	0	0	0	0	0	0	0
10,27	0	3	0	3,63	0	70,79	0	70,79
20,34	0	7	0	6,67	0	65,59	0	65,59
28,27	0	10,87	0	8,70	0	61,53	0	61,53
41,12	0	16	0	12,56	0	61,09	0	61,09
49,79	0	20,21	0	14,79	0	59,41	0	59,41
0	10	0	8,7	0	0,65	0	13	13
10,84	10	5,8	8,56	2,52	0,71	46,52	14,31	31,07
21,09	10	8,8	7,4	6,14	1,3	58,29	26	47,90
28,58	10	12	7,29	8,29	1,35	58,01	27,06	49,99
41,63	10	18,5	6,10	11,56	1,94	55,56	38,92	52,34
50,22	10	24	4,42	13,11	2,78	52,21	55,70	52,79
0	20	0	17,75	0	1,12	0	11,25	11,25
11,72	20	7	16	2,36	2	40,28	20	27,49
21,74	20	11	15,8	5,37	2,1	49,40	21	35,79
29,01	20	14	14,8	7,50	2,6	51,74	26	41,24
41,83	20	21	13,7	10,41	3,15	49,80	31,5	43,88
50,62	20	26	12,4	12,31	3,8	48,64	38	45,62
0	30	0	27	0	1,5	0	10	10
12,25	30	8	25	2,12	2,5	34,73	16,66	21,90
22,20	30	13	24,5	4,60	2,75	41,45	18,33	28,16
29,33	30	17	23,2	6,16	3,45	42,05	22,66	32,25
42,43	30	23	21,9	9,71	4,05	45,80	27	38,01
52,03	30	29	20,6	11,51	4,7	44,26	31,33	39,53
0	40	0	36,32	0	1,84	0	9,2	9,2
12,99	40	9	34,2	1,99	2,9	30,72	14,5	18,47
22,93	40	15	33,43	3,96	3,28	34,58	16,42	23,04
29,68	40	19	31,7	5,34	4,15	36	20,75	27,24
43,24	40	26	30,4	8,62	4,8	39,87	24	32,24
52,23	40	32	29,4	10,11	5,3	38,74	26,5	33,43
0	50	0	46	0	2	0	8	8
13,51	50	10	43,4	1,75	3,3	26,01	13,2	15,92
23,61	50	17	43	3,30	3,5	28,01	14	18,49
30,05	50	21	41	4,52	4,5	30,11	18	22,54
43,64	50	29	40,1	7,32	4,95	33,55	19,8	26,21
52,63	50	35	39	8,81	5,5	33,50	22	27,90

Κατά τη μελέτη της ταυτόχρονης προσρόφησης, αρχικά έλαβε χώρα μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του ΜΟ από 10 έως 50 mg l⁻¹, διατηρώντας την αρχική συγκέντρωση του ΗΑ σταθερή στα 10, 20, 30, 40 ή 50 mg l⁻¹. Παρατηρήθηκε ότι η κατακρατούμενη ποσότητα του ΜΟ στην ισορροπία αυξανόταν με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του χρώματος έως 50 mg l⁻¹, για σταθερή συγκέντρωση του ΗΑ. Από την άλλη μεριά, η προσροφούμενη ποσότητα του ΜΟ επέδειξε τάση ελάττωσης με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του ΗΑ. Επί παραδείγματι, για αρχική συγκέντρωση του ΜΟ 30 mg l⁻¹ οι προσροφημένες ποσότητες του χρώματος στην ισορροπία υπολογίστηκαν 8,7 και 4,52 mg g⁻¹, απουσία και παρουσία του ΗΑ (αρχ. συγκεντρ. 50 mg l⁻¹) στο διάλυμα, αντίστοιχα. Η ελάττωση της προσρόφησης του χρώματος παρουσία του ΗΑ είναι δυνατό να ερμηνευτεί λαμβάνοντας υπόψη την ανάπτυξη ανταγωνιστικών δράσεων μεταξύ των δύο οργανικών ανιοντικών ενώσεων για την κατάληψη των προσροφητικών κέντρων στην επιφάνεια του

μπεντονίτη. Κάποιες θέσεις προσρόφησης καταλαμβάνονται από τα χουμικά μεγαλομόρια με συνέπεια να περιορίζεται ως ένα βαθμό η δυνατότητα κατακράτησης του χρώματος.

Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η διακύμανση της προσροφούμενης ποσότητας του HA παρουσία αυξανόμενης αρχικής συγκέντρωσης του χρώματος. Συγκεκριμένα, ενώ η αρχική συγκέντρωση του HA μεταβαλλόταν από 10 έως 50 mg l⁻¹, η αρχική συγκέντρωση του MO διατηρούνταν σταθερή στα 10, 20, 30, 40 ή 50 mg l⁻¹. Η κατακρατούμενη ποσότητα του HA στην ισορροπία αυξανόταν με την αύξηση της αρχικής του συγκέντρωσης έως 50 mg l⁻¹, για σταθερή συγκέντρωση του MO. Επιπλέον, η ύπαρξη αυξανόμενης συγκέντρωσης του χρώματος στο διάλυμα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της κατακρατούμενης ποσότητας του HA. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι κατά την προσρόφηση του HA από απλά διαλύματα και για αρχική συγκέντρωση 30 mg l⁻¹, η ποσότητα που προσροφήθηκε στον όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη ήταν 1,5 mg g⁻¹. Όταν η αρχική συγκέντρωση του MO στο διάλυμα διατηρούνταν σταθερή στα 10-50 mg l⁻¹ και για την ίδια αρχική συγκέντρωση του HA (30 mg l⁻¹), η τιμή της κατακρατούμενης ποσότητας του HA ανά μονάδα μάζας του στερεού αυξήθηκε σε 2,5/2,75/3,45/4,05 και 4,7 mg g⁻¹, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί πως η μέγιστη απομάκρυνση του HA (5,5 mg g⁻¹) επετεύχθη όταν η αρχική συγκέντρωση των δύο οργανικών ενώσεων στο δυαδικό διάλυμα ρυθμίστηκε στα 50 mg l⁻¹.

6.4.2.2 Μοντέλα ισοθέμων πολύ-συστατικής προσρόφησης

Οι αλληλεπιδράσεις και οι ανταγωνιστικές δράσεις που αναπτύσσονται σε ένα πολύ-συστατικό προσροφητικό σύστημα καθιστούν την πρόβλεψη των δεδομένων ισορροπίας περίπλοκη και δυσχερή. Τα πειραματικά δεδομένα της ταυτόχρονης προσρόφησης των MO και HA προσαρμόστηκαν στα ακόλουθα μοντέλα ισοθέμων (βλ. παραγρ. 1.7.4):

- Μη-τροποποιημένη ανταγωνιστική ισόθερμο Langmuir (Non-modified competitive Langmuir model)
- Τροποποιημένη ισόθερμο Langmuir (Modified Langmuir isotherm model)
- Ανταγωνιστική ισόθερμο Langmuir (Extended Langmuir isotherm)
- Ανταγωνιστική ισόθερμο Freundlich (Extended Freundlich isotherm)
- Εξίσωση Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch (SRS)

Η εκτίμηση της προσαρμοστικότητας των μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της ταυτόχρονης προσρόφησης, βασίστηκε στα ακόλουθα στατιστικά μεγέθη:

- συντελεστής προσαρμοστικότητας r^2 (Εξ. (6.2.4), παραγρ. 6.2.2.3),
- *MPSD* (Marquardt's Percent Standard Deviation):

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{n_m - n_p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{(\sum_{i=1}^N q_{e,i,exp}) - (\sum_{i=1}^N q_{e,i,cal})}{(\sum_{i=1}^N q_{e,i,exp})} \right)_i^2} \quad (6.4.1)$$

όπου: $q_{e,i,exp}$ οι πειραματικές τιμές των προσροφημένων ποσοτήτων στην ισορροπία και $q_{e,i,cal}$ οι τιμές των προσροφημένων ποσοτήτων υπολογιζόμενες από τα μοντέλα, για το συστατικό i , n_m ο αριθμός των μετρήσεων, n_p ο αριθμός των παραμέτρων για κάθε μοντέλο και N ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων. Ο συντελεστής *MPSD* είναι παρεμφερής με τη «μέση γεωμετρική κατανομή σφάλματος» (geometric mean error distribution), με τη διαφορά ότι στην έκφραση του *MPSD* έχει ενσωματωθεί ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας. Η μεγιστοποίηση του συντελεστή *MPSD* πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του “Solver add-in” της Microsoft Excel (Srivastava et al., 2006; Srivastava et al., 2008; Srivastava et al., 2009).

- πρότυπος συντελεστής απόκλισης *S.D.* (Standard Deviation) (Εξ. (6.2.5), παραγρ. 6.2.2.3) και
- άθροισμα *SSE* (Sum of Squared Errors), το οποίο εκφράζεται ως:

$$SSE = \sum_{i=1}^N (q_{e,exp} - q_{e,cal})_i^2 \quad (6.4.2)$$

όπου: N ο αριθμός των δεδομένων.

Ο υπολογισμός των παραμέτρων των μοντέλων πολυσυστατικής ρόφησης βασίστηκε στη μεγιστοποίηση του συντελεστή MPSD. Οι τιμές των στατιστικών μεγεθών και των παραμέτρων των μοντέλων που προκύπτουν από τη μη γραμμική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας συνοψίζονται στους Πίνακες 6.4.3 και 6.4.4, αντίστοιχα.

Το μοντέλο της «Μη-τροποποιημένης ανταγωνιστικής ισόθερμου Langmuir» χαρακτηρίζεται από μεγάλη απόκλιση μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών, όπως είναι φανερό και από τις τιμές των στατιστικών μεγεθών.

Ο όρος n_i στην «Τροποποιημένη ισόθερμο Langmuir», ο οποίος προκύπτει από τη βέλτιστη προσαρμογή της εξίσωσης απευθείας στο σύνολο των πειραματικών δεδομένων της ταυτόχρονης προσρόφησης, θεωρείται ότι παρέχει ευελιξία στο αρχικό μοντέλο (Pagnanelli et al., 2002, Srivastava et al., 2006; Srivastava et al., 2008; Srivastava et al., 2009). Στην περίπτωση της ταυτόχρονης προσρόφησης των MO και HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H_2SO_4 , το μοντέλο χαρακτηρίζεται από χαμηλότερες τιμές $S.D.$ και SSE για το MO, σε σύγκριση με την εξίσωση της «Μη-τροποποιημένης ανταγωνιστικής Langmuir». Όσον αφορά στο HA, οι τιμές των στατιστικών μεγεθών για το μοντέλο είναι κάπως υψηλότερες από τις αντίστοιχες της εξίσωσης της «Μη-τροποποιημένης ανταγωνιστικής Langmuir».

Στην «Ανταγωνιστική ισόθερμο Langmuir» οι τιμές του k_i αντικατοπτρίζουν τη συνάφεια μεταξύ των οργανικών ενώσεων και του μοντιοριλλονίτη. Η υπολογιζόμενη από το μοντέλο τιμή του συνολικού ποσού που προσροφήθηκε στον μπεντονίτη q_{max} (8,399) είναι χαμηλότερη από το άθροισμα των ποσοτήτων q_m που υπολογίστηκαν από την εφαρμογή της εξίσωσης μονο-συστατικής ρόφησης Langmuir για τα MO και HA. Αυτό μπορεί να έχει διττή ερμηνεία: είτε οι θέσεις προσρόφησης των MO και HA στον μπεντονίτη αλληλεπικαλύπτονται μερικώς είτε κάποιες θέσεις επιδεικνύουν μεγαλύτερη συνάφεια και προτίμηση για συγκεκριμένη ένωση (Srivastava et al., 2008; Srivastava et al., 2009). Η εξίσωση επιδεικνύει χαμηλότερες τιμές r^2 , $S.D.$ και υψηλότερη τιμή για το SSE σε σχέση με τα δύο προαναφερθέντα μοντέλα.

Η εφαρμογή της «Ανταγωνιστικής ισόθερμου Freundlich» σε ένα δυαδικό προσροφητικό σύστημα, λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ουσιών που πρόκειται να προσροφηθούν αλλά και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών και του προσροφητικού μέσου. Λόγω της καλής προσαρμοστικότητας του μοντέλου Freundlich στα δεδομένα της μονο-συστατικής προσρόφησης για τα MO και HA, θεωρητικά αναμένεται ότι και η εξίσωση «Ανταγωνιστικής ισόθερμου Freundlich» θα περιγράψει επαρκώς την ισορροπία της ταυτόχρονης προσρόφησης. Η εξίσωση χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλό r^2 , $S.D.$ της ίδιας τάξης μεγέθους με την «Ανταγωνιστική ισόθερμο Langmuir» και SSE χαμηλότερο από τα προηγούμενα μοντέλα.

Η κλίμακα των τιμών των α_{ij} στην εξίσωση SRS ξεκινά από το 0 εκφράζοντας παντελή έλλειψη ανταγωνισμού και φτάνει σε μεγαλύτερες τιμές ανάλογα με το βαθμό του υπάρχοντος ανταγωνισμού μεταξύ των συστατικών του δυαδικού προσροφητικού συστήματος. Η σχέση μεταξύ των τιμών α_{ij} (4,034 για το HA και 10,00 για το MO) που προέκυψαν από τη μελέτη του υπό εξέταση συστήματος μπορεί να θεωρηθεί ως ένδειξη της ενίσχυσης της προσρόφησης των χουμικών παρουσία του χρώματος στο διάλυμα (Pura and Atun, 2009). Η τιμή του r^2 για το μοντέλο SRS είναι κοντά στην αντίστοιχη τιμή που προέκυψε για την «Ανταγωνιστική ισόθερμο Freundlich». Το $S.D.$ είναι σχετικά υψηλό, ενώ το SSE είναι χαμηλότερο από το αντίστοιχο των εξισώσεων της «Μη-τροποποιημένης ανταγωνιστικής Langmuir» και της «Ανταγωνιστικής Langmuir» και ελαφρώς μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των εξισώσεων της «Τροποποιημένης Langmuir» και της «Ανταγωνιστικής Freundlich».

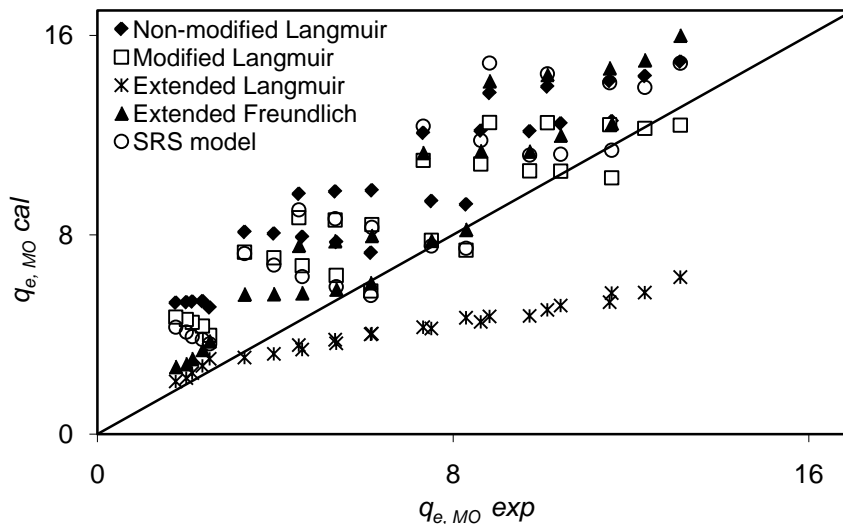
Πίνακας 6.4.3 Συντελεστές προσαρμογής των μοντέλων πολύ-συστατικής ρόφησης στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της ταυτόχρονης προσρόφησης των MO και HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H₂SO₄ (298 K).

	Μη-τροποποιημένη ανταγωνιστική Langmuir	Τροποποιημένη Langmuir	Ανταγωνιστική Langmuir	Ανταγωνιστική Freundlich	SRS	Μοντέλο A
MO						
r^2	0,644	0,672	0,396	0,784	0,713	0,903
S.D.	0,891	0,677	0,387	0,429	0,626	0,252
SSE	268,004	133,451	327,61	123,84	187,055	20,443
HA						
r^2	0,452	0,458	0,363	0,459	0,459	0,808
S.D.	0,717	0,793	0,673	0,612	0,798	0,26
SSE	169,31	197,721	60,162	122,908	197,696	19,506

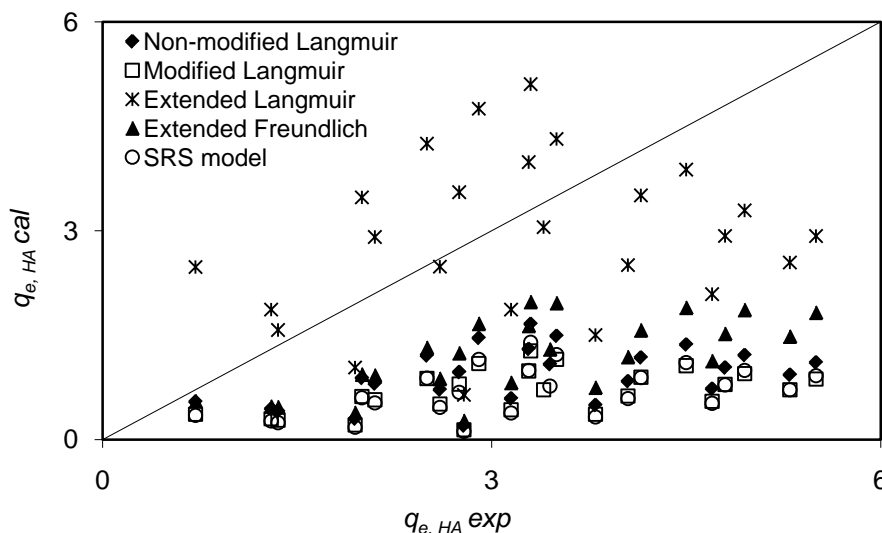
Πίνακας 6.4.4 Παράμετροι και τιμές MPSD των μοντέλων πολύ-συστατικής ρόφησης, για την προσρόφηση των MO και HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H₂SO₄ (298 K).

Μοντέλο	MPSD	Παράμετροι	MO	HA
Μη-τροποποιημένη ανταγωνιστική Langmuir	25,835			
Τροποποιημένη Langmuir	17,566	n_i	1,417	1,645
Ανταγωνιστική Langmuir	43,454	q_{\max}		8,399
		K_i	0,18	0,1
Ανταγωνιστική Freundlich	13,056	x_i	0,806	1,00
		y_i	0,556	0,1
		z_i	0,8	0,1
SRS	13,66	α_{ij}	10	4,034
Μοντέλο A	12,69	b_i	0,073	0,039

Λόγω της ασαφούς εικόνας, που επιδεικνύουν τα μοντέλα με βάση τα στατιστικά μεγέθη, θεωρήθηκε αναγκαία η κατασκευή των διαγραμμάτων διασποράς (Σχήματα 6.4.10 και 6.4.11). Παρατηρείται ότι τα σημεία παρουσιάζουν διασπορά γύρω από την τετραγωνική διαγώνιο, γεγονός που αποδίδεται στην αδυναμία των εξεταζόμενων εξισώσεων να εκφράσουν επαρκώς τη συμπεριφορά του συστήματος της ταυτόχρονης προσρόφησης των ΜΟ και ΗΑ σε όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη. Τα υπολογιζόμενα από τα μοντέλα ποσά προσρόφησης για το ΗΑ ήταν αρκετά χαμηλότερα από τα αντίστοιχα πειραματικά και ο συσχετισμός παρουσίασε αυξανόμενη παρέκκλιση με την αύξηση των τιμών. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα διασποράς για το ΗΑ, στο οποίο παρατηρείται ότι όλα τα σημεία βρίσκονται κάτω από τη διαγώνιο. Μόνο η χρήση της «Ανταγωνιστικής ισοθέρμου Langmuir», η οποία δε βασίζεται στα δεδομένα της μονο-συστατικής προσρόφησης, απέδωσε σημεία διασπαρμένα γύρω από τη διαγώνιο, δηλαδή οι υπολογιζόμενες τιμές ήταν γενικά υψηλότερες από τις αντίστοιχα υπολογιζόμενες από τα άλλα μοντέλα. Οι τιμές που απέδωσε η συγκεκριμένη εξίσωση για το ΜΟ εμφανίζουν συνέχεια και συνεκτικότητα, βρίσκονται κοντά στη διαγώνιο αρχικά, αλλά παρεκκλίνουν στη συνέχεια.



Σχήμα 6.4.10 Διάγραμμα διασποράς των μοντέλων ισοθέρμων πολύ-συστατικής προσρόφησης για το ΜΟ, στο σύστημα ΜΟ-ΗΑ-μπεντονίτης (298 Κ).



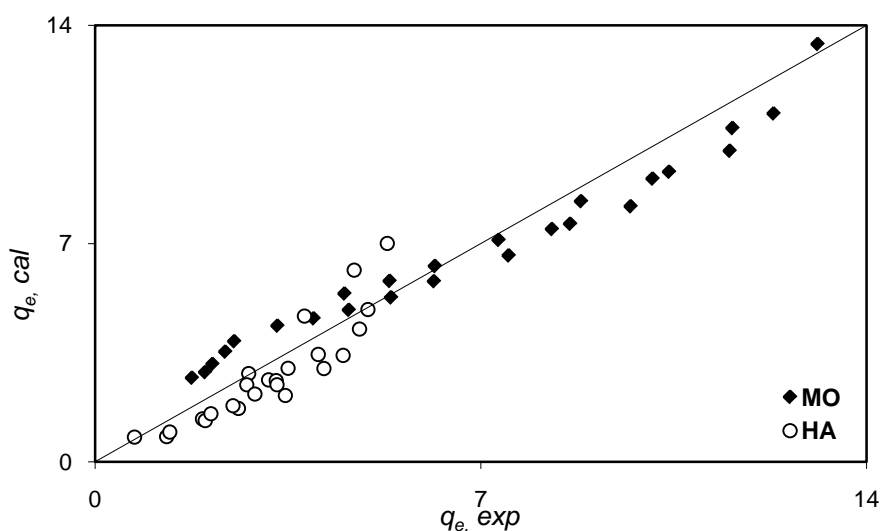
Σχήμα 6.4.11 Διάγραμμα διασποράς των μοντέλων ισοθέρμων πολύ-συστατικής προσρόφησης για το ΗΑ, στο σύστημα ΜΟ-ΗΑ-μπεντονίτης (298 Κ).

Το πρόβλημα της ανικανότητας των γνωστών μοντέλων πολυσυστατικής ρόφησης να εκφράσουν τις ισόθερμες της ταυτόχρονης ρόφησης των ΜΟ και ΗΑ σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H_2SO_4 ξεπεράστηκε με την προσθήκη επιπρόσθετων συντελεστών διόρθωσης στην κλασική ισόθερμο Langmuir. Προτείνεται μια πιο ευέλικτη εμπειρική παραλλαγή, η οποία προκύπτει με τη χρήση δύο ρυθμιζόμενων παραμέτρων (b_1 και b_2), οι οποίες προσαρμόζονται απευθείας στα δεδομένα της προσρόφησης από δυαδικά διαλύματα:

$$q_{e,MO} = \frac{q_{m,1}k_{L,1}C_{e,1}}{1 + k_{L,1}C_{e,1} + b_2C_{e,2}} \quad (6.4.3)$$

$$q_{e,HA} = \frac{q_{m,2}k_{L,2}C_{e,2}}{1 + k_{L,2}C_{e,2} - b_1C_{e,1}} \quad (6.4.4)$$

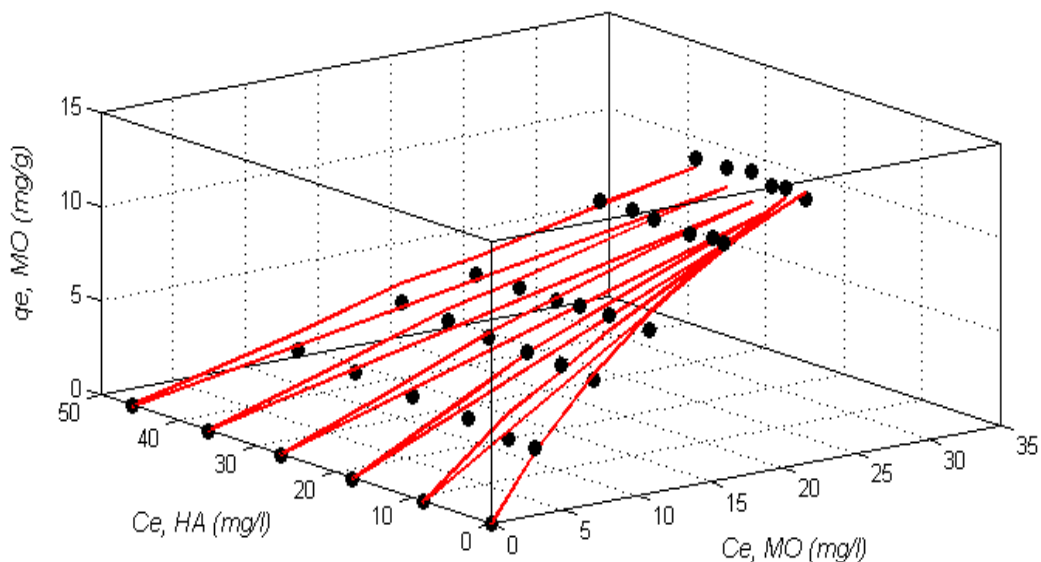
όπου τα $q_{m,i}$ και $K_{L,i}$ προέρχονται από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir για τη ρόφηση κάθε συστατικού ξεχωριστά από απλά διαλύματα. Το συμπέρασμα που προκύπτει από την εκτίμηση των στατιστικών μεγεθών είναι πως το «Μοντέλο Α» επιδεικνύει χαμηλότερες τιμές για τα MPSD, S.D. και SSE και υψηλότερες για το r^2 από όλα τα μοντέλα που έχουν εξετασθεί. Είναι προφανές ότι το προτεινόμενο «Μοντέλο Α» παρουσιάζει πολύ καλύτερη προσαρμοστικότητα στα δεδομένα της προσρόφησης των ΜΟ και ΗΑ από δυαδικά διαλύματα σε σχέση με τις υπόλοιπες εξισώσεις πολύ-συστατικής ρόφησης. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη του διαγράμματος διασποράς (Σχήμα 6.4.12). Το προτεινόμενο «Μοντέλο Α», που εκφράζεται από τις Εξ. (6.4.3) και (6.4.4), έχει τη δυνατότητα να προβλέπει την αύξηση της προσρόφησης του ΗΑ παρουσία του ΜΟ και συνεπώς περιγράφει την ταυτόχρονη προσρόφηση των ΜΟ και ΗΑ σε όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη κατά τρόπο ικανοποιητικό.



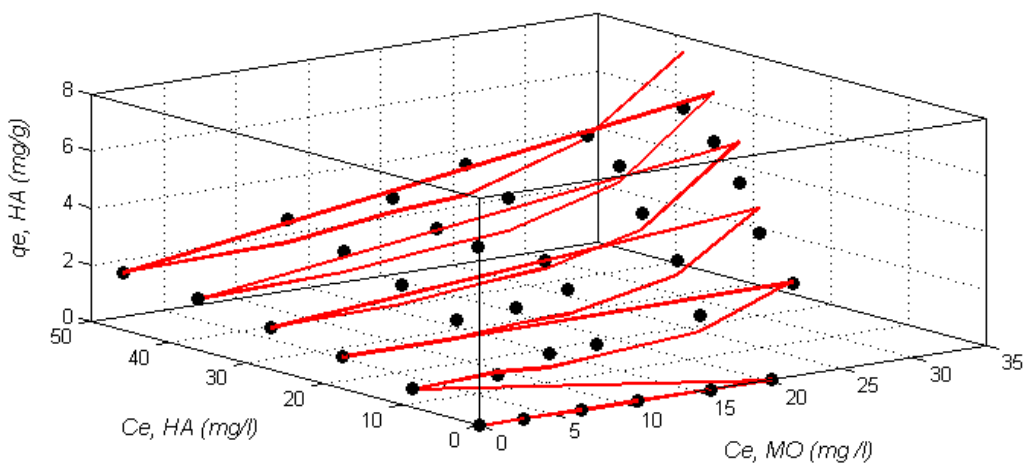
Σχήμα 6.4.12 Διάγραμμα διασποράς για το προτεινόμενο «Μοντέλο Α», στο σύστημα ΜΟ-ΗΑ-μπεντονίτης (298 K).

Καταλληλότερη γραφική μέθοδος αναπαράστασης των δεδομένων ενός δυαδικού προσροφητικού συστήματος θεωρείται η κατασκευή τρισδιάστατων γραφημάτων, στα οποία η προσροφημένη ποσότητα στην ισορροπία κάθε συστατικού $q_{e,i}$ (άξονας-z) αναπαρίσταται ως συνάρτηση των τελικών συγκεντρώσεων των δύο συστατικών στην ισορροπία $C_{e,i}$ (άξονας-x, άξονας-y) (Papageorgiou et al., 2009; Remenárová et al., 2009; Srivastava et al., 2006). Η ισόθερμος ρόφησης κάθε συστατικού από απλά συστήματα μπορεί να παρατηρηθεί

στο αντίστοιχο κύριο κατακόρυφο επίπεδο, όπου η συγκέντρωση του έτερου συστατικού είναι μηδενική. Η τρισδιάστατη γραφική απεικόνιση των ισόθερμων ρόφησης των ΜΟ και ΗΑ σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M, από απλά και δυαδικά διαλύματα παρουσιάζεται στα Σχήματα 6.4.13 και 6.4.14. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται τα σημεία που αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα καθώς και οι ισόθερμες που προκύπτουν από τη χρήση του «Μοντέλου Α». Τα σύμβολα αναπαριστούν τις πειραματικές τιμές και το επίπεδο που ορίζεται από τις γραμμές με κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί στις ισόθερμες που προβλέπει το Μοντέλο Α.



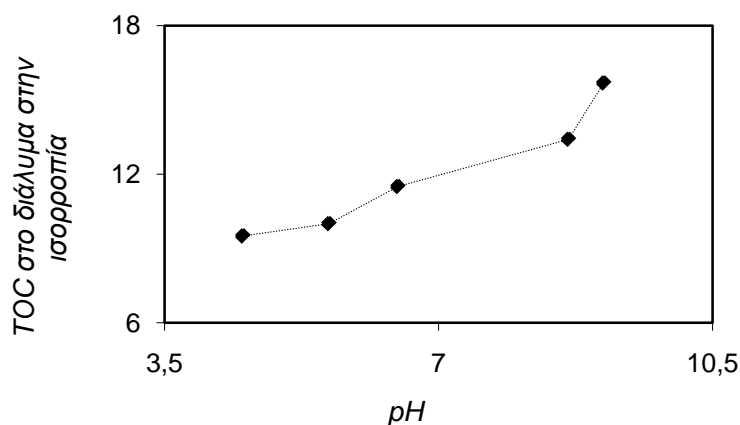
Σχήμα 6.4.13 Τρισδιάστατο διάγραμμα ισόθερμων προσρόφησης του ΜΟ σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) για απλά και δυαδικά συστήματα με το ΗΑ. Τα σύμβολα αναπαριστούν τις πειραματικές τιμές και το επίπεδο που ορίζεται από τις γραμμές με κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί στις ισόθερμες του Μοντέλου Α ($C_{o,MO} = 10-50 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,HA} = 10-50 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).



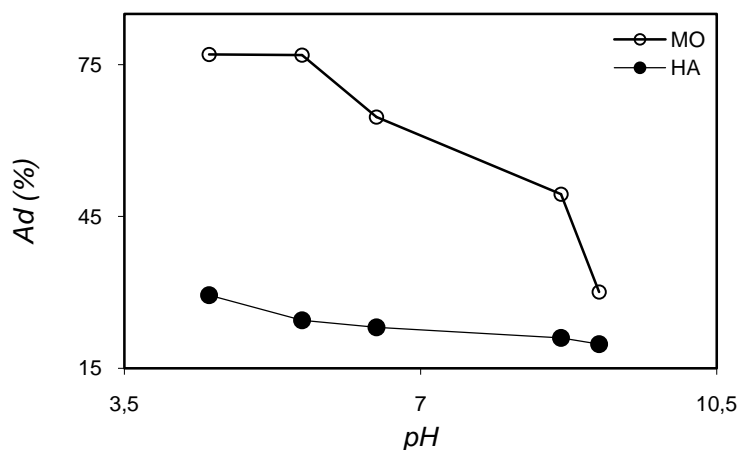
Σχήμα 6.4.14 Τρισδιάστατο διάγραμμα ισόθερμων προσρόφησης του ΗΑ σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) για απλά και δυαδικά συστήματα με το ΜΟ. Τα σύμβολα αναπαριστούν τις πειραματικές τιμές και το επίπεδο που ορίζεται από τις γραμμές με κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί στις ισόθερμες του Μοντέλου Α ($C_{o,HA} = 10-50 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,MO} = 10-50 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).

6.4.2.3 Επίδραση του pH

Το αρχικό pH του διαλύματος στο οποίο λαμβάνει χώρα η ταυτόχρονη προσρόφηση αποτελεί σημαντικότερη παράμετρο, διότι επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την έκταση του φαινομένου ρυθμίζοντας το επιφανειακό φορτίο του προσροφητικού μέσου και το βαθμό ιοντισμού των προσροφούμενων ουσιών. Η μεταβολή του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στο υπερκείμενο διάλυμα, που εκφράζει το συνολικό οργανικό φορτίο (MO και HA) στην ισορροπία, για διάφορες τιμές του αρχικού pH, παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.4.15. Η μεταβολή των προσροφημένων ποσοτήτων στο δυαδικό σύστημα, συναρτήσει του αρχικού pH, δίνεται στο Σχήμα 6.4.16.



Σχήμα 6.4.15 Συσχέτιση αρχικού pH και TOC στην ισορροπία, για την ταυτόχρονη προσρόφηση των MO και HA σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3M ($C_{o,MO} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).



Σχήμα 6.4.16 Επίδραση του αρχικού pH του διαλύματος στην ταυτόχρονη προσρόφηση των MO και HA σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3M ($C_{o,MO} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).

Τα MO και HA επέδειξαν παρόμοια συμπεριφορά σε σχέση με τις μεταβολές του pH κατά την ταυτόχρονη προσρόφησή τους από υδατικά διαλύματα. Η απομάκρυνση των δύο οργανικών ρύπων με τη χρήση όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη αυξάνεται σε σημαντικό βαθμό ελαττώνοντας το αρχικό pH. Συγκεκριμένα, για αρχική συγκέντρωση κάθε συστατικού 20 mg l^{-1} , η αύξηση του pH του διαλύματος από 4,5 σε 9,11 είχε σα συνέπεια μια αισθητή μείωση της απομάκρυνσης των MO και HA από 77 σε 30% και από 29,4 σε 19,7%, αντίστοιχα.

Η επίδραση του αρχικού pH στην προσρόφηση είναι δυνατό να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τα εξής:

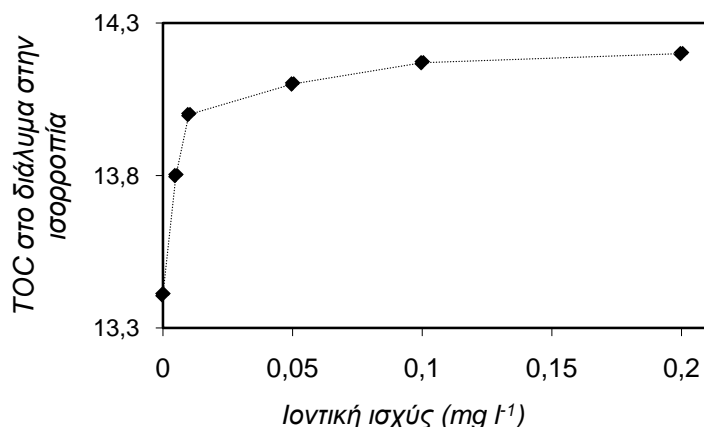
- Η μεταβολή των τιμών του pH από την αλκαλική στην όξινη περιοχή έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή της πολικότητας της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας από αρνητική σε θετική, προκαλώντας την αύξηση της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ανιοντικών ρύπων και των θετικών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του μπεντονίτη. Καθώς το αρχικό pH αυξάνεται, ο αριθμός των θετικά φορτισμένων προσροφητικών κέντρων θα μειώνεται και το συνολικό φορτίο της επιφάνειας του στερεού τείνει να γίνει αρνητικό. Το γεγονός αυτό έχει αρνητικές συνέπειες στην προσρόφηση λόγω της ανάπτυξης απωστικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων των MO και HA και των σωματιδίων του προσροφητικού μέσου (Baskaralingam et al., 2006; Özcan et al., 2005).
- Σε ένα αλκαλικό μέσο τα ιόντα υδροξυλίου, τα οποία βρίσκονται σε περίσσεια, είναι δυνατό να ανταγωνίζονται με τα μόρια των ρύπων για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Τα ιόντα OH⁻ ενδεχομένως παρεμβάλλονται μεταξύ των όξινων θέσεων στην επιφάνεια του μπεντονίτη και των οργανικών ανιόντων του διαλύματος προκαλώντας την εξασθένηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφητικού μέσου και ρύπων προκαλώντας την ελάττωση της προσρόφησης, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη σχετική βιβλιογραφία (Baskaralingam et al., 2006; Srivastava et al., 2006; Shen et al., 2009).
- Λόγω της αντικατάστασης ενός σημαντικού ποσοστού των ανταλλάξιμων δομικών κατιόντων του μοντμοριλλονίτη από κατιόντα υδρογόνου (H⁺) κατά την όξινη ενεργοποίηση, σε χαμηλές τιμές του pH η ανταγωνιστική δράση μεταξύ των οργανικών μορίων και του μεγάλου αριθμού κατιόντων υδρογόνου που βρίσκονται εν αφθονία στο διάλυμα για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης καθίσταται αμελητέα.

Όπως εξηγείται και στην παραγρ. 6.4.2.5, η πιθανότητα έμμεσης κατακράτησης χουμικών μορίων στην επιφάνεια προσρόφησης μέσω της αλληλεπίδρασης με τα ήδη προσροφημένα μόρια του MO, δε θα πρέπει να αποκλειστεί. Όταν το pH βρίσκεται στην αλκαλική περιοχή, οι λειτουργικές ομάδες του HA βρίσκονται σε πλήρη διάσταση και είναι αρνητικά φορτισμένες αποτρέποντας την έμμεση ρόφηση των χουμικών μορίων, λόγω της ανάπτυξης απωστικών δυνάμεων μεταξύ των προσροφημένων μορίων του χρώματος και των χουμικών μορίων που βρίσκονται στο διάλυμα. Σε χαμηλό pH, οι λειτουργικές ομάδες είναι πρωτονιωμένες και αφόρτιστες, καθιστώντας το χουμικό μόριο ευκολότερα προσροφήσιμο, αυξάνοντας την πιθανότητα προσρόφησης μέσω αλληλεπίδρασης με τα μόρια του MO (Liu and Gonzales, 1999). Η παραπάνω υπόθεση επιβεβαιώνεται και από τους Wilson et al., (2008), που έδειξαν ότι οι καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες του HA διίστανται σε pH 4,42 και 9,68, αντίστοιχα. Συνεπώς, σε pH 4,5 και 7,5 μόνο οι καρβοξυλομάδες θα βρίσκονται σε διάσταση, ενώ σε pH 9,3 και οι καρβοξυλομάδες αλλά και οι φαινολομάδες θα βρίσκονται σε διάσταση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη χαμηλού επιφανειακού φορτίου σε pH 4,5, μέσου επιπέδου επιφανειακού φορτίου σε pH 7,5 και υψηλού επιφανειακού φορτίου σε pH 9,3, για το HA. Το φορτίο των χουμικών σωματιδίων αυξάνεται με την αύξηση του pH και θεωρείται ότι σε pH κοντά στο 10 το HA αποκτά τη μέγιστη οξύτητα (~5,4 mmolH g⁻¹) (Majzik and Tombaáčz, 2007). Μια άλλη αιτία που συμβάλλει στη ελάττωση της προσρόφησης του HA σε υψηλό pH είναι η αύξηση του μεγέθους του μορίου. Σύμφωνα με τους Baalousha et al., (2006), το μέγεθος του μορίου των χουμικών αυξάνεται από 10 nm σε 22 nm για μεταβολή του pH από 4,5 σε 7,5, σε σταθερή ιοντική ισχύ.

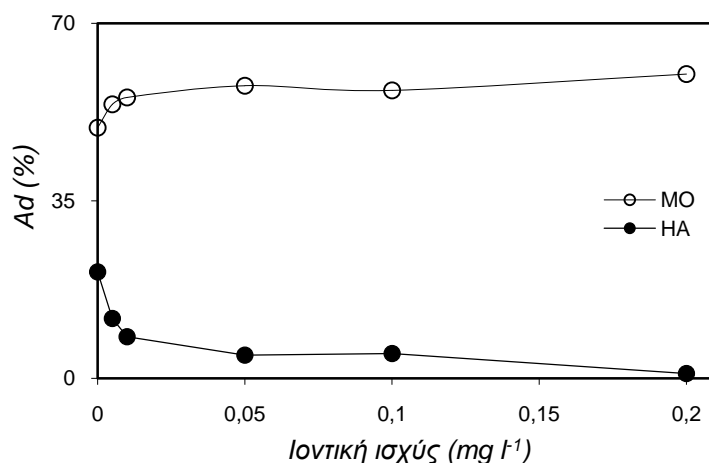
6.4.2.4 Επίδραση της ιοντικής ισχύος

Η παρουσία αδρανών ιόντων, όπως τα ιόντα νατρίου, στα ρεύματα των αποβλήτων είναι δυνατό να έχει σημαντική επίδραση στις διεργασίες καθαρισμού. Η προσρόφηση των MO και HA από δυαδικά διαλύματα σε όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη σχετίζεται άμεσα με τα ηλεκτρικά φορτία των συστατικών του συστήματος και η ιοντική ισχύς είναι μια παράμετρος που αναμένεται να επηρεάζει τέτοιου είδους φαινόμενα. Η μεταβολή του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στο υπερκείμενο διάλυμα, που εκφράζει το συνολικό

οργανικό φορτίο (ΜΟ και ΗΑ) στην ισορροπία για διάφορες τιμές της ιοντικής ισχύος, παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.4.17. Η επίδραση της παρουσίας αυξανόμενης ποσότητας NaNO_3 στο σύνθετο προσροφητικό σύστημα φαίνεται στο Σχήμα 6.4.18. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αύξηση της ιοντικής ισχύος στο δυαδικό διάλυμα ενισχύει σε μικρό βαθμό την προσρόφηση του χρώματος, κυρίως για χαμηλές συγκεντρώσεις του NaNO_3 . Ταυτόχρονα, προκαλεί σημαντική ελάττωση (μέχρι σχεδόν μηδενισμού) της κατακράτησης των χουμικών μορίων στον μπεντονίτη. Συγκεκριμένα, για αρχική συγκέντρωση κάθε οργανικού ρύπου ίση με 20 mg l^{-1} , η αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος από 0 σε 0,2 Μ, είχε ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της απομάκρυνσης από 49,4% σε 59,9% για το ΜΟ και από 21% σε 0,9% για το ΗΑ.



Σχήμα 6.4.17 Συσχέτιση ιοντικής ισχύος και TOC στην ισορροπία, για την ταυτόχρονη προσρόφηση των ΜΟ και ΗΑ σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3M ($C_{o,MO} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).



Σχήμα 6.4.18 Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην ταυτόχρονη προσρόφηση των ΜΟ και ΗΑ σε μπεντονίτη (1 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3M ($C_{o,MO} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, 298 K).

Όσον αφορά στο ΜΟ, η εξήγηση της θετικής επίδρασης της ιοντικής ισχύος συνοψίζεται στα εξής αίτια:

- Η αύξηση της ιοντικής ισχύος προκαλεί τη συμπίεση της εξωτερικής διάχυτης περιοχής της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, η οποία περιβάλλει τα στερεά σωματίδια όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή με την υγρή φάση, επιτρέποντας στα μόρια του ΜΟ να προσεγγίσουν την επιφάνεια του προσροφητικού, διευκολύνοντας την προσρόφηση (Chen and Wu, 2004; Liu and Gonzales, 1999).

- Ο ιοντισμός του NaNO_3 στο υδατικό διάλυμα έχει σα συνέπεια τη δέσμευση των μορίων του νερού, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ανταγωνισμός μεταξύ αυτών και των μορίων του χρώματος για την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Η αύξηση της προσρόφησης του MO με την αύξηση της ιοντικής ισχύος μπορεί να αποδοθεί και σε ένα είδος εξαλάτωσης (salting out) της υδρόφιλης ομάδας του μορίου στο υδατικό μέσο παρουσία ενός ουδέτερου ηλεκτρολύτη, γεγονός που ευνοεί τη μεταφορά μάζας από την υδατική φάση στη στερεά φάση του μπεντονίτη (Seo et al., 1988).

Η ελάττωση της προσρόφησης του HA αυξανομένης της ιοντικής ισχύος μπορεί να αποδοθεί:

- Στην αύξηση του μεγέθους των χουμικών μορίων με την προσθήκη άλατος στο διάλυμα. Αυξάνεται η ενυδάτωση του HA μέσω του σχηματισμού γεφυρών μεταξύ των πολυάριθμων υδρόφιλων ομάδων του HA, των ιόντων του άλατος και των μορίων του νερού. Η υπόθεση αυτή υποστηρίζεται και από τους Wilson et al., (2008) και Qinyan et al., (2009), οι οποίοι δίνουν ποσοτικές μεταβολές του μεγέθους των χουμικών μορίων με την αύξηση της ιοντικής ισχύος. Σε pH 4,5 και για μεταβολή της συγκέντρωσης άλατος NaCl από 0,001 σε 0,1 αναφέρεται αύξηση του μέσου μεγέθους των χουμικών από 10 nm σε 22 nm, ενώ σε pH 7,5 για την ίδια μεταβολή της συγκέντρωσης του άλατος η αύξηση του μεγέθους είναι από 22 nm σε 42 nm. Οι αποστάσεις μεταξύ των μορίων μειώνονται αφήνοντας μικρότερο χώρο και θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη. Η παρουσία άλατος στο διάλυμα αναμένεται να δημιουργήσει μια θωράκιση (screening effect) στα επιφανειακά φορτία των χουμικών, με αποτέλεσμα την ελάττωση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων άπωσης μεταξύ των μορίων, ευνοώντας με αυτό τον τρόπο την προσρόφηση (Peng et al., 2006; Majzik and Tombaáčz, 2007). Αποδεικνύεται, όμως, ότι η αύξηση του μεγέθους των χουμικών μορίων είναι τόσο σημαντική ώστε τελικά να αποτρέπεται η διευθέτηση των μορίων σε συμπαγή διάταξη.
- Στον ανταγωνισμό των ανιόντων NO_3^- του άλατος με το HA για την κατάληψη των επιφανειακών θέσεων του στερεού υποστρώματος. Προκαλείται μείωση της προσρόφησης των οργανικών μεγαλομορίων σε σύγκριση με την απομάκρυνση που παρατηρείται απουσία του NaNO_3 .

6.4.2.5 Μηχανισμός της προσρόφησης

Κατά την ταυτόχρονη προσρόφηση των MO και HA σε όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη, οι δύο οργανικές ανιοντικές ενώσεις είναι δυνατό να επιδείξουν τρεις πιθανούς τύπους συμπεριφοράς: συνέργεια, ανταγωνισμό ή μη-αλληλεπίδραση (Turabik, 2008; Sağ et al., 1998).

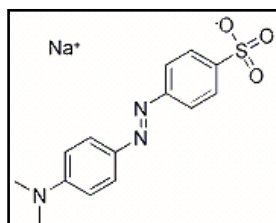
Περιλαμβάνοντας υδρόφοβα τμήματα στο μόριό τους, οι υπό εξέταση οργανικές ενώσεις αναμένεται να παρουσιάσουν την τάση να κινηθούν προς την επιφάνεια του μπεντονίτη λόγω της ανάπτυξης ελκτικών δυνάμεων υδροφοβικού τύπου και δυνάμεων Van der Waals.

Η όξινη ενεργοποίηση δημιουργεί θετικά φορτισμένα προσροφητικά κέντρα στην επιφάνεια του μπεντονίτη. Κατά συνέπεια, επιπρόσθετοι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης (π.χ. δυνάμεις Coulomb, πολικές δυνάμεις, δεσμοί υδρογόνου) είναι δυνατό να συνεισφέρουν στη ροφητική διεργασία και να επηρεάζουν τον προσανατολισμό των προσροφημένων μορίων. Εικάζεται μία σχεδόν κατακόρυφη διάταξη των μορίων του MO με την ομάδα $-\text{SO}_3^-$ και το άτομο O⁻ προς την επιφάνεια του στερεού. Αρχικά μπορούμε να υποθέσουμε πως η ρόφηση του φέροντος αρνητικά φορτία HA λαμβάνει χώρα στις θέσεις προσρόφησης της επιφάνειας του μπεντονίτη οι οποίες δεν έχουν καταληφθεί από μόρια του χρώματος.

Η ενίσχυση της κατακράτησης του HA παρουσία των μορίων του χρώματος στο διάλυμα μπορεί να αποδοθεί στην ελάττωση του pH του διαλύματος (από $9,3 \pm 0,1$ σε $5,00 \pm 0,2$), η οποία παρατηρήθηκε κατά την ταυτόχρονη προσρόφηση, για κάθε αρχική συγκέντρωση που μελετήθηκε. Η πρωτονίωση των φαινολικών και καρβοξυλικών ομάδων του HA σε χαμηλό pH ελαχιστοποιεί την ενδομοριακή άπωση και ελαττώνει το μοριακό όγκο, επιτρέποντας στα χουμικά μόρια να προσεγγίσουν την επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη (Liu and Gonzales, 1999; Peng et al., 2005).

Σύμφωνα με τους σε Chen and Wu, (2004), τα μόρια του HA σε χαμηλές τιμές του pH διευθετούνται σε συσσωματώματα, αλυσίδες ή συμπλέγματα. Για το λόγο αυτό, η πιθανότητα κάποια μόρια του HA, κατά την κίνησή τους προς την επιφάνεια του μπεντονίτη να συμπαραέσουν και άλλα χουμικά μόρια δε θα πρέπει να αποκλειστεί. Επιπροσθέτως, σε όξινες συνθήκες οι χουμικές ενώσεις διαχέονται ταχύτερα, τείνουν να αποκτήσουν υδρόφοβο χαρακτήρα και να γίνουν λιγότερο διαλυτές στο νερό (Anirudhan et al., 2008; Chen and Wu, 2004; Liu and Gonzales, 1999; Nyström et al., 1996). Το σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για το σύνθετο προσροφητικό σύστημα μπεντονίτης-MO-HA να προσεγγίσει την κατάσταση ισορροπίας επέτρεψε στα χουμικά μεγαλομόρια να υπερνικήσουν τη δυσκολία εισχώρησης μεταξύ των στρωμάτων του μοντμοριλλονίτη.

Πέραν της απευθείας σύνδεσης του HA με τα προσροφητικά κέντρα στην επιφάνεια του στερεού, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η πιθανότητα έμμεσης κατακράτησης των χουμικών μορίων μέσω της αλληλεπίδρασης με τα ήδη προσροφημένα μόρια του MO. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων του χρώματος και της όξινα τροποποιημένης επιφάνειας του προσροφητικού είναι δυνατό να επιφέρει την πρωτονίωση της άζω-ομάδας (-N=N-) σε έναν αριθμό προσροφημένων μορίων του MO (βλ. παραγρ. 3.2.7.1). Ένα υδρογονοκατιόν λαμβάνεται από ένα από τα άτομα αζώτου και το θετικό φορτίο απεντοπίζεται (delocalisation) και μοιράζεται σε όλο το μόριο, ιδιαίτερα προς την αριστερή πλευρά του μορίου όπως αυτό εμφανίζεται στο Σχήμα 6.4.19. Ο απεντοπισμός του θετικού φορτίου που προέκυψε στο MO μπορεί να προκαλέσει την ανάπτυξη ελκτικών δυνάμεων μεταξύ του μορίου του χρώματος και των αρνητικών φορτίων των χουμικών. Σε αυτή την περίπτωση τα μόρια του χρώματος συμπεριφέρονται σα «γέφυρα» σύνδεσης μεταξύ του HA και του μπεντονίτη. Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις του Koyama, (1995), η προσρόφηση του HA, ενός ανιοντικού πολυμερούς, στα αργιλικά σωματίδια θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα στις ακμές της επιφάνειας, τάση που ενισχύεται στην ουδέτερη προς όξινη περιοχή του pH. Ωστόσο, εμμέσως, δηλαδή μέσω των ήδη προσροφημένων μορίων του MO υπάρχει δυνατότητα κατακράτησης των χουμικών και στην επίπεδη επιφάνεια των σωματιδίων, επιτυγχάνοντας με αυτό τον τρόπο αυξημένη απομάκρυνση.



Σχήμα 6.4.19 Χημική δομή του MO.

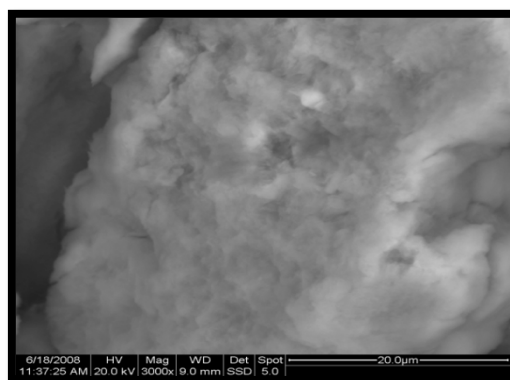
Παρόμοια προσροφητική συμπεριφορά, δηλαδή αυξημένη κατακράτηση του HA όταν αυτό προσροφάται από δυαδικά διαλύματα, έχει διαπιστωθεί και από τους Liu and Gonzales, (1999), οι οποίοι μελέτησαν ένα προσροφητικό σύστημα αποτελούμενο από HA, μέταλλα και μοντμοριλλονίτη. Σε αυτή την περίπτωση, παρατηρήθηκε ελαφρά αύξηση της ποσότητας των χουμικών που προσροφούνται στο μοντμοριλλονίτη παρουσία των μετάλλων στο σύστημα. Για αρχική συγκέντρωση του HA 240 mg l^{-1} , η ποσότητα των χουμικών που προσροφήθηκε ήταν 26 mg g^{-1} από απλό διάλυμα και αυξήθηκε σε 41 mg g^{-1} όταν στο σύστημα προστέθηκε Cu ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$). Οι Wu et al., (2002) παρατήρησαν ότι η συνδυαστική προσρόφηση ανιόντων από δυαδικά διαλύματα ήταν αποτελεσματικότερη από την αντίστοιχη ρόφηση καθενός από τα ανιόντα από απλά διαλύματα, διότι υπάρχει η δυνατότητα κατάληψης περισσότερων προσροφητικών θέσεων από μίγμα ανιόντων παρά από το κάθε ανιόν ξεχωριστά.

Όσον αφορά στη μείωση της προσρόφησης του MO παρουσία του HA, αυτή μπορεί να αποδοθεί στον ανταγωνισμό των μορίων του χρώματος με εκείνα του HA, τα οποία μόρια του HA καταλαμβάνουν μέρος των διαθέσιμων αρχικά θέσεων στην επιφάνεια του μπεντονίτη. Επίσης, τα προσροφημένα χουμικά μόρια δημιουργούν πιο υδρόφιλη επιφάνεια, η οποία δεν ευνοεί τη συγκράτηση μορίων MO σε δεύτερο στρώμα.

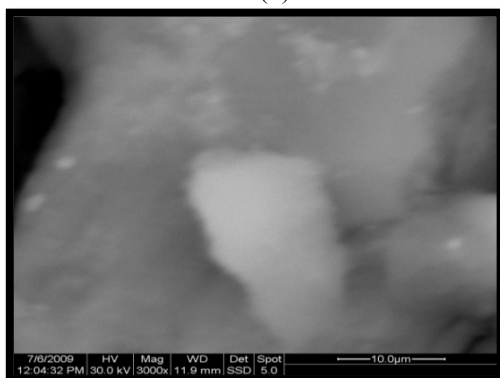
6.4.3 Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση

6.4.3.1 SEM-EDS μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση των MO και HA

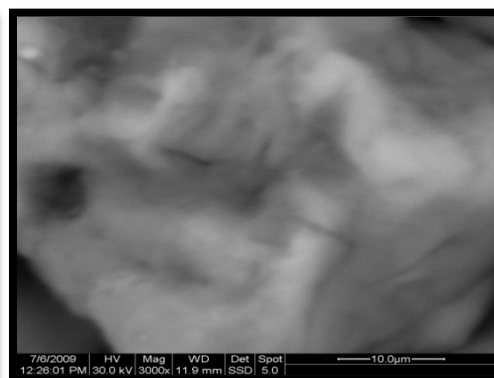
Στο Σχήμα 6.4.20 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες των δειγμάτων μπεντονίτη πριν και μετά την προσρόφηση των MO και HA. Οι άσπρες νιφάδες που εμφανίζονται στην επιφάνεια του ενεργοποιημένου μπεντονίτη μετά τα πειράματα ταυτόχρονης προσρόφησης, πιθανώς περιέχουν ποσότητες των ουσιών που έχουν προσροφηθεί. Στο Σχήμα 6.4.21 εκτίθεται το φάσμα διασπειρόμενης ενέργειας της επιφάνειας μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση, μαζί με τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε C, O και η παρουσία N και S μετά την προσρόφηση, αποτελούν ένδειξη για τη συγκράτηση οργανικής ύλης στην επιφάνεια του μπεντονίτη.



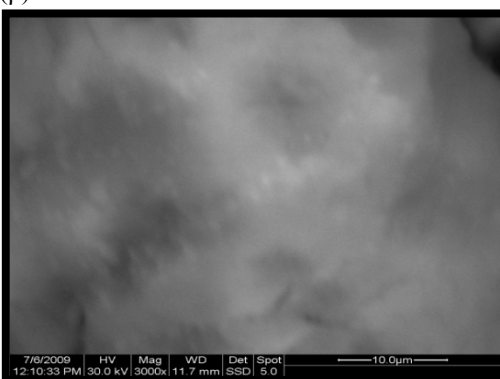
(α)



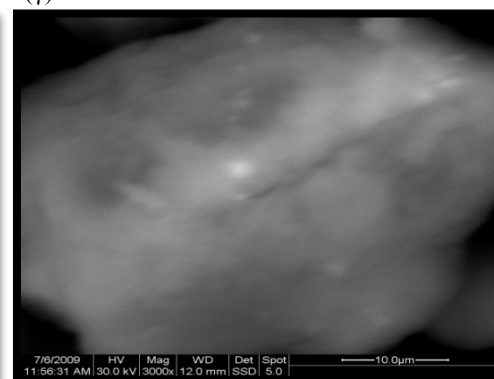
(β)



(γ)



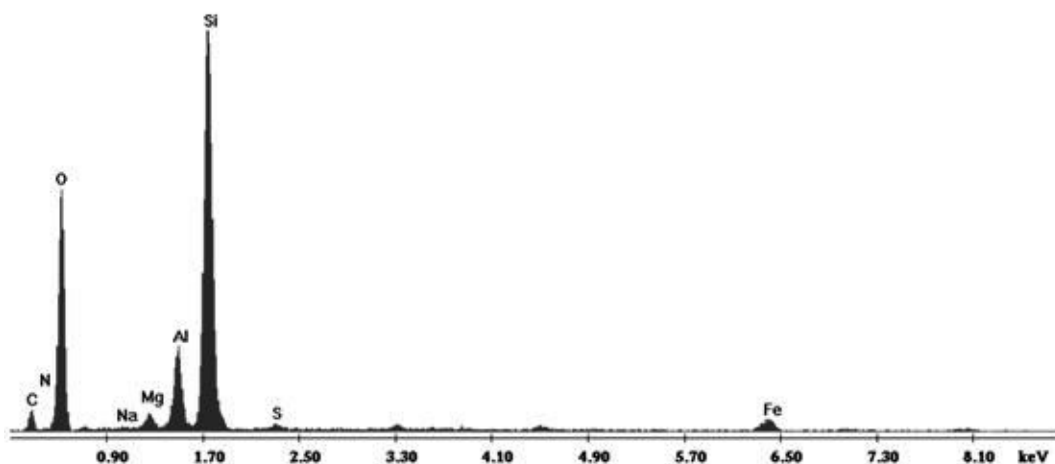
(δ)



(ε)

Σχήμα 6.4.20 Φωτογραφίες SEM δειγμάτων μπεντονίτη ενεργοποιημένου με διάλυμα H_2SO_4 3 M, (α) πριν και (β, γ, δ, ε) μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση των MO και HA (ανιχνευτής BSED σε μεγέθυνση 3000x).

Label A: Chlorite (Nrm.X= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : User c:\edax32\eds\genuser.sec

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	12.21	18.05	0.0194	1.0265	0.1547	1.0007
N K	2.09	2.65	0.0038	1.0188	0.1761	1.0019
O K	52.99	58.83	0.1399	1.0120	0.2607	1.0004
NaK	0.24	0.18	0.0006	0.9507	0.2602	1.0040
MgK	1.29	0.94	0.0048	0.9757	0.3780	1.0076
AlK	4.68	3.08	0.0228	0.9481	0.5079	1.0116
SiK	24.61	15.57	0.1413	0.9767	0.5876	1.0002
S K	0.36	0.20	0.0020	0.9708	0.5633	1.0002
FeK	1.54	0.49	0.0137	0.8755	1.0171	1.0000
Total	100.00	100.00				

Σχήμα 6.4.21 Φάσμα διασπειρόμενης ενέργειας και αποτελέσματα EDS για τον μπεντονίτη μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση των MO και HA.

6.4.4 Συμπεράσματα

Κινητική της προσρόφησης

- Η κινητική της ταυτόχρονης προσρόφησης των MO-HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H_2SO_4 3 M, παρουσιάζει σημαντικές διαφορές σε σχέση με την αντίστοιχη προσρόφηση από απλά διαλύματα. Το αρχικό στάδιο της διεργασίας στα δυαδικά διαλύματα είναι πιο αργό σε σχέση με το αρχικό στάδιο της προσρόφησης από απλά διαλύματα και για τις δύο οργανικές ενώσεις. Το σύνθετο προσροφητικό σύστημα μπεντονίτης-MO-HA προσεγγίζει την ισορροπία σε περίπου 10 h.
- Η γραμμική προσαρμογή των μοντέλων κινητικής στα πειραματικά δεδομένα δείχνει ότι το μοντέλο ψ - δ - τ ($r^2=0,998/S.D.=0,192$ για το MO και $r^2=0,9947/S.D.=0,1217$ για το HA) προβλέπει σε πιο ικανοποιητικό βαθμό την προσρόφηση για κάθε ένα από τα MO και HA σε σύγκριση με το μοντέλο ψ - π - τ ($r^2=0,9118/S.D.=0,5779$ για το MO και $r^2=0,9684/S.D.=0,4024$ για το HA).

- Τα αποτελέσματα του μη γραμμικού συσχετισμού των μοντέλων κινητικής οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το μοντέλο Elovich ($r^2=0,995/S.D.=0,0172$) περιγράφει επαρκέστερα την κινητική της προσρόφησης του MO σε σύγκριση τα μοντέλα ψ-δ-τ ($r^2=0,9481/S.D.=0,1165$) και ψ-π-τ ($r^2=0,8884/S.D.=0,19$). Όσον αφορά στο HA, τα μοντέλα ψ-δ-τ ($r^2=0,9919/S.D.=0,1217$) και Elovich ($r^2=0,986/S.D.=0,1159$) έχουν την ικανότητα προσομοίωσης της κινητικής, σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό.

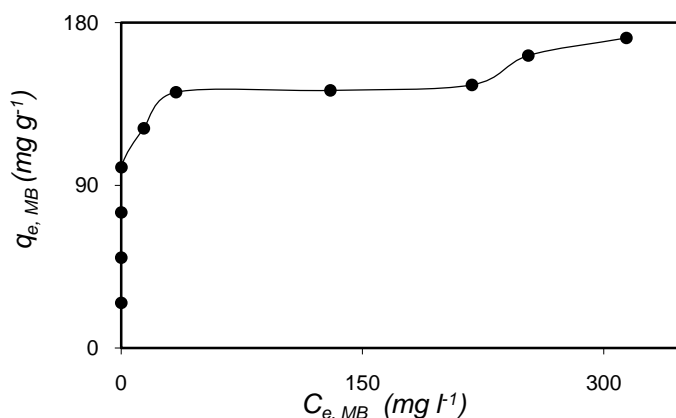
Ισορροπία και παράγοντες που την επηρεάζουν

- Η προσρόφηση του MO από δυαδικά διαλύματα είναι ελαττωμένη σε σύγκριση με τη προσρόφηση από απλά διαλύματα, ενώ η απομάκρυνση του HA παρουσιάζεται ενισχυμένη, παρουσία του ανιοντικού χρώματος στο διάλυμα.
- Από την εκτίμηση των στατιστικών μεγεθών (*MPSD*, r^2 , *S.D.*, *SSE*) και από τη μελέτη των διαγραμμάτων διασποράς, φαίνεται ότι τα μοντέλα ισοθέρμων πολύ-συστατικής ρόφησης «Μη-τροποποιημένη ανταγωνιστική Langmuir», «Τροποποιημένη Langmuir», «Ανταγωνιστική Langmuir», «Ανταγωνιστική Freundlich» και SRS αδυνατούν να εκφράσουν τη συμπεριφορά του συστήματος της ταυτόχρονης προσρόφησης των MO και HA σε όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη. Προτείνεται μοντέλο ισορροπίας («Μοντέλο A»), το οποίο επιδεικνύει πολύ καλύτερη προσαρμοστικότητα στα πειραματικά δεδομένα της ταυτόχρονης προσρόφησης, σε σχέση με τις υπόλοιπες εξισώσεις πολύ-συστατικής ρόφησης.
- Τα MO και HA επιδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά σε σχέση με τις μεταβολές του αρχικού pH, κατά την ταυτόχρονη προσρόφησή τους από υδατικά διαλύματα. Η απομάκρυνση των δύο οργανικών ρύπων με τη χρήση όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη αυξάνεται σε σημαντικό βαθμό με τη μείωση του αρχικού pH.
- Η αύξηση της ιοντικής ισχύος στο δυαδικό διάλυμα ενισχύει σε μικρό βαθμό την προσρόφηση του χρώματος και ταυτόχρονα προκαλεί σημαντική ελάττωση της κατακράτησης των χουμικών μορίων στον μπεντονίτη.
- Η εξέταση της μορφολογίας του μπεντονίτη μετά την προσρόφηση των MO και HA από δυαδικά διαλύματα με την τεχνική SEM και τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS συνηγορούν στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου με ποσότητες των οργανικών ενώσεων.

6.5 Προσρόφηση του MB σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα H₂SO₄.

6.5.1 Μελέτη ισορροπίας - Ισόθερμος προσρόφησης

Η ισόθερμος ρόφησης του MB στον μπεντονίτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.5.1. Παρατηρείται ότι τα αρχικά σημεία στο διάγραμμα q_e συναρτήσεως του C_e εντοπίζονται πάνω στον κατακόρυφο άξονα. Αυτό συμβαίνει διότι για χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις του MB (100-300 mg l⁻¹), προσροφήθηκε η συνολική ποσότητα του χρώματος που βρισκόταν στο διάλυμα. Λόγω της ιδιαίτερα μεγάλης προσρόφησης του MB στον μπεντονίτη σε σχέση με το HA, δεν ήταν δυνατό να επιλεγεί η ένωση αυτή για τη μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης (Κεφ. 6.4).



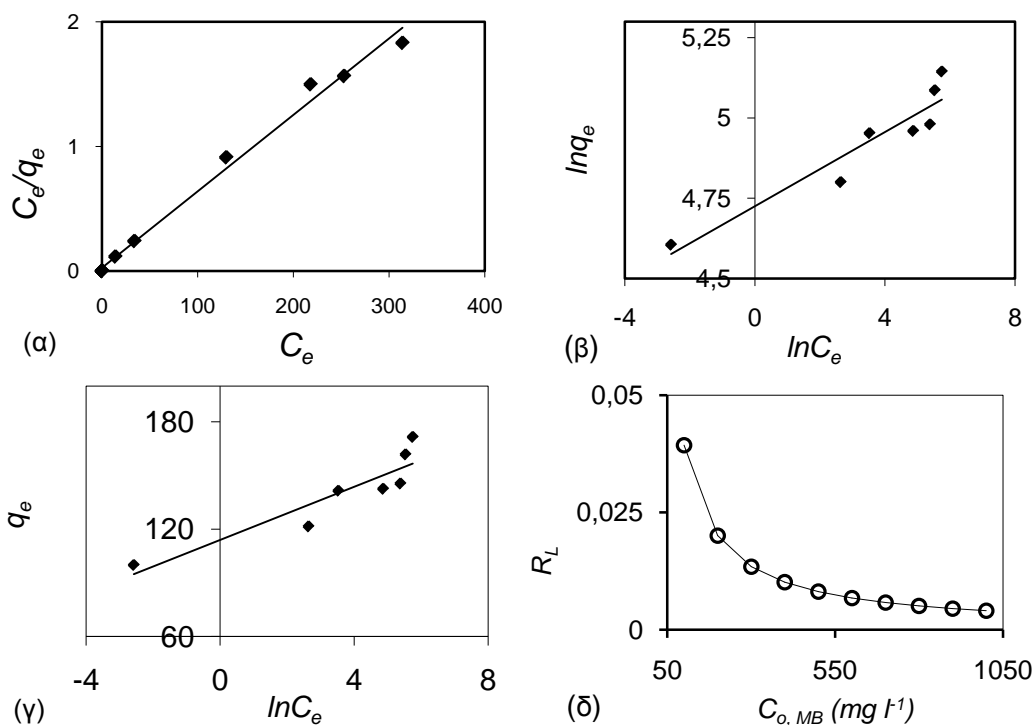
Σχήμα 6.5.1 Ισόθερμος προσρόφησης του MB σε μπεντονίτη (4 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με διάλυμα H₂SO₄ 3M ($C_{o, MB} = 100-1000$ mg l⁻¹, t= 8 h, T=298 K).

6.5.2 Μοντέλα ισοθέρμων

Η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων ισορροπίας έγινε με προσαρμογή στις γραμμικές εξισώσεις των μοντέλων Langmuir, Freundlich, και Temkin (Σχήμα 6.5.2(α-γ)). Οι τιμές του R_L υπολογίστηκαν μεταξύ 0,0393 και 0,004 (Σχήμα 6.5.2(δ)), αποτελώντας ένδειξη για ευνοϊκή προσρόφηση. Οι τιμές των παραμέτρων και οι συντελεστές προσαρμογής r^2 των ευθειών, που προκύπτουν από την εφαρμογή των μοντέλων ισορροπίας στα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του MB στον μπεντονίτη συνοψίζονται στον Πίνακα 6.5.1. Συμπερασματικά, η εξίσωση Langmuir προβλέπει σε ικανοποιητικό βαθμό την προσρόφηση του MB στον ενεργοποιημένο μπεντονίτη επιδεικνύοντας υψηλό συντελεστή συσχέτισης (0,99). Τα μοντέλα Freundlich και Temkin παρουσιάζουν λιγότερο επαρκή προσαρμοστικότητα με συντελεστές συσχέτισης 0,88 και 0,83, αντίστοιχα.

Πίνακας 6.5.1 Παράμετροι των μοντέλων ισοθέρμων (γραμμική προσαρμογή) για την προσρόφηση του MB σε μπεντονίτη (4 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με H₂SO₄ 3 M ($C_{o, MB} = 100-1000$ mg l⁻¹, t= 8 h, T=298 K).

Langmuir			Freundlich			Temkin		
q_m (mg g ⁻¹)	k_L (l mg ⁻¹)	r^2	n	k_F	r^2	b (kJ mol ⁻¹)	k_T	r^2
163,934	0,244	0,99	0,057	112,61	0,88	0,3338	4618,12 x 10 ³	0,83

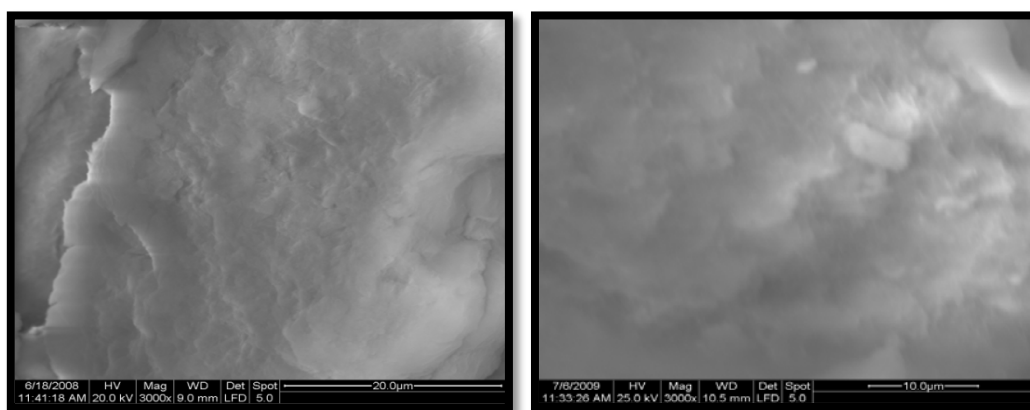


Σχήμα 6.5.2 Διάγραμμα (α) Langmuir, (β) Freundlich, (γ) Temkin και (δ) διακύμανση του R_L για την προσρόφηση του MB σε μπεντονίτη (4 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με H_2SO_4 3 M ($C_{o,MB} = 100\text{-}1000 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 8 \text{ h}$, $T = 298 \text{ K}$).

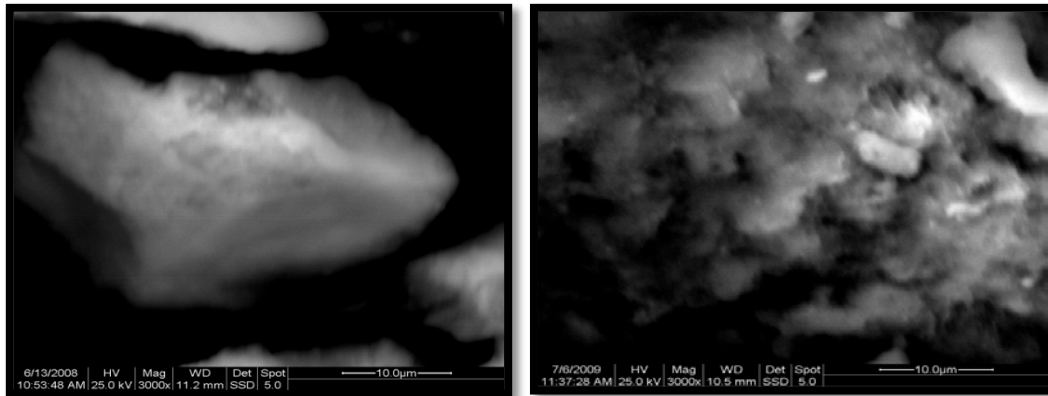
6.5.3 Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη μετά την προσρόφηση του MB

6.5.3.1 SEM-EDS μετά την προσρόφηση του MB

Στα Σχήματα 6.5.3 και 6.5.4 μπορεί να παρατηρηθεί η διαφοροποίηση της μορφολογίας της επιφάνειας του ενεργοποιημένου μπεντονίτη μετά την προσρόφηση του MB. Το Σχήμα 6.5.5 περιλαμβάνει το φάσμα διασπειρόμενης ενέργειας της επιφάνειας του μπεντονίτη μετά την προσρόφηση και τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε C και η παρουσία N, S που παρατηρούνται σε σχέση με την ανάλυση του ενεργοποιημένου μπεντονίτη, αποτελούν ένδειξη για την παρουσία MB στην επιφάνεια του στερεού προσροφητικού μέσου.

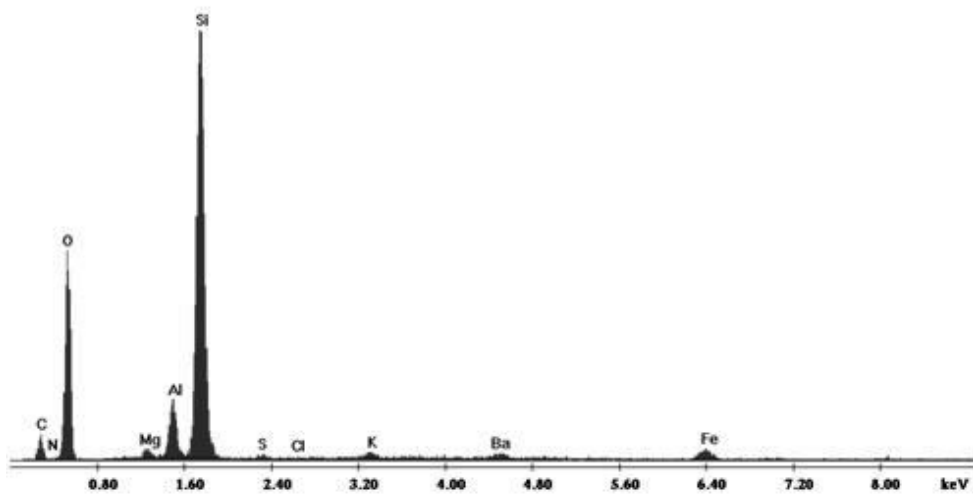


Σχήμα 6.5.3 Φωτογραφίες SEM δειγμάτων μπεντονίτη ενεργοποιημένου με διάλυμα H_2SO_4 3 M, (α) πριν και (β) μετά την προσρόφηση του MB (ανιχνευτής SED σε μεγέθυνση 3000x).



(α) (β)
 Σχήμα 6.5.4 Φωτογραφίες SEM δειγμάτων μπεντονίτη ενεργοποιημένου με διάλυμα H₂SO₄ 3 M, (α) πριν και (β) μετά την προσρόφηση του MB (ανιχνευτής BSED σε μεγέθυνση 3000x).

Label A: Chlorite [Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28]



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : User c:\edax32\eds\genuser.sec

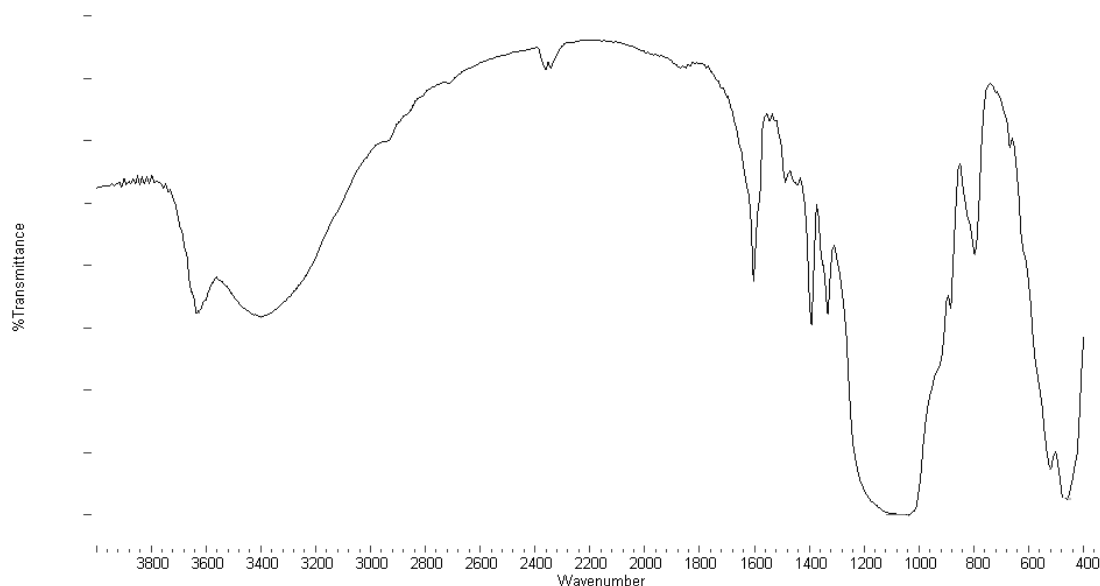
Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	14.76	21.89	0.0237	1.0282	0.1562	1.0006
N K	2.40	3.05	0.0040	1.0206	0.1636	1.0017
O K	49.25	54.85	0.1199	1.0137	0.2400	1.0004
MgK	0.82	0.60	0.0031	0.9774	0.3757	1.0076
AlK	3.37	2.23	0.0165	0.9497	0.5074	1.0125
SiK	25.75	16.34	0.1523	0.9784	0.6043	1.0004
S K	0.29	0.16	0.0016	0.9724	0.5614	1.0008
ClK	0.11	0.06	0.0007	0.9316	0.6682	1.0012
K K	0.44	0.20	0.0035	0.9259	0.8364	1.0021
BaL	1.45	0.19	0.0126	0.7497	1.1565	1.0029
FeK	1.35	0.43	0.0119	0.8772	1.0082	1.0000
Total	100.00	100.00				

Σχήμα 6.5.5 Φάσμα διασπειρόμενης ενέργειας και αποτελέσματα EDS για τον ενεργοποιημένο με H₂SO₄ μπεντονίτη μετά την προσρόφηση του MB.

6.5.3.2 Μελέτη FTIR του μπεντονίτη μετά την προσρόφηση

Στο Σχήμα 6.5.6 παρουσιάζεται το φάσμα FTIR του ενεργοποιημένου με H_2SO_4 μπεντονίτη, μετά την προσρόφηση του χρώματος. Η εμφάνιση των νέων κορυφών στα 2931 και 2860 cm^{-1} αποδίδεται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης νCH_2 στη δομή του MB. Στο MB αποδίδονται και οι ταινίες στα 1394 και 1333 cm^{-1} , που οφείλονται στις δονήσεις κάμψης των ομάδων δCH_3 και δCH_2 , αντίστοιχα. Η νέα ταινία στα 1603 cm^{-1} , από τη μορφή της φαίνεται ότι είναι διπλή και προέρχεται από τη δόνηση κάμψης των ομάδων OH του νερού και της δόνησης τάσης των ομάδων $C=C$ του MB. Η ταινία στα 1050 cm^{-1} περίπου αποδίδεται στις δονήσεις των δακτυλίων του MB.

Από τα υπέρυθρα φάσματα φαίνεται ότι μετά την προσρόφηση του MB, το φάσμα του μπεντονίτη αποκτά τη μορφή του φυσικού μπεντονίτη. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την εμφάνιση των ταινιών στα 886 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στις χαρακτηριστικές δονήσεις των ομάδων Al-O-Mg. Η ταινία αυτή στο φάσμα του φυσικού μπεντονίτη δεν ήταν εμφανής επειδή καλύπτονταν από τις δονήσεις τάσεις των ανθρακικών ιόντων νCO_3^{2-} του ασβεστίτη (Chen Q. et al., 2009, Ghosh et al., 2009, Tajeddine et al., 2010; Wen et al., 2009)



Σχήμα 6.5.6 Φάσμα FTIR του ενεργοποιημένου με H_2SO_4 3M μπεντονίτη, μετά την προσρόφηση του MB.

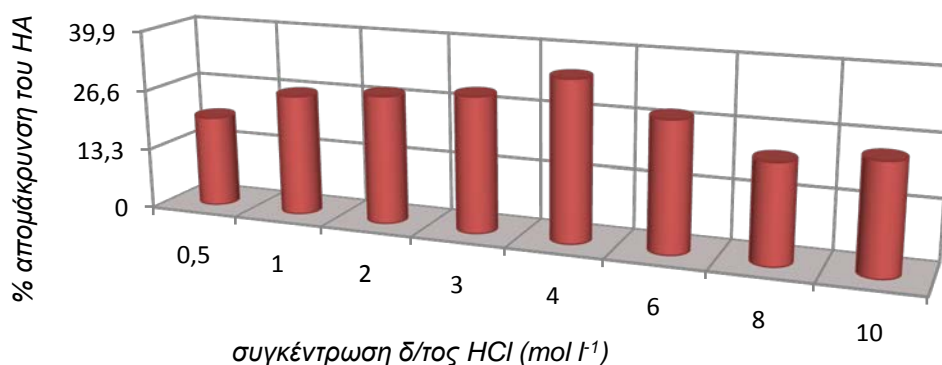
6.5.4 Συμπεράσματα

- Ο ενεργοποιημένος μπεντονίτης με διάλυμα H_2SO_4 3 M αποδεικνύεται αποτελεσματικός στο να προσροφά το κατιοντικό χρώμα MB από υδατικά διαλύματα. Η προσρόφηση του MB στον μπεντονίτη κυμαίνεται μεταξύ 25 και $171,5\text{ mg g}^{-1}$, για εύρος αρχικών συγκεντρώσεων του χρώματος $100-1000\text{ mg l}^{-1}$ στους 298 K. Για αρχικές συγκεντρώσεις του χρώματος από 100 έως 300 mg l^{-1} προσροφήθηκε η συνολική ποσότητα του χρώματος που βρισκόταν στο διάλυμα.
- Η εξίσωση Langmuir ($r^2=0,99$) προβλέπει σε ικανοποιητικότερο βαθμό από τα μοντέλα Freundlich ($r^2=0,88$) και Temkin ($r^2=0,83$) την ισόθερμο προσρόφηση του MB στον μπεντονίτη.
- Η εφαρμογή της τεχνικής SEM και τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS συνηγορούν στην επικάλυψη της επιφάνειας του ενεργοποιημένου διάλυμα H_2SO_4 3 M μπεντονίτη με ποσότητα του κατιοντικού χρώματος.
- Η προσρόφηση του MB αντικατοπτρίζεται στις μεταβολές των χαρακτηριστικών κορυφών στο φάσμα FTIR του τροποποιημένου μπεντονίτη μετά την προσρόφηση.

6.6 Ενεργοποίηση μπεντονίτη με HCl και χαρακτηρισμός

6.6.1 Ενεργοποίηση του μπεντονίτη με HCl

Πραγματοποιήθηκαν στατικά πειράματα προσρόφησης HA ($C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$) για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του οξέος (HCl) στην προσροφητική ικανότητα του ενεργοποιημένου μπεντονίτη. Τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 6.6.1. Η όξινη ενεργοποίηση βελτίωσε αισθητά την ικανότητα του μπεντονίτη να προσροφά το HA από υδατικά διαλύματα λαμβάνοντας υπόψη ότι ακατέργαστος μπεντονίτης αποδείχτηκε αναποτελεσματικός. Η επεξεργασία του μπεντονίτη με διαλύματα HCl συγκέντρωσης 0,5/1/2/3/6/8 και 10 M είχε ως αποτέλεσμα 20/26,5/28,15/29,7/28,3/21,5 και 23,7% απομάκρυνση του HA. Ο μπεντονίτης, ο οποίος ενεργοποιήθηκε με διάλυμα HCl 4 M επέδειξε την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα (35%) και επιλέχθηκε για περαιτέρω μελέτη.

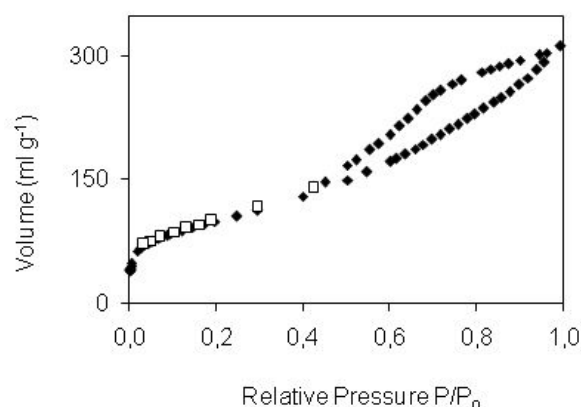


Σχήμα 6.6.1 Επίδραση της ενεργοποίησης του μπεντονίτη (12 g l^{-1}) με διάλυμα HCl στην απομάκρυνση του HA ($C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $T = 308 \text{ K}$).

6.6.2 Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη

6.6.2.1 Μέθοδος BET – Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης του N_2 στους 77 K , για τον ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M μπεντονίτη, παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.6.2. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του μπεντονίτη συνοψίζονται στον Πίνακα 6.6.1.



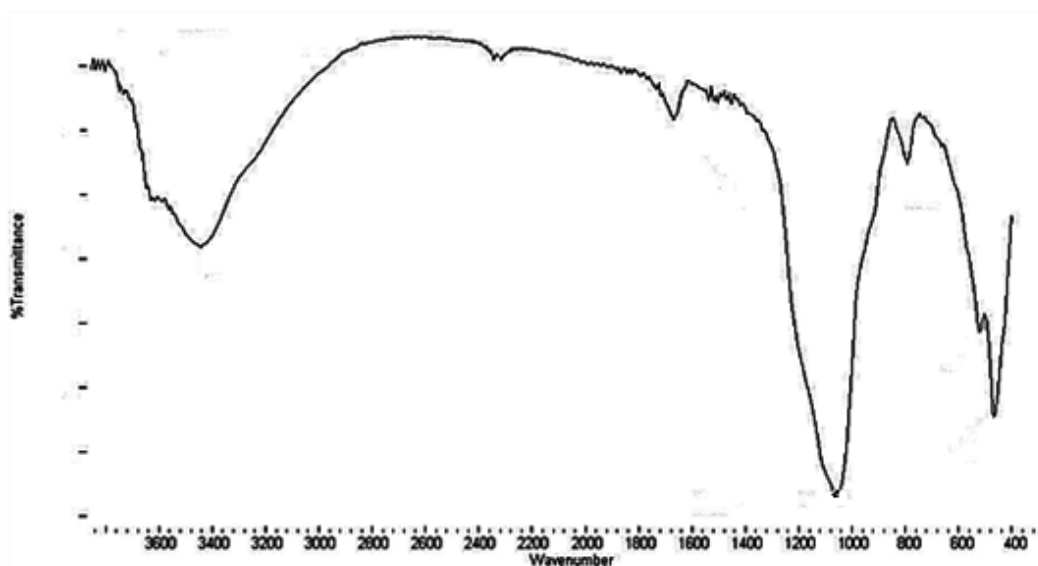
Σχήμα 6.6.2 Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου για τον ενεργοποιημένο με HCl 4 M μπεντονίτη.

Πίνακας 6.6.1. Τεχνικά χαρακτηριστικά του μπεντονίτη ενεργοποιημένου με HCl 4 M [μέθοδος BET (N₂)].

Μπεντονίτης	Ενεργοποιημένος με HCl 4 M
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	355
Μέσο μέγεθος πόρων (nm)	5,46
Πορώδες	0,83
Συνολικός όγκος πόρων (ml)	0,48
r _{mean} (nm)	4,1

6.6.2.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου-Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

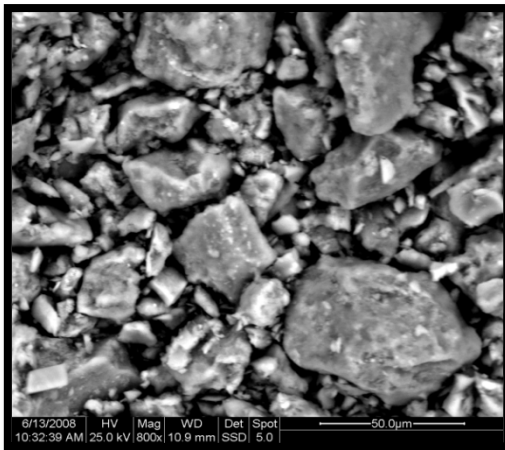
Οι μεταβολές που παρατηρούνται στο φάσμα του ενεργοποιημένου με HCl 4 M μπεντονίτη (Σχήμα 6.6.3) σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα του ακατέργαστου ορυκτού (Σχήμα 6.1.3) είναι παρόμοιες με αυτές που αναφέρονται στην παραγρ. 6.1.2.3.



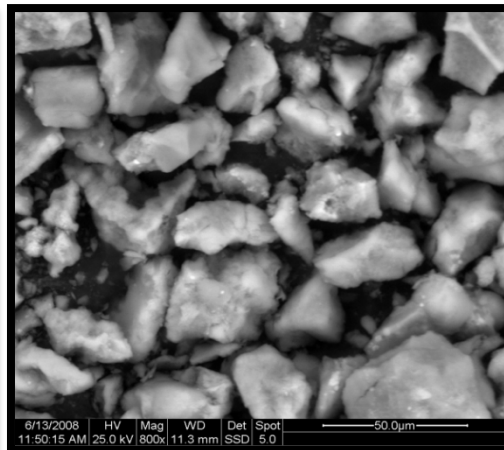
Σχήμα 6.6.3 Φάσμα FTIR του ενεργοποιημένου με HCl 4 M μπεντονίτη.

6.6.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η μορφολογία της επιφάνειας του μπεντονίτη εξετάστηκε με την τεχνική SEM (Σχήματα 6.6.4-6.6.6) και διαπιστώθηκε ότι παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση μετά την ενεργοποίηση με διάλυμα HCl 4 M, εμφανίζοντας πιο ομοιογενή χαρακτηριστικά.

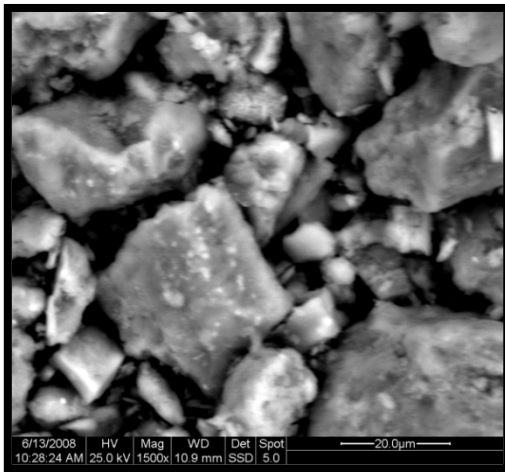


(α)

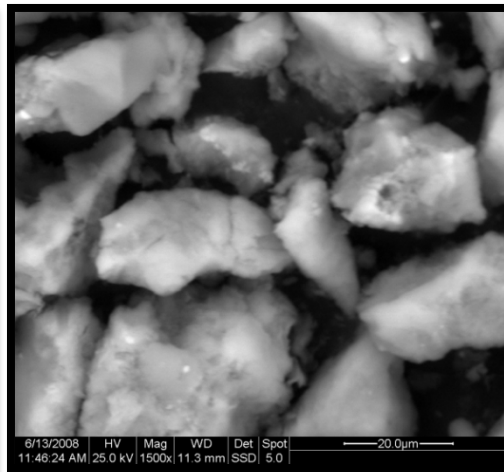


(β)

Σχήμα 6.6.4 Φωτογραφίες SEM για τον (α) ακατέργαστο και (β) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M μπεντονίτη (ανιχνευτής BSED σε μεγέθυνση 800x).

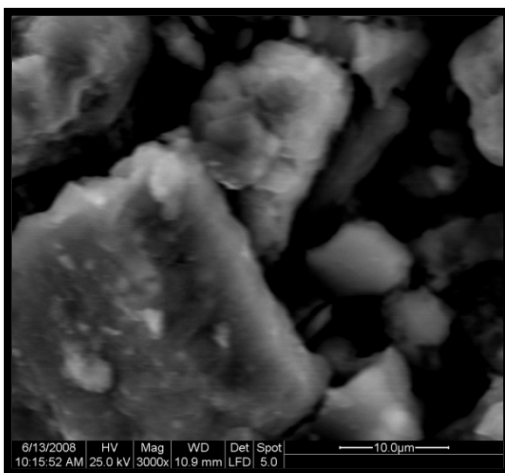


(α)

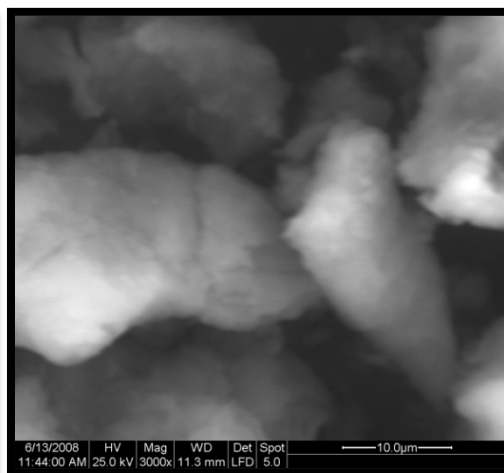


(β)

Σχήμα 6.6.5 Φωτογραφίες SEM για τον (α) ακατέργαστο και (β) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M μπεντονίτη (ανιχνευτής BSED σε μεγέθυνση 1500x).



(α)



(β)

Σχήμα 6.6.6 Φωτογραφίες SEM για τον (α) ακατέργαστο και (β) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M μπεντονίτη (ανιχνευτής SED σε μεγέθυνση 3000x).

6.7 Προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl.

6.7.1 Κινητική μελέτη

6.7.1.1 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του HA και της θερμοκρασίας

Η κινητική της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη που έχει υποστεί κατεργασία με διάλυμα HCl 4 M, μελετήθηκε για αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων του HA μεταξύ 10–200 mg l⁻¹, σε θερμοκρασίες 308–338 K (Σχήμα 6.7.1). Ο ρυθμός απομάκρυνσης της οργανικής ένωσης ήταν ταχύς για τα πρώτα 15 min και η ισορροπία αποκαταστάθηκε εντός 5 h, ανεξαρτήτως της αρχικής συγκέντρωσης.

Ο ρυθμός της διεργασίας επέδειξε αυξητική τάση με την αύξηση της θερμοκρασίας (Σχήμα 6.7.2). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της ταχύτητας των χημικών μορίων με την αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία λειτουργεί ευνοϊκά για το σχηματισμό στοιβάδας προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια του μπεντονίτη (Özcan et al., 2005).

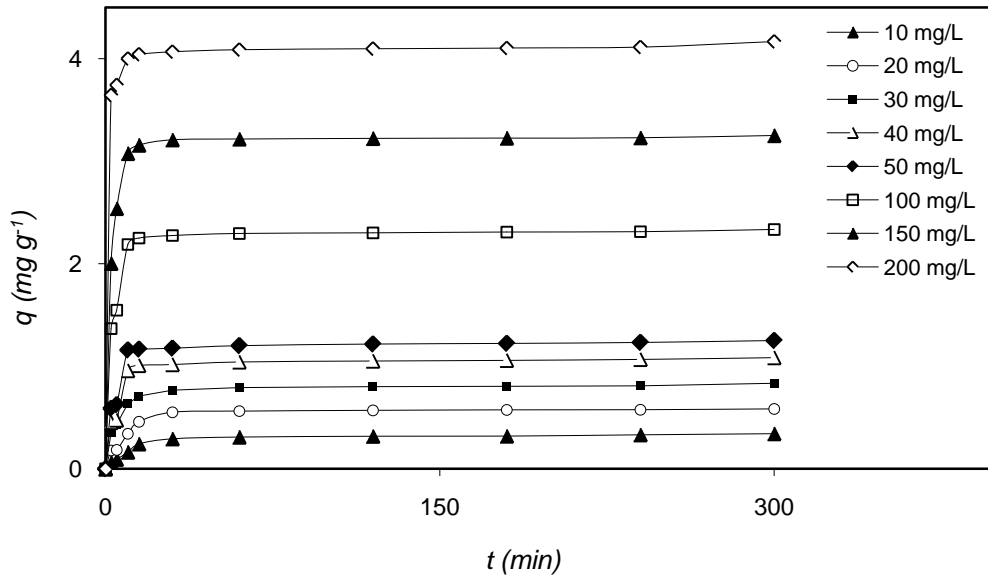
6.7.1.2 Μοντέλα κινητικής

Γραμμική προσαρμογή

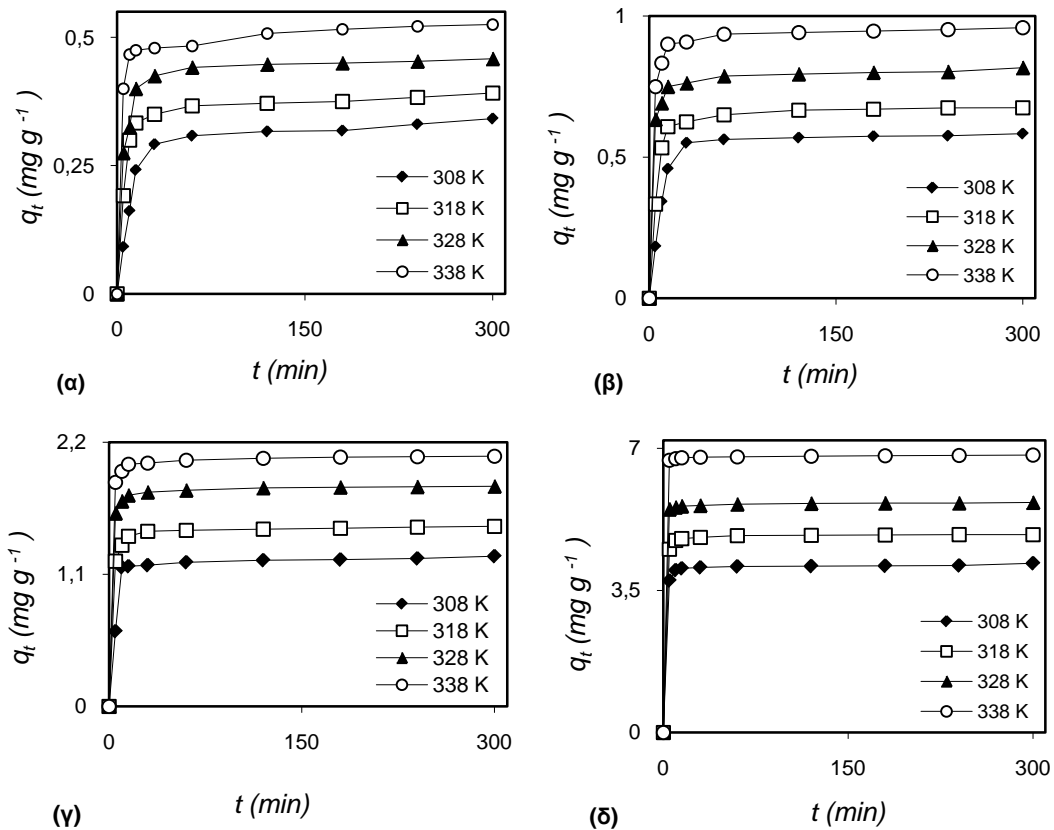
Η κινητική της αλληλεπίδρασης μεταξύ του HCl-ενεργοποιημένου μπεντονίτη και των μορίων του HA μελετήθηκε με την εφαρμογή των γραμμικών εξισώσεων των μοντέλων ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren) (Σχήμα 6.7.3), ψευδο-δεύτερης τάξης (Σχήμα 6.7.4) και ενδο-σωματιδιακής διάχυσης (Σχήμα 6.7.5). Στον Πίνακα 6.7.1 συνοψίζονται οι τιμές των παραμέτρων και οι συντελεστές προσαρμοστικότητας των μοντέλων κινητικής.

Οι χαμηλές τιμές του συντελεστή προσαρμοστικότητας r^2 και η ασυμφωνία μεταξύ των πειραματικών τιμών και των αντιστοιχών υπολογιζόμενων τιμών του q_1 οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το μοντέλο ψ-π-τ αδυνατεί να περιγράψει την εξέλιξη της συνολικής διεργασίας συναρτήσει του χρόνου. Τα διαγράμματα εμφανίζουν γραμμικότητα για τα πρώτα 15 min, αλλά πέρα από αυτήν την αρχική περίοδο αποκλίνουν σε σημαντικό βαθμό από τα πειραματικά δεδομένα. Σύμφωνα με τους Wang, L. et al., (2008), η εξίσωση ψ-π-τ έχει ισχύ μόνο για το αρχικό στάδιο της διεργασίας. Οι τιμές των συντελεστών προσαρμοστικότητας για την εξίσωση ψ-δ-τ είναι κοντά στη μονάδα και οι υπολογιζόμενες τιμές του q_2 βρίσκονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές. Συνεπώς, το συγκεκριμένο μοντέλο περιγράφει την κινητική της διεργασίας, στηρίζοντας την υπόθεση ότι η ρόφηση οφείλεται κυρίως σε δράσεις χημικού τύπου (Bulut et al., 2008b; Koyuncu, 2008).

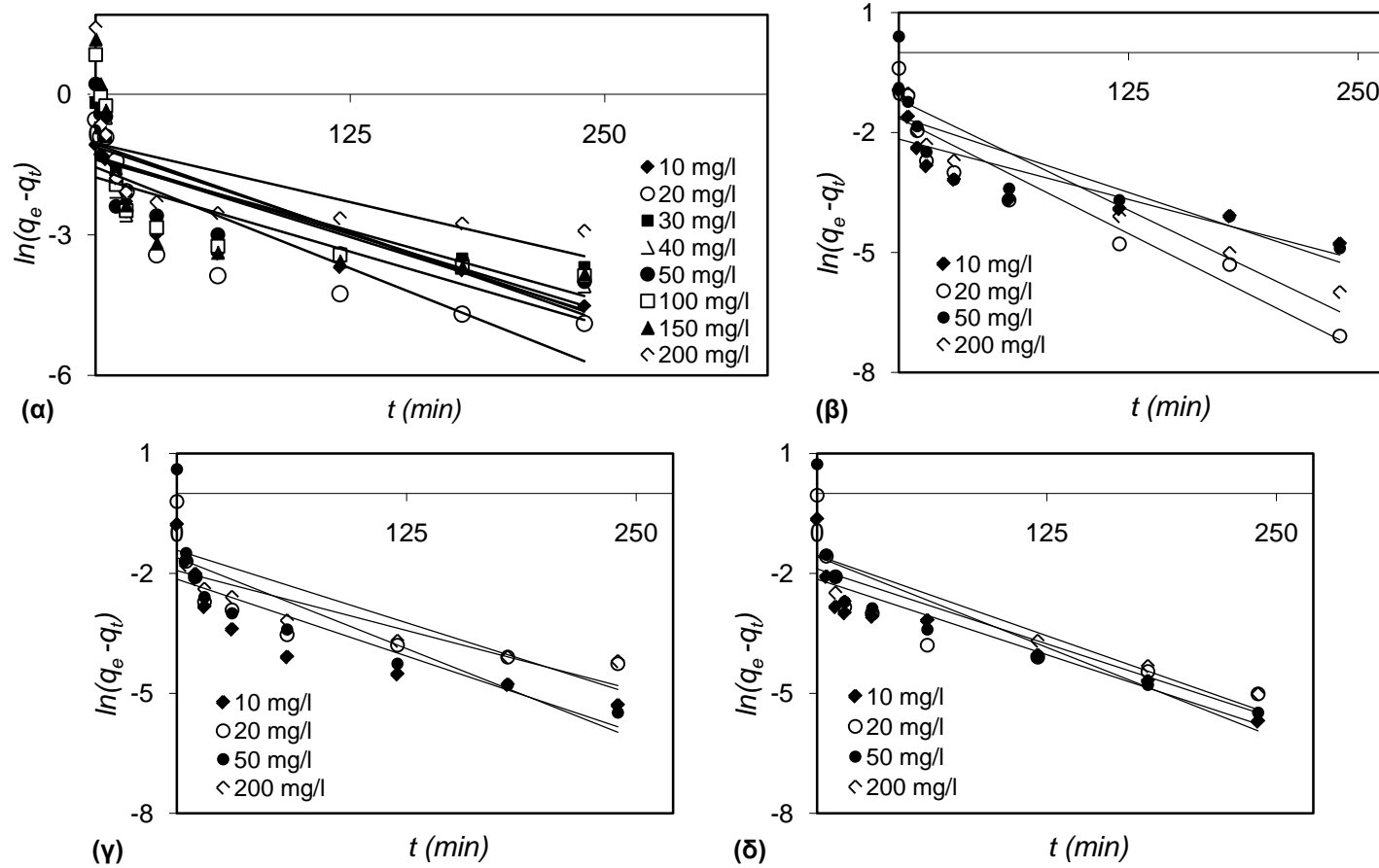
Τα διαγράμματα q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ που προκύπτουν από την εφαρμογή του μοντέλου ενδο-σωματιδιακής διάχυσης παρουσιάζουν πολύ-γραμμικότητα. Οι ευθείες δεν περνούν από την αρχή των αξόνων και συνεπώς η ενδο-σωματιδιακή διάχυση εμπλέκεται στη διεργασία αλλά δεν αποτελεί το μοναδικό στάδιο που ελέγχει το ρυθμό της ρόφησης. Επιφανειακή προσρόφηση και ενδο-σωματιδιακή διάχυση λειτουργούν ταυτόχρονα κατά τη χρονική περίοδο επαφής του στερεού με τα μόρια του HA. Η διάχυση εξωτερικής στοιβάδας εξαρτάται από παράγοντες όπως η εξωτερική ειδική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, η οποία καθορίζεται από το μέγεθος, το σχήμα και την πυκνότητα των στερεών σωματιδίων, η συγκέντρωση του διαλύματος και η ταχύτητα ανάδευσης. Η ενδο-σωματιδιακή διάχυση ελέγχεται κυρίως από το πορώδες του στερεού. Όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο σημαντικότερη θεωρείται ότι είναι η συμβολή της αντίστασης στην ενδο-σωματιδιακή διάχυση, στον έλεγχο της κινητικής της ρόφησης σε υλικά χαμηλού πορώδους (Özcan and Özcan, 2004).



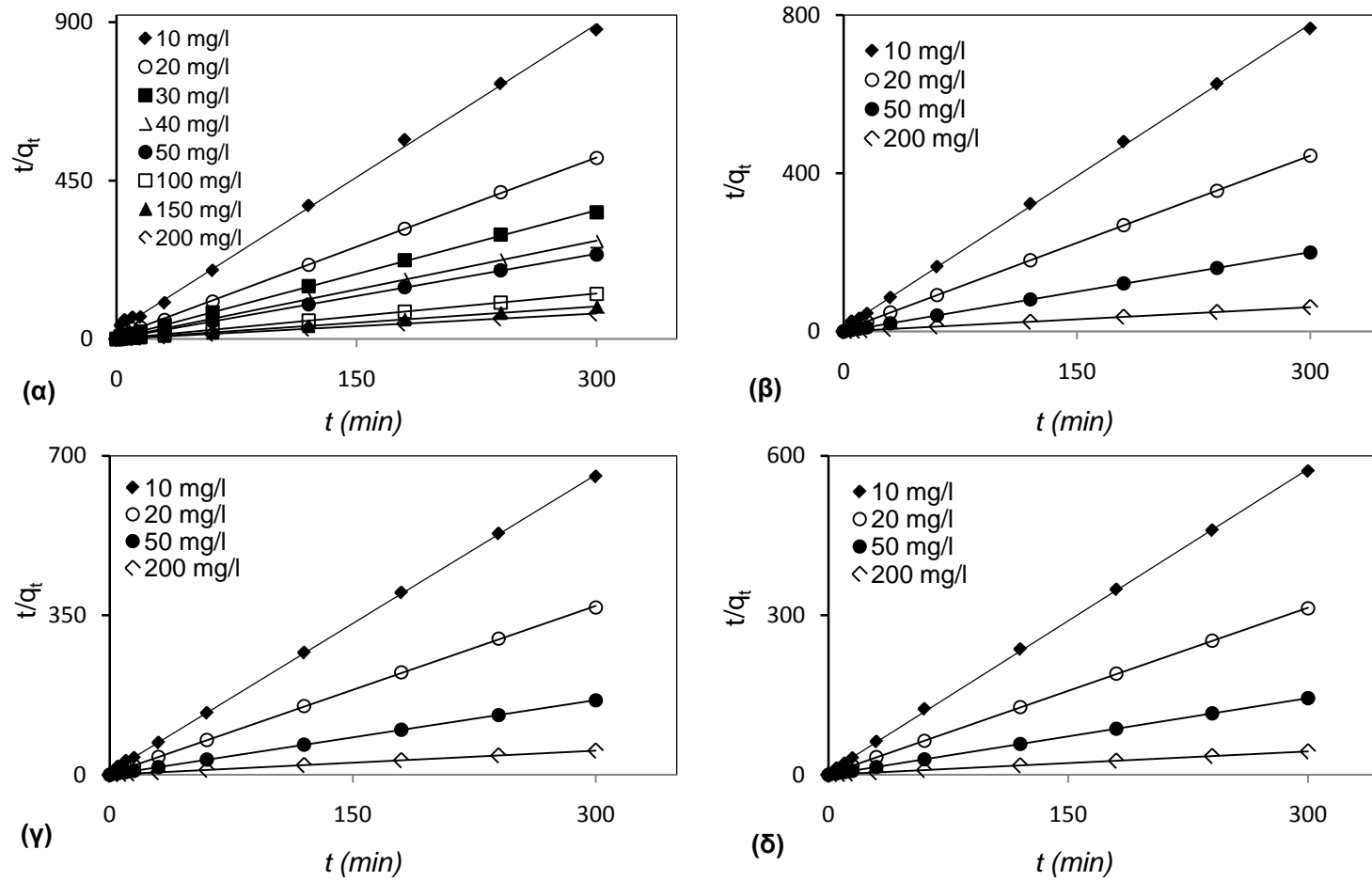
Σχήμα 6.7.1 Επίδραση του χρόνου επαφής και της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφιση του ΗΑ σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M ($T=308 \text{ K}$).



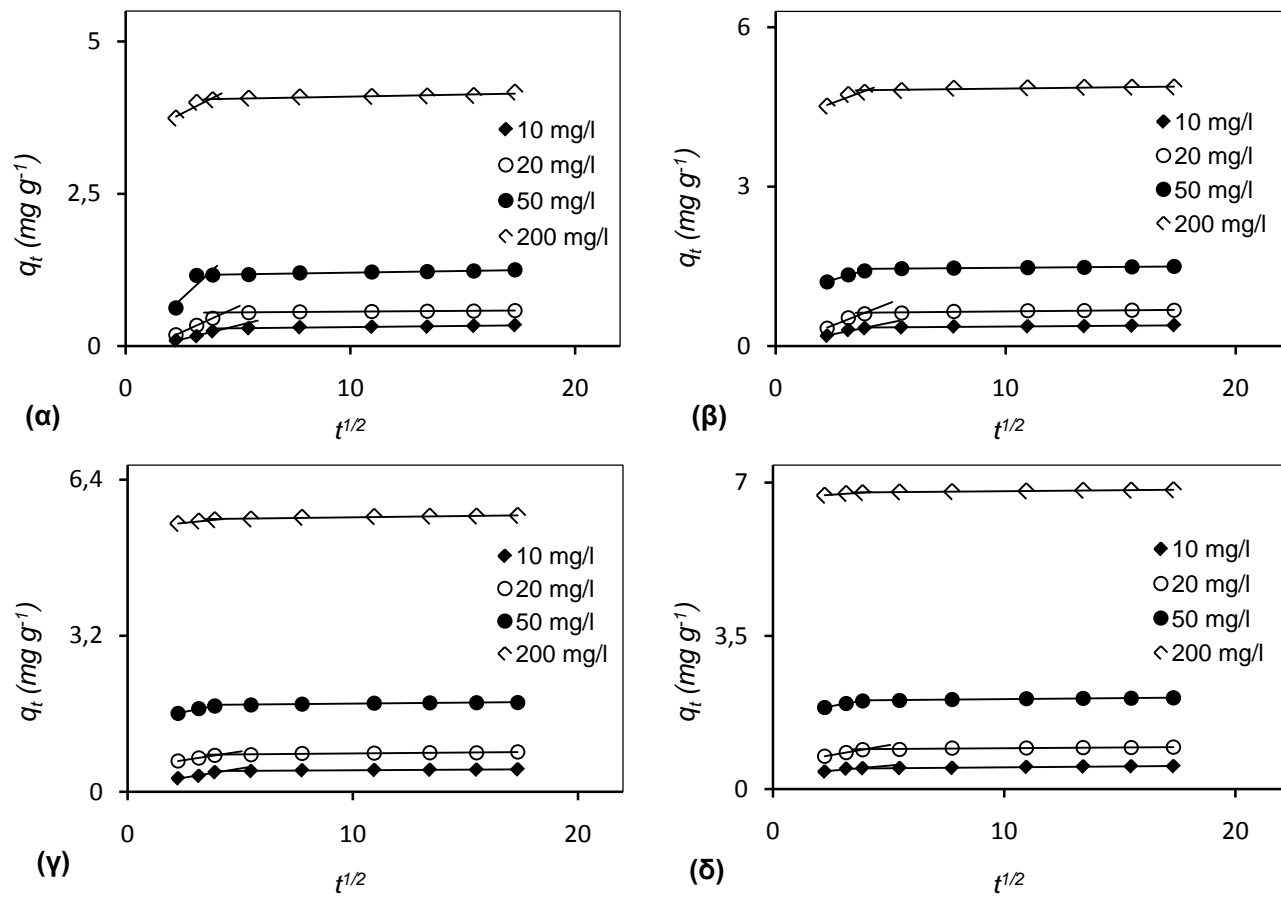
Σχήμα 6.7.2 Επίδραση του χρόνου επαφής και της θερμοκρασίας στην προσρόφιση του ΗΑ σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M, για αρχική συγκέντρωση ΗΑ: (α) 10 mg l^{-1} , (β) 20 mg l^{-1} , (γ) 50 mg l^{-1} , (δ) 200 mg l^{-1} .



Σχήμα 6.7.3 Εφαρμογή του μοντέλου ψ-π-τ (Lagergren), στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του ΗΑ σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M στους: (α) 308 Κ, (β) 318 Κ, (γ) 328 Κ και (δ) 338 Κ.



Σχήμα 6.7.4 Εφαρμογή του μοντέλου ψ - δ - τ στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M στους: (α) 308 K, (β) 318 K, (γ) 328 K και (δ) 338 K.



Σχήμα 6.7.5 Εφαρμογή του μοντέλου ενδο-σωματιδιακής διάχυσης στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M στους: (α) 308 K, (β) 318 K, (γ) 328 K και (δ) 338 K.

Πίνακας 6.7.1 Παράμετροι των μοντέλων κινητικής (γραμμική προσαρμογή) για την προσρόφιση του ΗΑ σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με διάλυμα ΗCl 4 Μ.

<i>T</i> (K)	<i>C_o</i> (mg l ⁻¹)	Μοντέλο ψ-π-τ (Lagergren)				Μοντέλο ψ-δ-τ				Μοντέλο διάχυσης							
		<i>q_{exp}</i> (mg g ⁻¹)	<i>k₁</i> (min ⁻¹)	<i>q₁</i> (mg g ⁻¹)	<i>r</i> ²	<i>k₂</i> (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	<i>k₂</i> mean	<i>q₂</i> (mg g ⁻¹)	<i>r</i> ²	<i>K_{int1}</i>	<i>r₁</i> ²	<i>K_{int2}</i>	<i>r₂</i> ²				
308	10	0,3416	0,012	0,1581	0,785	0,442	0,3346	0,3419	0,998	0,072	0,97	0,003	0,945				
	20	0,5833	0,017	0,2101	0,752	0,3576		0,5906	0,999					0,103	0,99	0,004	0,704
	30	0,8333	0,0121	0,2475	0,6458	0,392		0,829	0,9995								
	40	1,0833	0,015	0,3402	0,728	0,2284		1,0869	0,999								
	50	1,25	0,014	0,3602	0,722	0,2902		1,2531	0,999					0,225	0,999	0,005	0,955
	100	2,3333	0,016	0,4417	0,644	0,2866		2,3364	0,999								
	150	3,25	0,017	0,497	0,639	0,2882		3,2573	1								
	200	4,1666	0,01	0,3516	0,404	0,3924		4,1493	0,999					0,188	0,901	0,006	0,793
318	10	0,3916	0,012	0,1535	0,721	0,6219	0,6005	0,3916	0,999	0,067	0,927	0,0031	0,9377				
	20	0,675	0,023	0,2244	0,918	0,5124		0,681	0,999					0,11	0,987	0,0039	0,8441
	50	1,5	0,015	0,2025	0,668	0,6212		1,5015	1								
	200	4,875	0,022	0,3082	0,727	0,6465		4,878	1					0,161	0,914	0,0049	0,8066
328	10	0,4583	0,015	0,1174	0,753	0,8281	0,7434	0,4599	0,999	0,0753	0,964	0,0024	0,8851				
	20	0,8166	0,012	0,1451	0,6321	0,7322		0,8136	0,9998					0,0709	0,9943	0,0038	0,8914
	50	1,8333	0,0182	0,2004	0,7367	0,7501		1,8351	1								
	200	5,6666	0,0145	0,2421	0,4957	0,6635		5,6625	1					0,0462	0,987	0,0055	0,9007
338	10	0,525	0,015	0,1296	0,833	0,7702	0,7603	0,5263	0,999	0,058	0,994	0,0042	0,9564				
	20	0,9583	0,015	0,1516	0,6971	0,7951		0,9584	1					0,092	0,9999	0,003	0,8613
	50	2,0833	0,0182	0,4844	0,7247	0,7412		2,085	1								
	200	6,8333	0,016	0,2436	0,540	0,735		6,8493	1					0,084	0,966	0,0043	0,9946

Μη γραμμική προσαρμογή

Στον Πίνακα 6.7.2 συνοψίζονται οι τιμές των παραμέτρων των μοντέλων κινητικής που προέκυψαν από τη μη γραμμική προσαρμογή. Παρατηρείται ότι και οι δύο εξισώσεις χαρακτηρίζονται από ικανοποιητικές τιμές r^2 και S.D. και οι υπολογιζόμενες τιμές των q_1 και q_2 βρίσκονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Σε κάθε περίπτωση, οι τιμές του r^2 που προκύπτουν από την εφαρμογή του μοντέλου ψ-δ-τ στα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του HA είναι υψηλότερες από αυτές που λαμβάνονται με τη χρήση του μοντέλου ψ-π-τ και οι τιμές του S.D. είναι πάντα χαμηλότερες για την εξίσωση ψ-δ-τ. Συνεπώς, οι δύο εξεταζόμενες εξισώσεις έχουν την ικανότητα να περιγράφουν την εξέλιξη της κινητικής του φαινομένου αλλά η εξίσωση ψ-δ-τ παρουσιάζει σχετικά καλύτερη προσαρμογή.

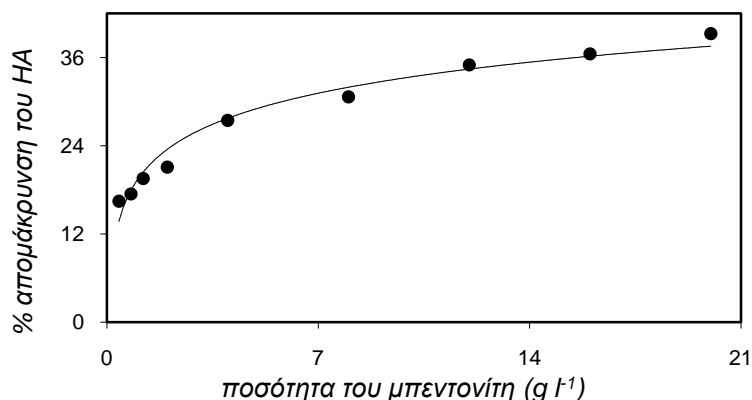
Πίνακας 6.7.2 Παράμετροι των μοντέλων ψ-π-τ και ψ-δ-τ (μη γραμμική προσαρμογή) για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M.

<i>T</i> (K)	<i>C</i> ₀ (mg l ⁻¹)	<i>q</i> _{e,exp} (mg g ⁻¹)	Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren)				Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης			
			<i>K</i> ₁ (min ⁻¹)	<i>q</i> ₁ (mg g ⁻¹)	<i>r</i> ²	S.D.	<i>k</i> ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	<i>q</i> ₂ (mg g ⁻¹)	<i>r</i> ²	S.D.
308	10	0,3416	0,0938	0,3227	0,988	0,096	0,3899	0,3447	0,99	0,054
	20	0,5833	0,1026	0,5684	0,986	0,109	0,2593	0,6016	0,995	0,036
	30	0,8333	0,1682	0,7992	0,987	0,078	0,326	0,8382	0,992	0,046
	40	1,0833	0,1509	1,0487	0,979	0,101	0,2283	1,0968	0,995	0,033
	50	1,25	0,1733	1,2107	0,975	0,101	0,2344	1,2624	0,992	0,045
	100	2,3333	0,2764	2,2692	0,976	0,072	0,2134	2,3533	0,996	0,025
	150	3,25	0,3534	3,1695	0,989	0,04	0,2029	3,2806	0,999	0,011
200	4,1666	0,8534	4,061	0,993	0,026	0,6644	4,1218	0,998	0,011	
318	10	0,3916	0,1294	0,3741	0,99	0,044	0,55	0,3929	0,996	0,030
	20	0,675	0,1405	0,6603	0,991	0,045	0,3554	0,6906	0,998	0,015
	50	1,5	0,3237	1,4672	0,995	0,024	0,5716	1,5015	0,999	0,008
	200	4,875	0,5371	4,8348	0,999	0,009	0,5368	4,8818	0,999	0,003
328	10	0,4583	0,1574	0,446	0,987	0,054	0,6254	0,4643	0,994	0,031
	20	0,8166	0,2925	0,7863	0,988	0,039	0,8597	0,8080	0,998	0,012
	50	1,8333	0,4301	1,8006	0,996	0,019	0,7863	1,8308	0,999	0,003
	200	5,6666	0,7648	5,6199	0,999	0,006	0,86	5,6609	0,999	0,004
338	10	0,525	0,2555	0,5023	0,986	0,041	0,89	0,5243	0,994	0,026
	20	0,9583	0,2978	0,9330	0,992	0,031	0,7651	0,9574	0,999	0,010
	50	2,0833	0,4681	2,0494	0,997	0,017	0,8367	2,079	0,999	0,004
	200	6,8333	0,7387	6,796	0,999	0,004	0,9	6,8296	0,999	0,001

6.7.2 Μελέτη ισορροπίας

6.7.2.1 Επίδραση της ποσότητας του μπεντονίτη

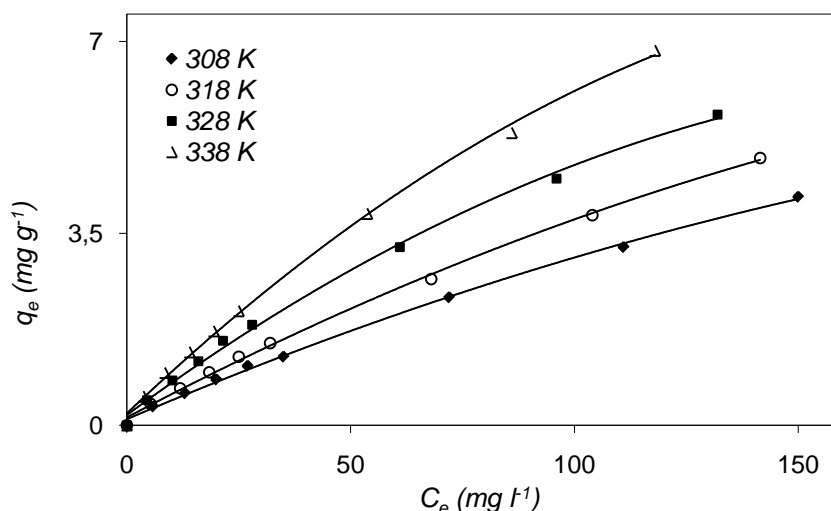
Η αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων του HA ήταν 20 mg l^{-1} , ενώ η προστιθέμενη ποσότητα του προσροφητικού μέσου κυμαινόταν από 0,4 έως 20 g l^{-1} . Τα πειραματικά αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 6.7.6. Παρατηρήθηκε ότι μια αύξηση στην ποσότητα του όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη από 0,4 σε 12 g l^{-1} , είχε σα συνέπεια την αύξηση της απομάκρυνσης της οργανικής ένωσης από 16,45% σε 35% και την ελάττωση της κατακρατούμενης ποσότητας του HA στον μπεντονίτη από 8,225 σε $0,5833 \text{ mg g}^{-1}$. Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του μπεντονίτη από 12 σε 20 g l^{-1} προκάλεσε μικρή μεταβολή της αποτελεσματικότητας της διεργασίας και συγκεκριμένα η αύξηση της επί τοις εκατό απομάκρυνσης του HA ήταν από 35% σε 39,25%. Έτσι, επιλέχθηκε η ποσότητα των 12 g l^{-1} για τα πειράματα προσρόφησης.



Σχήμα 6.7.6 Επίδραση της ποσότητας του ενεργοποιημένου με HCl 4 M μπεντονίτη στην απομάκρυνση του HA ($C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $T = 308 \text{ K}$, $t = 5 \text{ h}$).

6.7.2.2 Ισόθερμες προσρόφησης - Επίδραση της θερμοκρασίας

Οι ισόθερμες προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M προέκυψαν από πειράματα στους 308-338 K και για αρχική συγκέντρωση της οργανικής ένωσης από 10 έως 200 mg l^{-1} (Σχήμα 6.7.7).



Σχήμα 6.7.7 Ισόθερμες προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).

Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων του HA από 10 σε 200 mg l⁻¹ είχε σα συνέπεια την αύξηση της κατακρατούμενης ποσότητας του HA ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού στην ισορροπία, από 0,3416 σε 4,1666 mg g⁻¹ στους 308 K, από 0,3916 σε 4,875 mg g⁻¹ στους 318 K, από 0,4583 σε 5,6666 mg g⁻¹ στους 328 K και από 0,525 σε 6,8333 mg g⁻¹ στους 338 K. Σε κάθε θερμοκρασία, η ελάττωση της αρχικής συγκέντρωσης προκάλεσε αύξηση του επί τοις εκατό ποσοστού (%) της προσρόφησης του HA. Για παράδειγμα, στους 308 K η μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος των χουμικών από 200 σε 10 mg l⁻¹, είχε ως συνέπεια την αύξηση της απομάκρυνσης από 25 σε 41%. Είναι γεγονός ότι δεδομένη ποσότητα του προσροφητικού μέσου έχει τη δυνατότητα να προσροφήσει συγκεκριμένη ποσότητα ουσίας από το διάλυμα. Συνεπώς, όσο πιο συμπυκνωμένο είναι ένα διάλυμα, τόσο μικρότερος είναι ο όγκος του διαλύματος που μια συγκεκριμένη μάζα ενός προσροφητικού μέσου δύναται να προσροφήσει. Η επίτευξη μεγαλύτερης (%) απομάκρυνσης σε χαμηλές συγκεντρώσεις οφείλεται στο ότι ο αριθμός των θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του στερεού είναι σταθερός, ενώ ο αριθμός των μορίων της ουσίας στο διάλυμα είναι αυξημένος σε υψηλές συγκεντρώσεις και ελαττώνεται όσο μειώνεται η αρχική συγκέντρωση (Vinod and Anirudhan, 2002). Το HA θεωρείται πως αναπτύσσει μια πιο συμπυκνωμένη δομή στην επιφάνεια των ορυκτών όταν το φορτίο της προσρόφησης είναι μικρό, λόγω των ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων με την επιφάνεια του στερεού σαν αποτέλεσμα κοντινότερης επαφής (Wang and Xing, 2005).

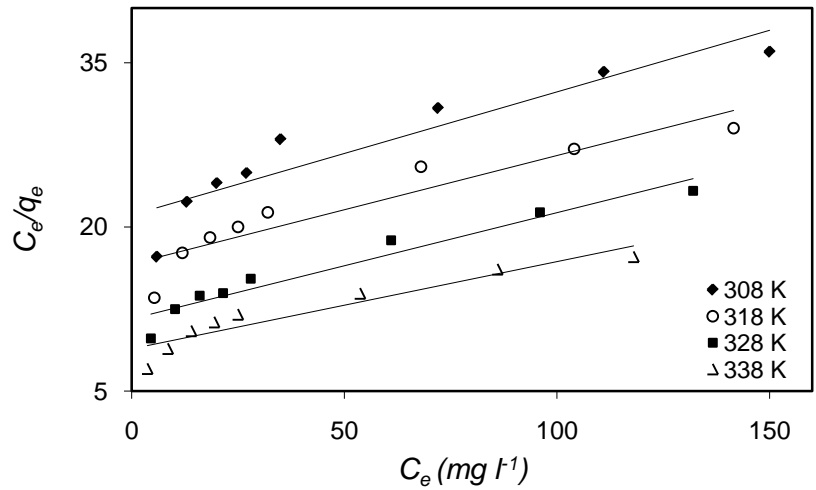
Η αύξηση της θερμοκρασίας είχε θετική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης. Αυτή η συμπεριφορά, συνήθως δεν παρατηρείται σε περιπτώσεις φυσικής ρόφησης οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο οφείλεται κυρίως σε χημιορρόφηση ενδόθερμου χαρακτήρα. Θεωρείται ότι στα συστήματα υγρών-στερεών η θερμοκρασία επηρεάζει διάφορους παράγοντες, όπως οι δυνάμεις μεταξύ ιόντων ή μορίων, η διαθεσιμότητα των θέσεων προσρόφησης και η σχετική σταθερότητα των προσροφημένων σωματιδίων στις θέσεις αυτές (Anirudhan et al., 2008).

6.7.2.3 Μοντέλα ισοθέρμων

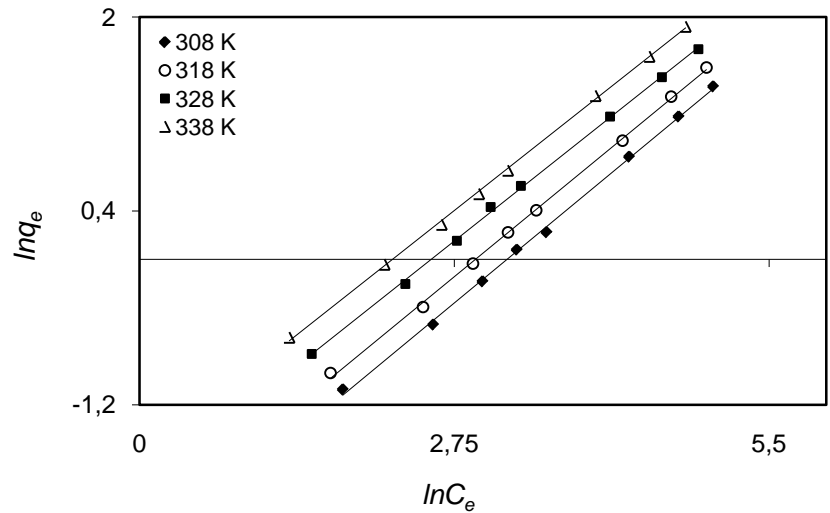
Γραμμική προσαρμογή

Η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων ισορροπίας έγινε με προσαρμογή στις γραμμικές εξισώσεις των μοντέλων Langmuir, Freundlich, και Temkin (Σχήματα 6.7.8-6.7.13). Οι τιμές των παραμέτρων συνοψίζονται στον Πίνακα 6.7.3.

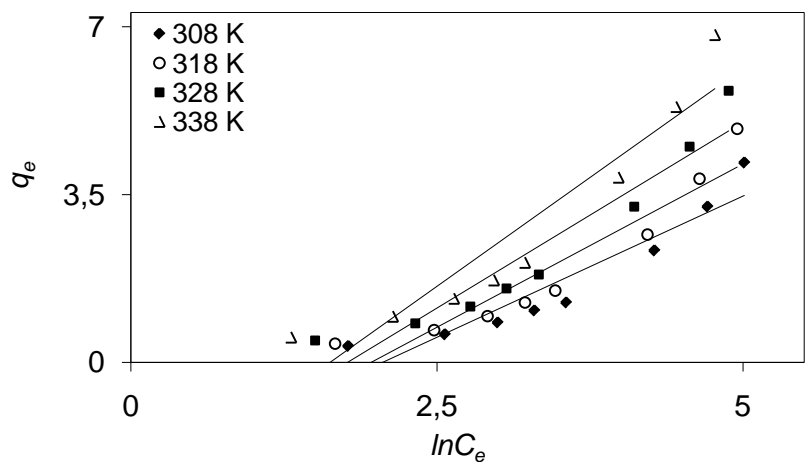
Συμπεραίνεται ότι η γραμμική μορφή της εξίσωσης Freundlich προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης, σε σύγκριση με τις εξισώσεις Langmuir και Temkin. Οι τιμές του R_L για το μοντέλο Langmuir, ήταν μεταξύ 0,949 και 0,458 στους 308 K, 0,944 και 0,458 στους 318 K, 0,923 και 0,375 στους 328 K και 0,918 και 0,359 στους 338 K (Σχήμα 6.7.14), δηλαδή $R_L < 1$, αποτελώντας ένδειξη για ευνοϊκή προσρόφηση. Οι τιμές του συντελεστή γραμμικότητας (n) της εξίσωσης Freundlich ήταν μικρότερες της μονάδας, κάτι που θεωρείται χαρακτηριστικό των περιπτώσεων προσρόφησης χουμικών ουσιών στην επιφάνεια αργιλοπυριτικών ορυκτών, όπως ο μοντμοριλλονίτης (Feng et al., 2005). Οι Thimsen και Keil, (1998) στη εργασία σχετικά με τις πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαλυμένης οργανικής ύλης (NOM) και ορυκτών, αναφέρουν τιμές για το k_F μεταξύ 0,07 και 0,43 για τη ρόφηση φυσικής οργανικής ύλης σε μοντμοριλλονίτη, κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης ($k_F = 0,081-0,192$, βλ. Πίνακα 6.7.3). Οι τιμές του k_F παρουσίασαν αυξητική τάση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το μοντέλο Freundlich υποθέτει την ύπαρξη συνεχώς μεταβαλλόμενης ενέργειας προσρόφησης, καθώς αρχικά καταλαμβάνονται οι θέσεις υψηλότερης ενέργειας και η επιφάνεια συνεχίζει να πληρούται έως την κατάληψη των θέσεων χαμηλότερης ενέργειας στο τέλος της προσροφητικής διεργασίας.



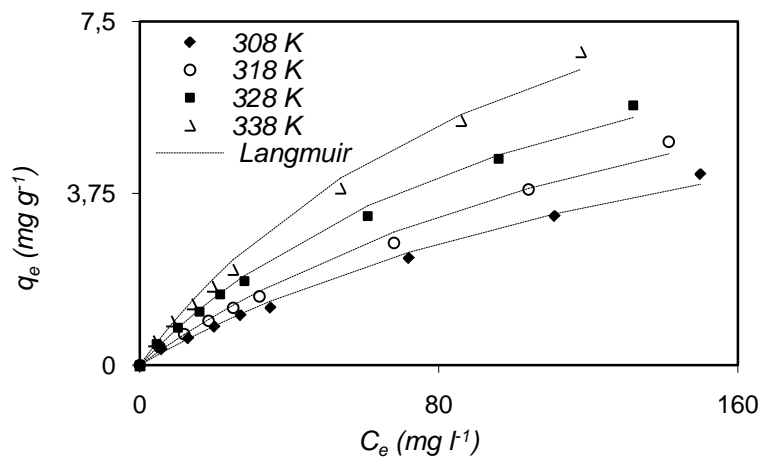
Σχήμα 6.7.8 Γραμμική μορφή των ισοθέμων προσρόφησης Langmuir του HA σε μπεντονίτη ($12 g l^{-1}$) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10-200 mg l^{-1}$, $t = 5 h$).



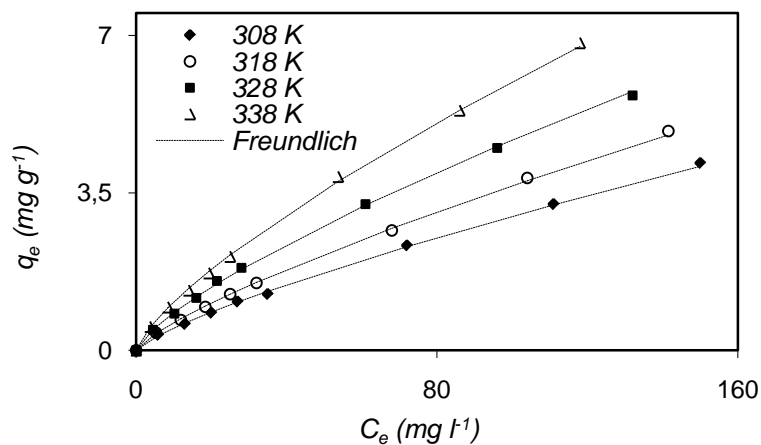
Σχήμα 6.7.9 Γραμμική μορφή των ισοθέμων προσρόφησης Freundlich του HA σε μπεντονίτη ($12 g l^{-1}$) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10-200 mg l^{-1}$, $t = 5 h$).



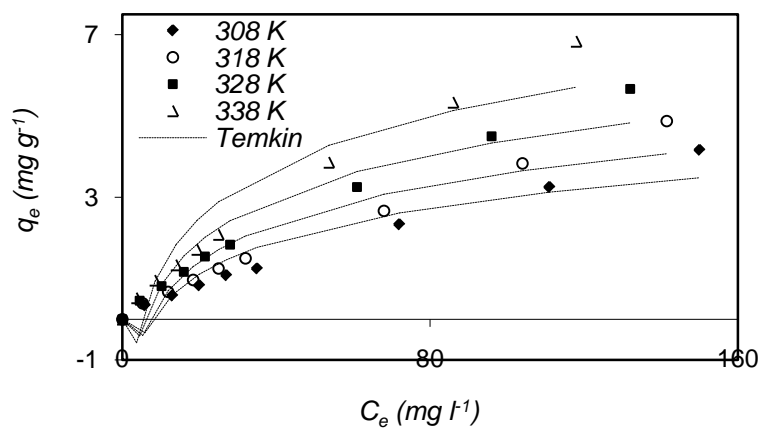
Σχήμα 6.7.10 Γραμμική μορφή των ισοθέμων προσρόφησης Temkin του HA σε μπεντονίτη ($12 g l^{-1}$) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10-200 mg l^{-1}$, $t = 5 h$).



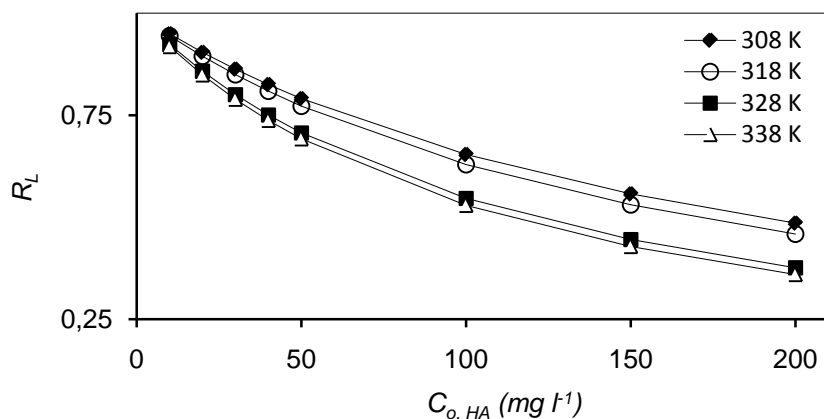
Σχήμα 6.7.11 Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Langmuir στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



Σχήμα 6.7.12 Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Freundlich στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



Σχήμα 6.7.13 Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Temkin στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



Σχήμα 6.7.14 Διακύμανση του R_L για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$).

Πίνακας 6.7.3 Παράμετροι των μοντέλων ισοθέμων (γραμμική προσαρμογή) για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).

T (K)	Langmuir				Freundlich				Temkin			
	q_m (mg g^{-1})	k_L (l mg^{-1})	r^2	S.D.	n	k_F	r^2	S.D.	b	k_T	r^2	S.D.
308	8,888	0,0053	0,866	0,09	0,781	0,081	0,998	0,03	2,172	0,128	0,887	0,78
318	10,090	0,0059	0,875	0,09	0,775	0,1027	0,999	0,02	1,942	0,14	0,885	0,8
328	10,309	0,0083	0,938	0,08	0,749	0,148	0,999	0,02	1,758	0,17	0,904	0,75
338	12,547	0,0089	0,894	0,11	0,74	0,192	0,999	0,02	1,547	0,196	0,886	0,83

Μη γραμμική προσαρμογή

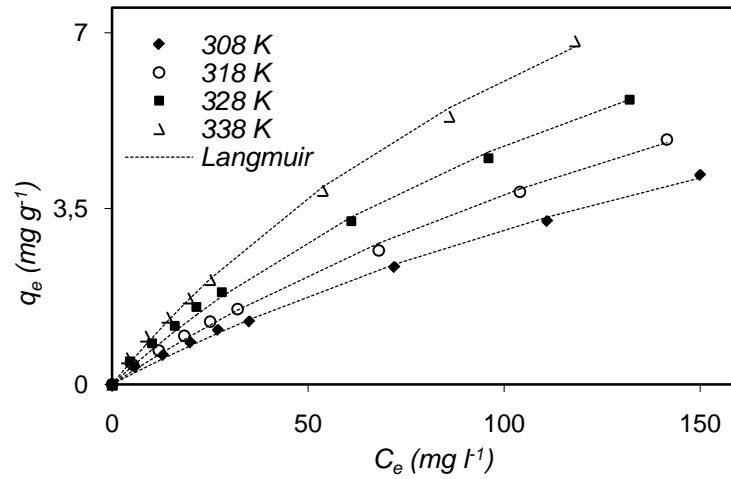
Η μη γραμμική προσαρμογή πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των μοντέλων προσρόφησης Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson και Toth.

Στον Πίνακα 6.7.4 συνοψίζονται οι τιμές των παραμέτρων των μοντέλων, οι συντελεστές προσαρμογής r^2 των καμπυλών καθώς και οι τιμές του πρότυπου συντελεστή απόκλισης S.D. που προκύπτουν από τη μη γραμμική προσαρμογή, σε κάθε θερμοκρασία. Στα Σχήματα 6.7.15-6.7.19 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της μη γραμμικής προσαρμογής των μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα. Τα Σχήματα 6.7.20-6.7.23 αποτελούν τα σχετικά διαγράμματα διασποράς ($q_{t,exper}$ vs. $q_{t,calc}$) των μοντέλων, σε θερμοκρασίες 308-338 K.

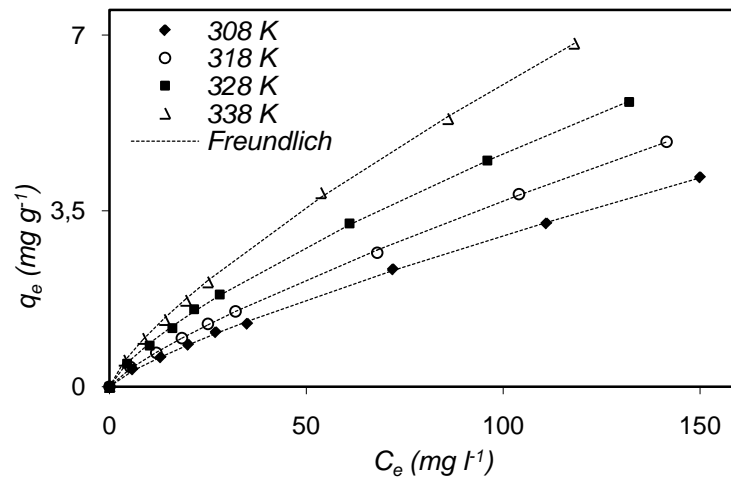
Το σύνολο των εξισώσεων εκτός από την εξίσωση του μοντέλου Temkin, χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλές τιμές για το r^2 και χαμηλές τιμές για το S.D. Συνεπώς, οι εξισώσεις Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson και Toth είναι ικανές να περιγράψουν σε ικανοποιητικό βαθμό τις ισόθεμες προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M, συμπέρασμα που επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη των διαγραμμάτων διασποράς. Ειδικότερα τα μοντέλα Freundlich και Redlich-Peterson δείχνουν να προσαρμόζονται επαρκέστερα στα πειραματικά δεδομένα της διεργασίας.

Πίνακας 6.7.4 Παράμετροι των μοντέλων ισοθέρμων (μη γραμμική προσαρμογή) για την προσρόφηση του ΗΑ σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με ΗCl 4 M ($C_{o,HA} = 10-200$ mg l⁻¹, t= 5 h).

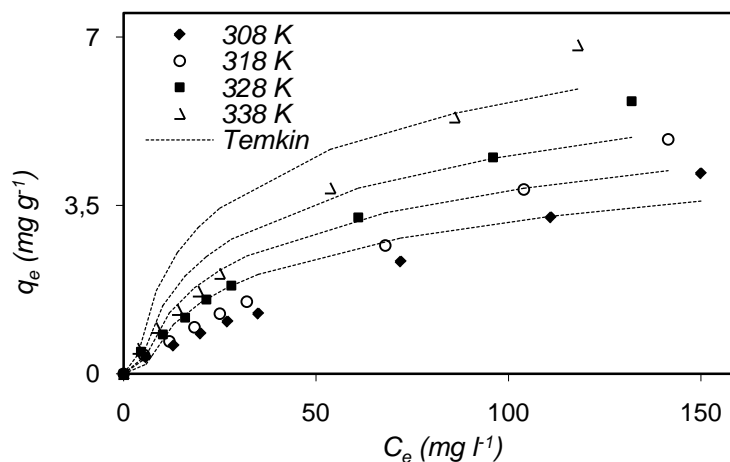
Ισόθερμος		T (K)			
		308	318	328	338
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	12,2821	14,1123	14,3	16,4432
	k_L (l mg ⁻¹)	0,0033	0,0036	0,0049	0,0058
	r^2	0,9972	0,9968	0,9961	0,9968
	<i>S.D.</i>	0,1297	0,1353	0,1447	0,1485
Freundlich	n	0,7995	0,7941	0,7351	0,7556
	k_F	0,0756	0,0953	0,1569	0,1857
	r^2	0,9996	0,9997	0,9997	0,9996
	<i>S.D.</i>	0,0368	0,0336	0,0312	0,0257
Temkin	b (kJ mol ⁻¹)	2,444	2,2135	1,9965	1,7632
	k_T	0,2051	0,2425	0,2768	0,3473
	r^2	0,8088	0,7912	0,8289	0,7927
	<i>S.D.</i>	0,5695	0,6029	0,5179	0,6064
Redlich-Peterson	$K_{1(R-P)}$	1,388	1,7052	2,7347	3,0191
	$K_{2(R-P)}$	17,5339	17,0748	16,6839	15,4814
	P	0,2053	0,211	0,2705	0,2505
	r^2	0,9996	0,9997	0,9997	0,9996
	<i>S.D.</i>	0,0376	0,0346	0,03	0,0271
Toth	q_T	12,1026	12,1162	13,6471	14,4548
	k_T	0,006	0,005	0,0057	0,008
	m_T	0,6397	0,9107	0,9315	0,9072
	r^2	0,9733	0,9937	0,9974	0,9929
	<i>S.D.</i>	0,1722	0,0938	0,1106	0,1064



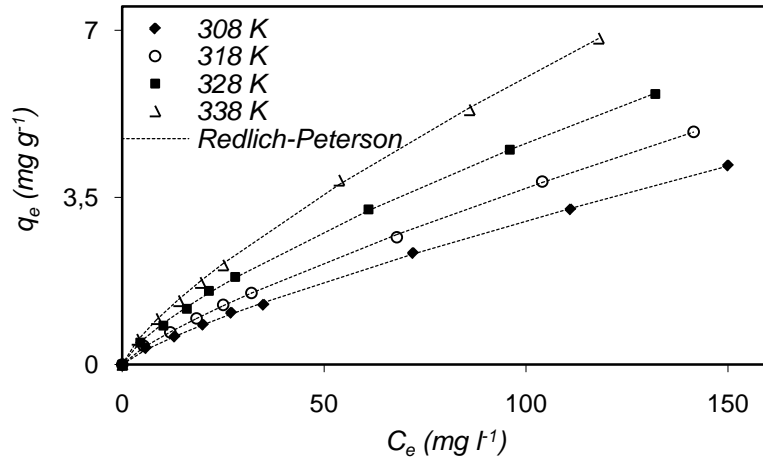
Σχήμα 6.7.15 Μη γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Langmuir στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



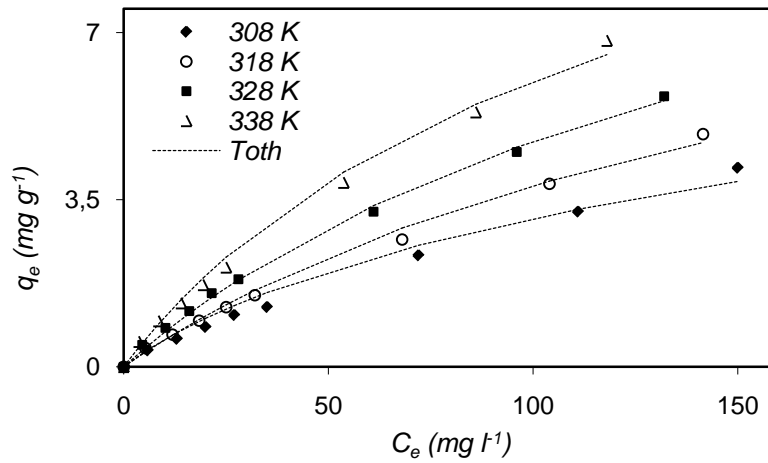
Σχήμα 6.7.16 Μη γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Freundlich στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



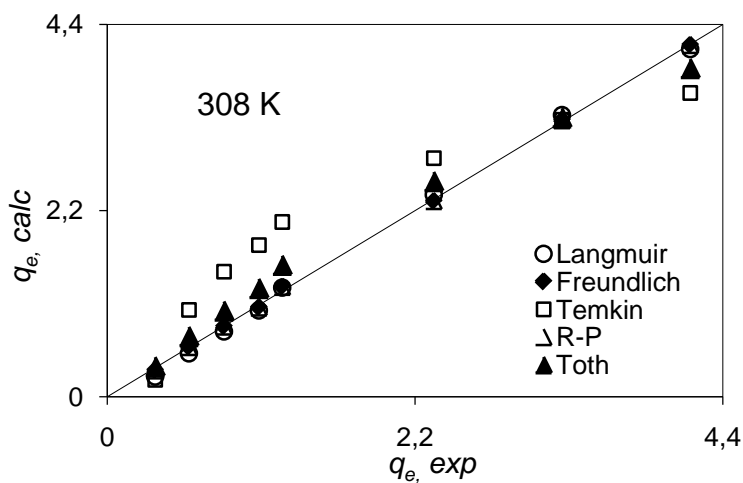
Σχήμα 6.7.17 Μη γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Temkin στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$, $t = 5 \text{ h}$).



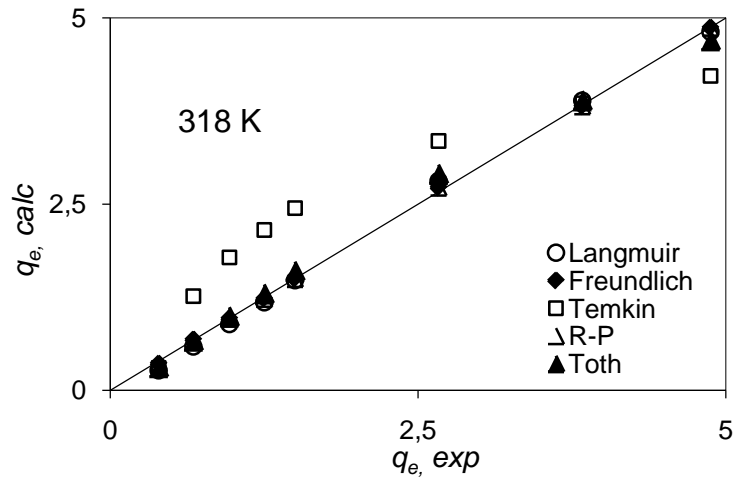
Σχήμα 6.7.18 Μη γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Redlich-Peterson στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10-200$ mg l⁻¹, $t = 5$ h).



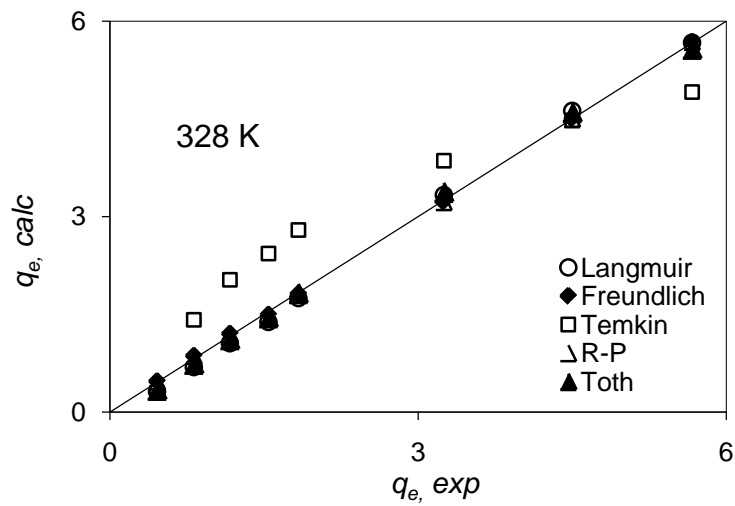
Σχήμα 6.7.19 Μη γραμμική προσαρμογή του μοντέλου Toth στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10-200$ mg l⁻¹, $t = 5$ h).



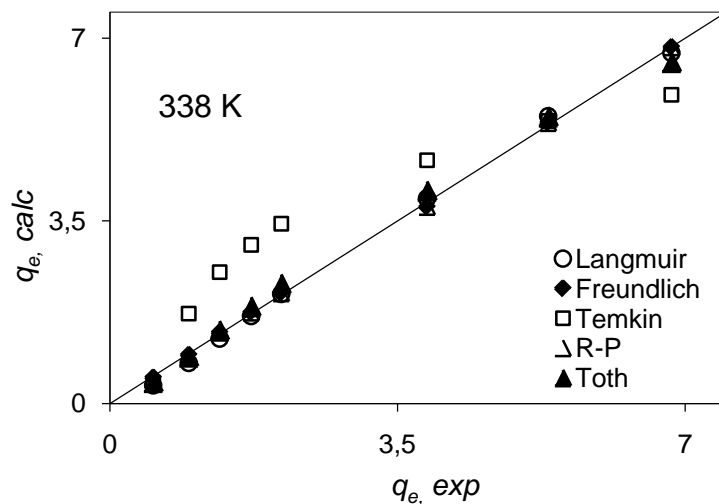
Σχήμα 6.7.20 Διάγραμμα διασποράς της μη γραμμικής προσαρμογής των μοντέλων ισορροπίας για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με HCl 4 M, σε θερμοκρασία 308 K.



Σχήμα 6.7.21 Διάγραμμα διασποράς της μη γραμμικής προσαρμογής των μοντέλων ισορροπίας για την προσρόφιση του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με HCl 4 M, σε θερμοκρασία 318 K.



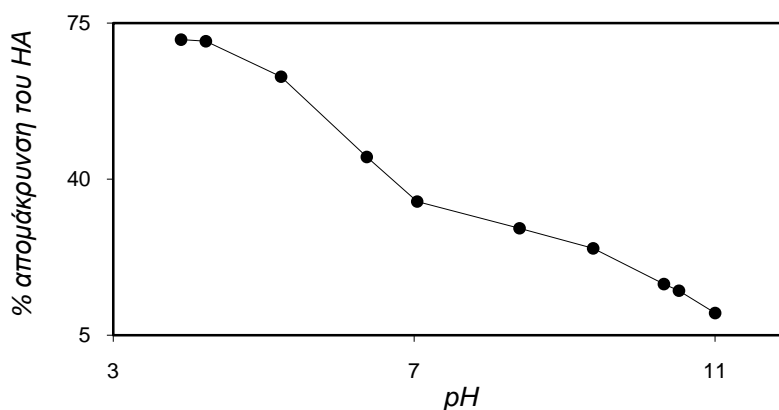
Σχήμα 6.7.22 Διάγραμμα διασποράς της μη γραμμικής προσαρμογής των μοντέλων ισορροπίας για την προσρόφιση του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με HCl 4 M, σε θερμοκρασία 328 K.



Σχήμα 6.7.23 Διάγραμμα διασποράς της μη γραμμικής προσαρμογής των μοντέλων ισορροπίας για την προσρόφιση του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με HCl 4 M, σε θερμοκρασία 338 K.

6.7.2.4 Επίδραση του pH

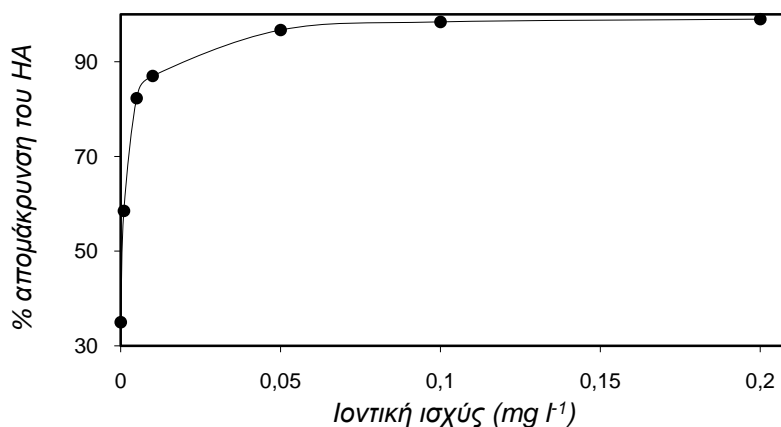
Η επίδραση του pH στην προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M μελετήθηκε μεταβάλλοντας την αρχική τιμή του pH των διαλυμάτων της οργανικής ένωσης μεταξύ των τιμών 3,90 και 11,00, σε θερμοκρασία 308 K. Τα πειραματικά αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 6.7.24. Διαπιστώθηκε ότι η απομάκρυνση του HA από υδατικά διαλύματα με τη χρήση μπεντονίτη, ο οποίος έχει υποστεί επεξεργασία με HCl, αυξάνεται σημαντικά ελαττώνοντας την αρχική τιμή του pH. Η μέγιστη απομάκρυνση επετεύχθη όταν το αρχικό pH ρυθμίστηκε στην τιμή 3,90. Συγκεκριμένα, για αρχική συγκέντρωση του HA 20 mg l^{-1} , ελαττώνοντας το pH του διαλύματος από 11,00 σε 3,90, η απομάκρυνση αυξήθηκε από 10% σε 71,3%. Η ερμηνεία για την επίδραση του pH στην προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M είναι παρόμοια με αυτή που παρατίθεται στην παραγρ. 6.2.2.4.



Σχήμα 6.7.24 Επίδραση της αρχικής τιμής του pH στην προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M ($C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $T = 308 \text{ K}$, $t = 5 \text{ h}$).

6.7.2.5 Επίδραση της ιοντικής ισχύος

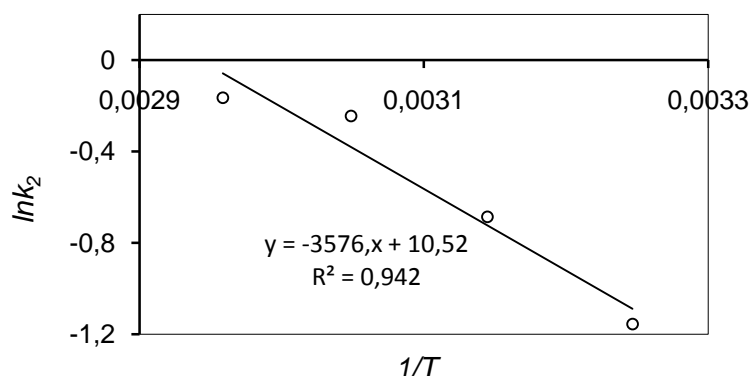
Κατά τη μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα HA αρχικής συγκέντρωσης 20 mg l^{-1} , σε θερμοκρασία 308 K. Η ιοντική ισχύς των διαλυμάτων ρυθμίστηκε με τη χρήση NaCl. Τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 6.7.25. Η αύξηση της ιοντικής ισχύος από 0 σε 0,2 M προκαλεί αύξηση του επί τοις εκατό ποσοστού απομάκρυνσης του HA από 35% σε 99%. Η αιτία για τη θετική επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M είναι παρόμοιες με αυτές που αναλύονται στην παραγρ. 6.2.2.5.



Σχήμα 6.7.25 Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l^{-1}) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M ($C_{o,HA} = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $T = 308 \text{ K}$, $t = 5 \text{ h}$, αρχικό pH 7,1).

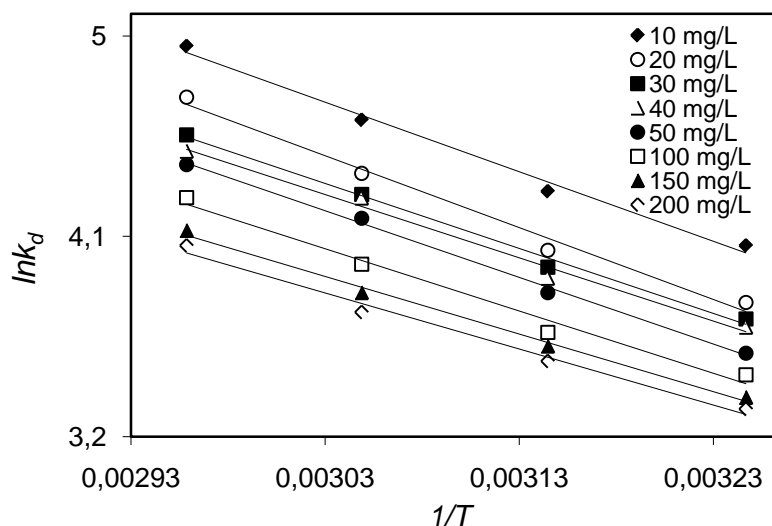
6.7.3 Θερμοδυναμική μελέτη

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση μελετήθηκε σε εύρος τιμών της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων του HA 10-200 mg g⁻¹ και σε θερμοκρασίες 308-338 K. Η ενέργεια ενεργοποίησης Arrhenius E_a της ρόφησης υπολογίστηκε με τη χρήση της Εξ. (6.2.6) (παραγρ. 6.2.3). Από το διάγραμμα $\ln k_2$ ως προς $1/T$ που αφορά στην προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M (Σχήμα 6.7.26) προέκυψε ευθεία με συντελεστή συσχέτισης $r^2 = 0,942$, από την οποία υπολογίστηκε η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης 29,73 kJ mol⁻¹.



Σχήμα 6.7.26 Διάγραμμα Arrhenius για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10-200$ mg l⁻¹, T= 308-338 K, t= 5 h).

Κατασκευάστηκε το διάγραμμα Van't Hoff (Σχήμα 6.7.27) και υπολογίστηκαν οι τιμές της ενθαλπίας ΔH^o , εντροπίας ΔS^o και ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG^o της ρόφησης. Οι τιμές των θερμοδυναμικών μεγεθών παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.7.5.



Σχήμα 6.7.27 Διάγραμμα Van't Hoff για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M ($C_{o,HA} = 10-200$ mg l⁻¹, T= 308-338 K, t= 5 h).

Οι θετικές τιμές της πρότυπης ενθαλπίας ρόφησης ΔH^o και οι αρνητικές τιμές της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG^o) δεικνύουν τον ενδόθερμο και αυθόρμητο χαρακτήρα της διεργασίας. Η αύξηση του ΔG^o κατά απόλυτη τιμή με την αύξηση της θερμοκρασίας επιβεβαιώνει ότι η διεργασία εννοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η

προσρόφηση του HA στον HCl-ενεργοποιημένο μπεντονίτη ελέγχεται από τις μεταβολές της εντροπίας προσρόφησης.

Οι διεργασίες φυσικής ρόφησης συνήθως χαρακτηρίζονται από ενέργεια ενεργοποίησης της τάξης των 5–40 kJ mol⁻¹, ενώ υψηλότερες τιμές ενέργειας (40–800 kJ mol⁻¹) υποδεικνύουν χημειορρόφηση (Özcan et al., 2004). Γενικά, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για φυσική ρόφηση βρίσκεται μεταξύ -20 και 0 kJ mol⁻¹, ενώ στην περίπτωση χημειορρόφησης κυμαίνεται μεταξύ -80 και -400 kJ mol⁻¹ (Özcan et al., 2005). Οι χαμηλές τιμές της E_a και της ΔG^o (Πίνακας 6.7.5), οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M, αποτελεί μια διεργασία χημικού τύπου η οποία περιλαμβάνει και ροφητικές δράσεις φυσικού χαρακτήρα (Bulut et al., 2008b; Seki and Yurdakoc, 2006).

Πίνακας 6.7.5 Οι τιμές των θερμοδυναμικών μεγεθών για την προσρόφηση του HA σε μπεντονίτη (12 g l⁻¹) ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M ($t = 5$ h).

$C_{o,HA}$ (mg l ⁻¹)	ΔH^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS^o (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)			
			308 K	318 K	328 K	338 K
10	25,984	0,1178	-10,298	-11,476	-12,654	-13,832
20	26,831	0,1183	-9,605	-10,788	-11,971	-13,154
30	24,268	0,1095	-9,458	-10,553	-11,648	-12,743
40	23,647	0,1073	-9,401	-10,474	-11,547	-12,62
50	24,894	0,1104	-9,109	-10,213	-11,317	-12,421
100	23,254	0,104	-8,778	-9,818	-10,858	-11,898
150	21,529	0,0978	-8,593	-9,571	-10,549	-11,527
200	20,923	0,0953	-8,429	-9,382	-10,335	-11,288

6.7.4 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl είναι παρεμφερή με εκείνα που αναφέρονται στο Κεφ. 6.2.

Ενεργοποίηση με HCl

- Η ενεργοποίηση με HCl βελτιώνει αισθητά την ικανότητα του μπεντονίτη να προσροφά το HA από υδατικά διαλύματα. Ο μπεντονίτης, ο οποίος ενεργοποιήθηκε με διάλυμα HCl 4 M αποδεικνύεται πιο αποτελεσματικός, με την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα και επιλέγεται για περαιτέρω μελέτη.
- Η απομάκρυνση του HA με τη χρήση μπεντονίτη επεξεργασμένου με HCl είναι λιγότερο αποτελεσματική από την αντίστοιχη απομάκρυνση με τη χρήση μπεντονίτη επεξεργασμένου με H₂SO₄.

Χαρακτηρισμός του μπεντονίτη

- Η μέθοδος προσρόφησης του N₂ (μέθοδος BET) αποκάλυψε ότι η ενεργοποίηση με HCl έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του μπεντονίτη.
- Παρατηρήθηκαν μεταβολές των χαρακτηριστικών κορυφών στα φάσματα FTIR του ακατέργαστου και του τροποποιημένου μπεντονίτη, που αποκαλύπτουν τις μοριακές μεταβολές, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο μοντμοριλλονίτη κατά την ενεργοποίηση με HCl.

- Η μορφολογία της επιφάνειας του μπεντονίτη παρουσιάζει πιο ομοιογενή χαρακτηριστικά μετά την ενεργοποίηση με HCl, όπως φανερώνουν οι εικόνες SEM.

Κινητική της προσρόφησης

- Ο ρυθμός απομάκρυνσης της οργανικής ένωσης είναι ταχύς για τα πρώτα 15 min και η ισορροπία αποκαθίσταται εντός 5 h, ανεξαρτήτως της αρχικής συγκέντρωσης.
- Ο ρυθμός της διεργασίας είναι ταχύτερος σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Η γραμμική προσαρμογή των μοντέλων κινητικής στα πειραματικά δεδομένα δείχνει ότι η εξίσωση ψ-δ-τ προσομοιώνει σε πιο ικανοποιητικό βαθμό την κινητική του προσροφητικού συστήματος από το μοντέλο ψ-π-τ. Η ενδο-σωματιδιακή διάχυση εμπλέκεται στην προσροφητική διεργασία αλλά δεν έχει τον κυρίαρχο ρόλο στον έλεγχο του ρυθμού της ρόφησης.
- Από το μη γραμμικό συσχετισμό των μοντέλων κινητικής εξάγεται το συμπέρασμα ότι και οι δύο εξεταζόμενες εξισώσεις (ψ-π-τ και ψ-δ-τ) έχουν την ικανότητα να περιγράψουν την εξέλιξη της κινητικής του φαινομένου αλλά η εξίσωση ψ-δ-τ παρουσιάζει σχετικά καλύτερη προσαρμογή.

Ισορροπία και παράγοντες που την επηρεάζουν

- Σε κάθε θερμοκρασία παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης με τη συγκέντρωση.
- Η γραμμική μορφή του μοντέλου ισοθέρμων Freundlich ($r^2=0,998-0,999/S.D.=0,023-0,031$) παρουσιάζει επαρκέστερη προσαρμοστικότητα στα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης, σε σύγκριση με τις εξισώσεις Langmuir ($r^2=0,866-0,9385/S.D.=0,083-0,111$) και Temkin ($r^2=0,885-0,904/S.D.=0,751-0,839$).
- Τα αποτελέσματα του μη γραμμικού συσχετισμού των μοντέλων ισοθέρμων στα δεδομένα ισορροπίας, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι εξισώσεις Langmuir ($r^2=0,9961-0,9972/S.D.=0,1297-0,1485$), Freundlich ($r^2=0,9996-0,9997/S.D.=0,0257-0,0368$), Redlich-Peterson ($r^2=0,9996-0,9997/S.D.=0,0271-0,0376$) και Toth ($r^2=0,9733-0,9974/S.D.=0,0938-0,1722$) είναι ικανές να περιγράψουν σε ικανοποιητικό βαθμό τις ισόθερες προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με διάλυμα HCl 4 M, με τα μοντέλα Freundlich και Redlich-Peterson να προσαρμόζονται επαρκέστερα στα πειραματικά δεδομένα της διεργασίας.
- Η ελάττωση της αρχικής τιμής του pH του διαλύματος προκαλεί σημαντική αύξηση της απομάκρυνσης του HA. Η μεταβολή του pH του διαλύματος από 11,00 σε 3,90 έχει σα συνέπεια την αύξηση της απομάκρυνσης από 10% σε 71,3%.
- Η αύξηση της ιοντικής ισχύος από 0 σε 0,2 M έχει ως επακόλουθο την αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του HA από 35% σε 99%.

Θερμοδυναμική μελέτη

- Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει θετική επίδραση στην προσρόφηση.
- Από τις τιμές των θερμοδυναμικών μεγεθών προκύπτει ο ενδόθερμος και αυθόρμητος χαρακτήρα της προσρόφησης και επιβεβαιώνεται ότι η διεργασία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Είδος προσρόφησης

- Η αύξηση της προσρόφησης με τη θερμοκρασία και το γεγονός ότι η κινητική περιγράφεται από το μοντέλο ψ-δ-τ συνηγορούν στην εκτίμηση ότι πρόκειται για χημική ρόφηση.
- Οι χαμηλές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) και του ΔG^o , που προέκυψαν από τη θερμοδυναμική μελέτη, υποδηλώνουν την παρουσία και φυσικής ρόφησης.
- Ο μηχανισμός της προσρόφησης του HA σε μπεντονίτη ενεργοποιημένο με HCl περιλαμβάνει ροφητικές δράσεις φυσικού και χημικού τύπου.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα βασικά συμπεράσματα της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής συνοψίζονται ως ακολούθως:

Εξέταση της επίδρασης της προκατεργασίας με ανόργανα οξέα στα τεχνικά χαρακτηριστικά και την προσροφητική ικανότητα του μπεντονίτη:

- Η ενεργοποίηση με ανόργανα οξέα (H_2SO_4 , HCl) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση (υπερτριπλασιασμό) της ειδικής επιφάνειας του μπεντονίτη. Η όξινη ενεργοποίηση προκαλεί την ελάττωση της δυνατότητα ενυδάτωσης του μπεντονίτη και διαφοροποιεί τη μορφολογία της επιφάνειας, προσδίδοντας πιο ομοιογενή χαρακτηριστικά.
- Η όξινη ενεργοποίηση βελτιώνει αισθητά την ικανότητα του μπεντονίτη να προσροφά τα μόρια του HA από υδατικά διαλύματα, σε σχέση με τον ακατέργαστο μπεντονίτη, ο οποίος αποδεικνύεται αναποτελεσματικός στην απομάκρυνση των μορίων της οργανικής ένωσης.
- Η απομάκρυνση του HA με τη χρήση μπεντονίτη επεξεργασμένου με H_2SO_4 είναι αποδοτικότερη από την αντίστοιχη απομάκρυνση με τη χρήση μπεντονίτη επεξεργασμένου με HCl .

Μελέτη της προσρόφησης μεμονωμένων οργανικών μορίων (HA ή χρώματα) σε ενεργοποιημένο ελληνικό μπεντονίτη και των παραγόντων που την επηρεάζουν:

- Ο ενεργοποιημένος με H_2SO_4 μπεντονίτης αποδεικνύεται αποτελεσματικός στο να προσροφά το κατιοντικό χρώμα MB και το ανιοντικό MO από υδατικά διαλύματα.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας, η μείωση του pH και η αύξηση της ιοντικής ισχύος προκαλούν την αύξηση της προσρόφησης του HA σε όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη.
- Τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής μελέτης αποκαλύπτουν τον ενδόθερμο και αυθόρμητο χαρακτήρα της προσρόφησης του HA και επιβεβαιώνουν την παρατήρηση ότι η διεργασία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Με βάση τα κινητικά χαρακτηριστικά και τα θερμοδυναμικά μεγέθη, η προσρόφηση μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια διεργασία χημικού τύπου η οποία περιλαμβάνει και ροφητικές δράσεις φυσικού χαρακτήρα.

Μελέτη της ταυτόχρονης προσρόφησης MO και HA σε ενεργοποιημένο ελληνικό μπεντονίτη:

- Η προσρόφηση του MO από δυαδικά διαλύματα είναι ελαττωμένη σε σύγκριση με τη προσρόφηση από απλά διαλύματα, ενώ η απομάκρυνση του HA παρουσιάζεται ενισχυμένη, παρουσία του ανιοντικού χρώματος στο διάλυμα.
- Ο ρυθμός του αρχικού σταδίου της διεργασίας της ταυτόχρονης προσρόφησης των MO και HA στον όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη είναι πιο αργός σε σχέση με το αρχικό στάδιο της προσρόφησης των μεμονωμένων μορίων και για τις δύο οργανικές ενώσεις.
- Επειδή τα συνήθως χρησιμοποιούμενα μοντέλα ισοθέμων πολύ-συστατικής ρόφησης παρουσιάζουν αδυναμία να εκφράσουν τη συμπεριφορά του συστήματος, προτείνεται το μοντέλο που εκφράζεται από τις εξισώσεις:

$$q_{e,MO} = \frac{q_{m,1} k_{L,1} C_{e,1}}{1 + k_{L,1} C_{e,1} + b_2 C_{e,2}}$$

$$q_{e,HA} = \frac{q_{m,2} k_{L,2} C_{e,2}}{1 + k_{L,2} C_{e,2} - b_1 C_{e,1}}$$

το οποίο προσαρμόζεται σε ικανοποιητικό βαθμό στα πειραματικά δεδομένα της ταυτόχρονης προσρόφησης στον όξινα ενεργοποιημένο μπεντονίτη.

- Το HA και το ανιοντικό χρώμα επιδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά με τη μεταβολή του αρχικού pH κατά την ταυτόχρονη προσρόφησης τους από υδατικά διαλύματα. Η απομάκρυνση των δύο οργανικών ρύπων με τη χρήση όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη αυξάνεται με ελάττωση του αρχικού pH.
- Η αύξηση της ιοντικής ισχύος ενισχύει σε μικρό βαθμό την προσρόφηση του χρώματος και ταυτόχρονα προκαλεί σημαντική ελάττωση της κατακράτησης των χουμικών μορίων στον μπεντονίτη.

Βιβλιογραφικές αναφορές

- Al-Asheh, S., Banat, F., Abu-Aitah, L., Adsorption of phenol using different types of activated Bentonites, *Separation and Purification Technology*, 33 (2003) 1-10.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.A., Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons, *Separation Science and Technology*, 36 (1) (2001) 91-102.
- 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.
- Anirudhan, T.S. and Ramachandran, M. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters, *Applied Clay Science* 35 (2007) 276-281.
- Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S., Adsorption characteristics of humic acid-immobilized amine modified polyacrylamide/bentonite composite for cationic dyes in aqueous solutions, *Journal of Environmental Sciences*, 21 (2009) 884-891.
- Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S., Radhakrishnan, P.G., Synthesis and characterization of humic acid immobilized-polymer/bentonite composites and their ability to adsorb basic dyes from aqueous solutions, *Applied Clay Science*, 43 (2009) 336-342.
- Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S., Rijith, S. Amine-modified polyacrylamide-bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 326 (2008)147-156.
- Arnarson, T.S., Keil, R.G., Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite, *Marine Chemistry*, 71 (2000) 309-320.
- Arvanitoyannis, I., Eleftheriadis I., Tsatsaroni, E., Influence of pH on adsorption of dye-containing effluents with different bentonites, *Chemosphere*, 18 (1989) 1707-1711.
- Atun, G., Tunçay, M., Hisarli, G., Talman, R.Y., Hoşgörmez, H., Adsorption equilibria between dye and surfactant in single and binary systems onto geological materials, *Applied Clay Science*, 45 (2009) 254.
- Baalousha, M., Motelica-Heino, M., Coustumer, P.L., Conformation and size of humic substances, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272 (2006) 48-55.
- Bae, J.-H., Song, D.-I., Jeon, Y.-W., Adsorption of Anionic Dye and Surfactant from Water onto Organomontmorillonite, *Separation Science and Technology* 35(3) (2000) 353-365.
- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Anbar, S., Al-Refaie, S., Microwave- and acid- treated bentonite as adsorbents of methylene blue from a simulated dye wastewater, *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 66 (2007) 53-58.
- Barnard, A.J. Jr., Broad, W.C., and Flaschka, H., The ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) titration: Nature and methods of end-point detection (I): *Chemist Analyst*, 45 (1956) 86-93, 111-112.
- Barnard, A.J. Jr., Broad, W.C. and Flaschka, H., The ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) titration: Nature and methods of end-point detection (II): *Chemist Analyst*, 46 (1957) 18-28.-28.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., Adsorption of acid dye onto organobentonite, *Journal of Hazardous Materials*, B128 (2006) 138-144.
- Bayrak, Y., Yesiloglu, Y., Gecgel, U., Adsorption behavior of Cr(VI) on activated hazelnut shell ash and activated bentonite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 91 (2006) 107-110.
- Bellingham, B. K., Method for Irrigation Scheduling Based on Soil Moisture Data Acquisition, United States Committee on Irrigation and Drainage, (2009) Irrigation District Conference
- Bellot, J. C., Condoret, J. S., Modeling of liquid chromatography equilibria, *Process Biochemistry*, 28 (1993) 365.
- Benguella, B., Yacouta-Nour, A., Adsorption of Bezanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite, *Desalination*, 235 (2009) 276-292.
- Bergaya F., Vayer M., CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science*, 12 (1997) 275-80.
- Besq, A., Monnet, P., Pantet, A., Flow situations of drilling muds: effects of thixotropic propriety, *Proceedings of the 6th Triennial International Symposium on Flow Control, Measurement and Flow Visualization*, Sherbrooke (Qc), Canada, (2001), 13-17.
- Bhattacharyya, K.G., Sen Gupta, S., Influence of Acid Activation of Kaolinite and Montmorillonite on Adsorptive Removal of Cd(II) from Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 3734-3742.
- Bilgiç, C., Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281 (2005) 33-38.
- Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Ruiz-Núñez, L.F., Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters, *Process Biochemistry*, 40 (2005) 2649-2654.
- Bojemueller, E., Nennemann, A., Lagaly, G., Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites, *Applied Clay Science* 18 (2001) 277-284.
- Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., Derriche, Z., Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays, *Journal of Hazardous Materials*, B119 (2005) 117-124.
- Bouberka, Z., Khenifi, A., Ait Mahamed, H., Haddou, B., Belkaid, N., Bettahar, N., Derriche, Z., Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 378-385.
- Bouberka, Z., Khenifi, A., Benderdouche, N., Derriche, Z., Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, B133 (2006) 154-161.

- Bouberka, 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.
- Bourg, I.C., Sposito, G., Connecting the molecular scale to the continuum scale for diffusion processes in smectite-rich porous media, *Environmental Science and Technology*, 44 (2010) 2085-2091.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 60 (1938) 308.
- Bujdák, J., Komadel, P., Interaction of Methylene Blue with Reduced Charge Montmorillonite, *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 9065-9068.
- Bukka K., Miller, J.D., FTIR study of deuterated montmorillonites: Structural features relevant to pillared clay stability, *Clays and Clay Minerals*, 40(1) (1992) 92-102.
- Bulut, E., Özacar, M., Şengil, İ.A., Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008a) 613–622.
- Bulut, E., Özacar, M., Şengil, İ.A., Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (2008b) 234–246.
- Cameron, R.S., Thornton, B.K., Swift, R.S., Posner, A.M., Molecular-Weight and Shape of Humic Acid from Sedimentation and Diffusion Measurements on Fractionated Extracts, *Journal of Soil Science* 23(4) (1972) 394–408, first published online: 28 JUL 2006.
- Carlson, R.M., Johnson, C.M., Chelometric titration of calcium and magnesium in plant tissue, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 9 (1961) 460-463.
- Ceyhan Ö., Baybaş, D., Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite, *Turkish Journal of Chemistry*, 25 (2001), 193-200.
- Chang, M.-Y., Juang, R.-S., Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 278 (2004) 18–25
- Cheknane, B., Bouras, O., Baudua, M., Basly, J.-P., Cherguielaine, A., Granular inorgano-organo pillared clays (GIOC): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 528–534.
- Chen, G., Pan, J., Han, B., Yan, H., Adsorption of Methylene Blue on Montmorillonite, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 20(4) (1999) 1179-1187.
- Chen, J.P., Wu, S., Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (2004) 334–342.
- Chen, Q., Kerk, W.T., Soutar, A.M., Zeng, X.T., Application of dye intercalated bentonite for developing latent fingerprints, *Applied Clay Science*, 44 (2009) 156–160.
- Cheng, K.L., Separation of Humic Acid With XAD Resins, *Microchimica Acta II*, 68(5-6) (1977) 389-396.
- Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., Gad, H.M.H., A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 235 (2004) 1–10.
- Damardji, B., Khalaf, H., Duclaux, L., David, B., Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterisation, and adsorption of a textile azo dye, *Applied Clay Science*, 44 (2009) 201–205.
- Douliad, D., Leodopoulos, Ch., Gimouhopoulos, K., Rigas, F., Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite , *Journal of Colloid and Interface Science*, 340 (2009) 131.
- Du, W., Sun, Q., Lv, X., Xu, Y., Enhanced activity of iron oxide dispersed on bentonite for the catalytic degradation of organic dye under visible light, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1854–1858.
- Duan, J., Graham, N., Wilson, F., Coagulation of humic acid by ferric chloride in saline (marine) water conditions, *Water Science and Technology*, 47(1) (2003) 41-48.
- Duan, J., Wang, J., Graham, N., Wilson, F., Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions, *Desalination*, 150(1) (2002) 1-14.
- Duin, A. van, Jones, M., Collins, M., Graham, M., Farmer, J., The use of computational chemistry to investigate the behaviour of PAHs in sediments, *URGENT Annual Meeting 2000 Proceedings*, Soil Science Project Presentation.
- Edzwald, J.K., Boak, J.W., Haff, J.D., Polymer Coagulation of Humic Acid Waters, *Journal of the Environmental Engineering Division*, 103(6) (1977) 989-1000.
- El Mouzdahir, Y., Elmchaouri, A., Mahboub, R., Gil, A., Korili, S.A., Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay mineral, *Desalination*, 250 (2010) 335–338.
- 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.
- Eren, E., Afsin, B., Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 830–835.
- Evans, L.T., Russell, E.W., The adsorption of humic and fulvic acids by clays, *Journal of Soil Science*, 10(1) (1959) 119-132.
- Fang, H., Sun, D.D., Wu, M., Phay, W., Tay, J.H., Removal of humic acid foulant from ultrafiltration membrane surface using photocatalytic oxidation process, *Water Science and Technology*, 51(6-7) (2005) 373-380.
- Feng, X., Simpson, A.J. and Simpson, M.J. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces, *Organic Geochemistry*, 36 (2005) 1553–1566.
- Freundlich, H., Over the adsorption in solution, *Journal of Physical Chemistry*, 57 (1906) 385.
- Fritz, W., Schluender, E.U., Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon, *Chemical Engineering Science*, 29 (1974) 1279.

- 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.
- Ghosh, S., Wang, Z.-Y., Kang, S., Bhowmik, P.C., Xing, B.S., Sorption and Fractionation of a Peat Derived Humic Acid by Kaolinite, Montmorillonite, and Goethite, *Pedosphere*, 19(1) (2009) 21–30.
- 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.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, (1982).
- Hajjaji, M., El Arfaoui, H., Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco, *Applied Clay Science*, 46 (2009) 418–421.
- Han, S., Kim, S., Lim, H., Choi, W., Park, H., Yoon, J., Hyeon, T., New nanoporous carbon materials with high adsorption capacity and rapid adsorption kinetics for removing humic acids, *Microporous and Mesoporous Materials*, 58 (2003) 131–135.
- Hang, P.T., Brindley, G.W., Methylene Blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay-Organic studies XVIII), *Clays and Clay Minerals*, 18 (1970) 203–212.
- Harward, M.E., Brindley, G.W., Swelling properties of synthetic smectites, *Clays and Clay Minerals*, 13 (1966) 209–222.
- Hautala, K., Peuravuori, J., Pihlaja, K., Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses, *Water Research*, 34(1) (2000) 246–258.
- Ho, Y.S., Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59(1) (2004a) 171–177.
- Ho, Y.-S., Selection of optimum sorption isotherm, *Carbon*, 42(10) (2004b) 2115–2116.
- Ho, Y.-S., Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods, *Water Research*, 40 (2006) 119–125.
- Ho Y.S., Mckay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70 (1998) 115.
- Ho Y.S., Mckay G., Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 34 (5) (1999) 1179.
- Hofmann, U., Endell, K., Wilm, D., Kristallstruktur und quellung von montmorillonit, *Zeitschrift für Kristallographie*, 86A (1933) 340–347.
- Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F., Ho, Y.-S., Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 630–633.
- 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.
- Hu, Q.H., Qiao, S.Z., Haghseresht, F., Wilson, M.A., Lu, G.Q., Adsorption Study for Removal of Basic Red Dye Using Bentonite, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(2) (2006) 733–738.
- Jones, K.L., O'Melia, C.R., Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: Effects of pH and ionic strength, *Journal of Membrane Science*, 165(1) (2000) 31–46.
- 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.
- Kang, Q., Zhou, W., Li, Q., Gao, B., Fan, J., Shen, D., Adsorption of anionic dyes on poly(epichlorohydrin dimethylamine) modified bentonite in single and mixed dye solutions, *Applied Clay Science*, 45 (2009) 280–287.
- Kelessidis, V.C., Tsamantaki, C., Michalakis, A., Christidis, G.E., Makri, P., Papanicolaou, K., Foscolos, A., Greek lignites as additives for controlling filtration properties of water–bentonite suspensions at high temperatures, *Fuel*, 86 (2007) 1112–1121.
- Keller, W.D., Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse environments of origin. IV. Georgia kaolin and kaolinizing source rocks., *Clays and Clay Minerals*, 25, (1977), 311–345.
- Kelly, T.D., Matos, G.R., Historical statistics for mineral and material commodities in the United States: U.S. Geological Survey Data Series 140 (2005), available online at <http://pubs.usgs.gov/ds/2005/140/>.
- Kerndorff, H., Schnitzer, M. Sorption of metals on humic acids, *Geochimica Cosmochimica Acta* 44, (1980) 1701–1708.
- 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.
- Khenifi, A., Bouberka, Z., Bentaleb, K., Hamani, H., Derriche, Z., Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study, *Chemical Engineering Journal*, 146 (2009) 345–354.
- Kittinaovarat, S., Kansomwan, P., Jiratumnukul, N., Chitosan/modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120, *Applied Clay Science*, 48 (2010) 87–91.
- Kooli, F., Exfoliation Properties of Acid-Activated Montmorillonites and their resulting organoclays, *Langmuir*, 25 (2009) 724–730.
- Kornmann, X., “Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites”, Lulea University of Technology, S-971 87, Lulea, Sweden, (2001) 1–29.
- 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.
- Koyama, M., Adsorption of humic acid on Ca-Montmorillonite, *Soil Science & Plant Nutrition*, 41 (1995) 215–223.

- Koyuncu, H., Adsorption kinetics of 3- hydroxybenzaldehyde on native and activated bentonite, *Applied Clay Science*, 38 (2008) 279–287.
- Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898) 1.
- Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of American Chemical Society*, 40 (1918) 1361.
- Leboeuf, E.J., Weber W.J. Jr., Macromolecular Characteristics of Natural Organic Matter. 1. Insights from Glass Transition and Enthalpic Relaxation Behavior, *Environmental Science & Technology*, 34(17) (2000) 3623–3631.
- 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.
- Li, Q., Yue, Q.-Y., Su, Y., Gao, B.-Y., Li, J., Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 1170–1178.
- Li, Q., Yue, Q.-Y., Su, Y., Gao, B.-Y., Sun, H.-J., Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite, *Chemical Engineering Journal*, 158(3) (2010) 489-497.
- Lin, R.-Y., Chen, B.-S., Chen, G.-L., Wu, J.-Y., Chiu, H.-C., Suen, S.-Y., Preparation of porous PMMA/Na⁺-montmorillonite cation-exchange membranes for cationic dye adsorption, *Journal of Membrane Science*, 326 (2009) 117–129.
- Lin, S.-H., Juang, R.-S., Wang, Y.-H., Adsorption of acid dye from water onto pristine and acid-activated clays in fixed beds, *Journal of Hazardous Materials*, B113 (2004) 195–200.
- Lippold, H., Lippmann-Pipke, J., Effect of humic matter on metal adsorption onto clay materials: testing the linear additive model, *Journal of Contaminant Hydrology*, 109(1-4) (2009) 40-48.
- Liu, A., Gonzalez, R.D., Adsorption/Desorption in a System Consisting of Humic Acid, Heavy Metals, and Clay Minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 218 (1999) 225-232.
- Lorenc-Grabowska, E. and Gryglewicz, G. Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284 (2005) 416-423.
- Loukidou, M.X., Karapantsios, T.D., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Cadmium(II) Biosorption by *Aeromonas caviae*: Kinetic Modeling, *Separation Science and Technology*, 40(6) (2005) 1293 – 1311.
- Ma, Y.-L., Xu, Z.-R., Guo, T., You, P., Adsorption of methylene blue on Cu(II)-exchanged montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 283-288.
- MacEwan, D.M.C., Wilson, M.J., Interlayer and intercalation complexes of clay minerals, in G.W. Brindley and G. Brown (ed.) *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, Mineralogical Society Monograph No. 5, London, Mineralogical Soc. (1980), 197-248.
- Madejová J., Bujdák, J., Janek, M., Komadel, P., Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 54 (1998) 1397–1406.
- Majzik, A., Tombaáč, E., Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions I. Interfacial and aqueous phase equilibria: Adsorption and complexation, *Organic Geochemistry*, 38 (2007) 1319–1329.
- Marshall, S.J., House, W.A., Russell, N.J., White, G.F., Comparative adsorption of natural and commercially available humic acids to river sediments, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 144(1-3) (1998) 127-137.
- Monvisade, P., Siriphannon, P., Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption, *Applied Clay Science* 42 (2009) 427–431.
- Mortland, M.M., Mellor, J.L., Conductometric titration of soils for cation exchange capacity, *Soil Science Society of America Proceedings*, 18 (1954) 363–364.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater, *Geoderma*, 67 (1995) 103-124.
- Naceur, W.M., Messaoudene, N.A., Aggoun, A., Microfiltration reinforced adsorption of humic acid onto modified Algerian clay, *Desalination*, 158 (2003), 271-276
- Nayak, P.S., Singh B.K., Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR, *Bulletin of Materials Science*, 30(3) (2007) 235–238.
- Nemecz, E., *Clay Minerals, Part III: Genesis of clay*, Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary, 1981.
- Newman, H.R., *USGS Mineral Yearbook, The Mineral Industry of Greece* (2008).
- Nyström, M., Ruohomäki, K. and Kaipia, L. Humic acid as a fouling agent in filtration, *Desalination*, 106 (1996) 79-87.
- Odom, I.E., *Smectite Clay Minerals: Properties and Uses*, Philosophical Transactions of the Royal Society A, London 311 (1984) 391-409.
- Ono, S., Watanabe, T., On the Colloidal Properties of Bentonite I : Effects of Heat-, Ultrasonic Waves- or Autoclave- Treatment upon the Degree of Swelling of Bentonite, *Scientific report of the Faculty of Agriculture, Naniwa University.*, 1, (1951), 113-126.
- Özcan A.S., Erdem, B., Özcan, A., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (2004) 44–54.
- Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266 (2005) 73–81.
- Özcan A.S., Özcan, A., Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276 (2004) 39–46.

- 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.
- Pagnanelli, F., Esposito, A., Vegliò, F., Multi-metallic modelling for biosorption of binary system, *Water Research*, 36 (2002) 4095–4105.
- Papageorgiou, S.K., Katsaros, F.K., Kouvelos, E.P., Kanellopoulos, N.K., Prediction of binary adsorption isotherms of Cu(2+), Cd(2+) and Pb(2+) on calcium alginate beads from single adsorption data, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 1347–1354.
- Park, S., Yoon, T., Effects of iron species and inert minerals on coagulation and direct filtration for humic acid removal, *Desalination*, 239 (2009) 146–158.
- Park, S-H., Sposito, G., Do montmorillonite surfaces promote methane hydrate formation? Monte Carlo and molecular dynamics simulations, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 2281–2290.
- Peng, X., Luan, Z., Chen, F., Tian, B., Jia, Z. Adsorption of humic acid onto pillared bentonite, *Desalination*, 174 (2005) 135–143.
- Peng, X., Luan, Z., Zhang, H. Montmorillonite–Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material as adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration, *Chemosphere*, 63 (2006) 300–306.
- Piccolo, A., Conte, P., Cozzolino, A., Spaccini, R., Molecular sizes and association forces of humic substances in solution, in: Clapp, C.E., Hayes, M.H.B., Senesi, N., Bloom, P.R., Jardine, P.M. (Eds.), *Humic substances and chemical contaminants. Proceedings of a workshop and symposium cosponsored by the International Humic Substances Society, the Soil Science Society of America, and the American Society of Agronomy, Anaheim, USA, 26-27 October 1997*, (2001), 89–118.
- Pura, S., Atun, G., Adsorptive Removal of Acid Blue 113 and Tartrazine by Fly Ash from Single and Binary Dye Solutions. *Separation Science and Technology*, 44 (2009) 75–101.
- Qiao, S., Hu, Q., Haghseresht, F., Hu, X., Lu, G.Q. (Max), An investigation on the adsorption of acid dyes on bentonite based composite adsorbent, *Separation and Purification Technology*, 67 (2009) 218–225.
- Qinyan, Y., Ying, L., Baoyu, G., Impact factors and thermodynamic characteristics of aquatic humic acid loaded onto kaolin, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 72 (2009) 241–247.
- Remenárová, L., Pipíška, M., Horník, M., Augustín, J., Biosorption of cationic dyes BY1, BY2 and BG4 by Moss *Rhytidiadelphus squarrosus* from binary solutions, *Nova Biotechnologica*, 9-3 (2009) 239–247.
- Rouliá, M., Vassiliadis, A.A., Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291 (2005) 37–44.
- Sağ, Y., Aksu, Ü.A.Z., Kutsal, T., A comparative study for the simultaneous biosorption of Cr(VI) and Fe(III) on *C. vulgaris* and *R. arrhizus*: application of the competitive adsorption models, *Process Biochemistry*, 33(3) (1998) 273–281.
- Salman, M., El-Eswed, B., Khalili, F. Adsorption of humic acid on bentonite, *Applied Clay Science*, 38 (2007) 51–56.
- Seki, Y. and Yurdakoç, K., Adsorption of Promethazine hydrochloride with KSF Montmorillonite, *Adsorption*, 12 (2006) 89–100.
- Seo, T., Kanbara, T., Iijima, T., Sorption of Methyl Orange by Chitosan Gels Having Hydrophobic Groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 36 (1988) 1443–1451.
- Seugling, E.W., Guth, E.P., Study of the Cationic Exchange Properties of Acid Activated Bentonite I, *Journal of Pharmaceutical Science*, 50(11) (1961) 929–936.
- Sheindorf, Ch., Rebhum, M., Sheintuch, M., A Freundlich-type multicomponent isotherm, *Journal of Colloid and Interface Science*, 79 (1981) 136.
- Sheindorf, Ch., Rebhum, M., Sheintuch, M., Organic pollutants adsorption from multicomponent systems modeled by Freundlich type isotherm, *Water Research*, 16 (1982) 357.
- Shen, D., Fan, J., Zhou, W., Gao, B., Yue, Q., Kang, Q., Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 99–107.
- Shiau, C.-Y., Pan, C.-C., Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Various Adsorbents, *Separation Science and Technology*, 39(8) (2005) 1733–1750.
- Simpson, A. J., Kingery, W. L., Hayes, M. H., Spraul, M., Humpfer, E., Dvortsak, P., Kerssebaum, R., Godejohann, M., Hofmann, M., Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment, *Naturwissenschaften*, 89(2) (2002) 84–88.
- Specht, C.H., Kumke, M.U., Frimmel, F.H., Characterization of NOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography, *Water Research*, 34(16) (2000) 4063–4069.
- Srasra, E., Bergaya, F., Van Damme, H., Ariguib, N.K., Surface properties of an activated bentonite – Decolorization of rape-seed oil, *Applied Clay Science*, 4 (1989) 411–421.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M., Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash, *Chemical Engineering Journal*, 117 (2006) 79–91.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M., Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312 (2008) 172–184.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M., Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(1) (2009) 370–379.
- Stevenson, F.J., *Humus Chemistry; Genesis, Composition, Reaction*. 2nd ed. John Wiley and Sons., New York, 1994.

- Tahir, S.S., Rauf, N., Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 35 (2003) 2003–2009.
- Tahir, S.S., Rauf, N., Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*, 63 (2006) 1842–1848.
- Taiwan EPA (Environmental Protection Administration), Cation exchange capacity of soils (sodium acetate), Method NIEA S202.60A (1994).
- Tajeddine, L., Mountacer, H., Sarrakha, M., Effect of iron and humic acid on photodegradation of some pesticides adsorbed on clay surfaces, *Arabian Journal of Chemistry*, 3 (2010) 73–78.
- Temuujin J., Jadambaa, Ts., Burmaa, G., Erdenechimeg, Sh., Amarsanaa, J., MacKenzie, K.J.D., Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). *Ceramics International*, 30 (2004) 251–255.
- Teng, M.-Y., Lin, S.-H., Removal of methyl orange dye from water onto raw and acidactivated montmorillonite in fixed beds, *Desalination*, 201 (2006) 71–81.
- Thimsen, C.A., Keil, R.G., Potential interactions between sedimentary dissolved organic matter and mineral surfaces, *Marine Chemistry*, 62(1-2) (1998) 65-76.
- Tombácz, E., Gilde, M., Ábrahám, I., Szántó, F., Effect of electrolyte concentration on the interaction of humic acid and humate with montmorillonite, *Applied Clay Science*, 3 (1988) 31-52.
- Turabik, M., Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method, *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008) 52–64.
- Tyagi, B., Chudasama C.D., Jasra R.V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64 (2006) 273–278.
- Valenzuela Díaz F. R., de Souza Santos, P., Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays, *Quimica Nova*, 24(3) (2001) 345-353.
- Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R., Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour, *Journal of Hazardous Materials* 147(1-2) (2007) 120-132.
- Vimonses, V., Jin, B., Chow, C.W.K., Insight into removal kinetic and mechanisms of anionic dye by calcined clay materials and lime, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010) 420–427.
- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials, *Chemical Engineering Journal*, 148 (2009a) 354–364.
- Vimonses, V., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide, *Journal of Hazardous Materials*, 171 (2009b) 941–947.
- Vinod, V.P., Anirudhan, T.S., Sorption of tannic acid on zirconium pillared clay, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(1) (2002) 92-101.
- Vinod, V.P., Anirudhan, T.S., Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay, *Water, Air, & Soil Pollution*, 150 (2003) 193–217.
- Virta, R.L., USGS Clays Statistics and Information, (2009).
- Virta, R.L., USGS 2008 Minerals Yearbook, Clay and Shale, (September 2010).
- Virta, R.L., U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, (January 2011).
- Vreysen, S., Maes, A., Adsorption mechanism of fulvic acid onto freeze dried poly(hydroxo aluminum) intercalated bentonites, *Applied Clay Science*, 32 (2006) 190-196.
- Wandruszka, R. von, Humic acids: Their detergent qualities and potential uses in pollution remediation, *Geochemical Transactions*, 1 (2000) 10-15.
- Wandruszka, R. von, Engbreaton, R. R., Yates, L. M., Humic acid pseudomicelles in dilute aqueous solution: fluorescence and surface tension measurements, in: Ghabbour E. A., Davies, G. (Eds.), *Understanding Humic Substances: Advanced Methods, Properties and Applications*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK., (1999) 79-85.
- Wang, C.-C., Juang, L.-C., Lee, C.-K., Hsu, T.-C, Lee, J.-F., Chao, H.-P., Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (2004) 27–35.
- Wang, K., Xing, B. Structural and Sorption Characteristics of Adsorbed Humic Acid on Clay Minerals, *Journal of Environmental Quality*, 34 (2005) 342–349.
- Wang, L., Wang, A., Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 979–985.
- Wang, L., Wang, A., Adsorption behaviors of Congo red on the N,O-carboxymethyl-chitosan/montmorillonite nanocomposite, *Chemical Engineering Journal* 143 (2008a) 43–50.
- Wang, L., Wang, A., Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2008b) 173–180.
- Wang, L., Zhang, J., Wang, A., Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 322 (2008) 47–53.
- Wang, S., Terdkiatburana, T., Tadé, M.O., Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash, *Separation and Purification Technology*, 58 (2008a) 353-358.
- Wang, S., Terdkiatburana, T., Tadé, M.O., Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems, *Separation and Purification Technology*, 62 (2008b) 64-70.
- Weaver, C.E., and Pollard, L.D., *The Chemistry of Clay Minerals*, Dev. Sedimentol. 15: Amsterdam (Elsevier) (1973), 213 p.

- Wen, B., Huang, R.-x., Li, R.-j., Gong, P., Zhang, S., Pei, Z.-g., Fang, J., Shan, X.-q., Khan, S.U., Effects of humic acid and lipid on the sorption of phenanthrene on char, *Geoderma*, 150 (2009) 202–208.
- Weng, C.-H., Pan, Y.-F., Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay, *Journal of Hazardous Materials*, 144 (2007) 355–362.
- White, W.A., Pichler, E., Water-sorption characteristics of clay minerals: Illinois State Geol. Surv. Circular 266, (1959), 20 p.
- Wilson, M.A., Tran, N.H., Milev, A.S., Kamali Kannangara, G.S., Volk, H., Max Lu, G.Q., Nanomaterials in soils, *Geoderma*, 146 (2008) 291-302.
- Wu, C.-H., Kuo, C.-Y., Lin, C.-F., Lo, S.-L., Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, selenate, and selenite using a Freundlich-type multi-component isotherm, *Chemosphere*, 47 (2002) 283–292.
- Yu, S., Ren, A., Cheng, J., Song, X.P., Chen, C., Wang, X., Comparative study on sorption of radiocobalt to montmorillonite and its Al-pillared and cross-linked samples: Effect of pH, ionic strength and fulvic acid, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 273(1), (2007) 129–133.
- Yue, Q.-Y., Li, Q., Gao, B.-Y., Wang, Y., Kinetics of adsorption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite, *Separation and Purification Technology*, 54 (2007) 279–290.
- Zhang, X., Bai, R., Adsorption behavior of humic acid onto polyacrylamide-coated nylon 6, 6 granules, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 2733–2739.
- Zhang X., Bai, R., Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules, *Journal of Colloid and Interface Science*, 264 (2003) 30–38.
- Zhao, D.L., Feng, S.J., Chen, C.L., Chen, S.H., Xu, D., Wang, X.K., Adsorption of thorium(IV) on MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength and temperature, *Applied Clay Science*, 41 (2008) 17–23.
- Zhu, L., Ma, J., Simultaneous removal of acid dye and cationic surfactant from water by bentonite in one-step process, *Chemical Engineering Journal* 139 (2008) 503–509.
- Αγγελαιοπούλου, Τριανταφυλλιά, “Προρόφηση ρύπων σε εκθέματα μουσείων και καταλυτικές ιδιότητες λεπτών υμενίων με αντίστροφη αεριοχρωματογραφία”, ΕΜΠ 2008.
- Βαγή, Μαρία, “Μελέτη της υδρόλυσης και προσρόφησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα. Διερεύνηση της τοξικότητας σε θαλασσίους φυτοπλαγκτονικούς οργανισμούς”, Πανεπιστήμιο Αιγαίου 2007.
- Βασιλάκος, Χρήστος, “Σύγχρονος χρωματογραφικός προσδιορισμός σταθερών ταχύτητας, συντελεστών μεταφοράς μάζας και σταθερών ισορροπίας προσροφήσεως σε καταλυτικές και αερίου – στερεού αντιδράσεις”, Πανεπιστήμιο Πατρών 1996.
- Βιδάλη, Ρόζα, “Βιολογικοί μηχανισμοί διαμόρφωσης της συμπεριφοράς οργανομεταλλικών συμπλόκων σε υδάτινο περιβάλλον”, Πρόγραμμα Βασικής Έρευνας «ΘΑΛΗΣ», ΕΜΠ 2005.
- Βιδάλη, Ρόζα, “Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης φυσικών οργανικών ενώσεων και διαλυτών μετάλλων”, ΕΜΠ 2009.
- Βογιατζής, Ευάγγελος, “Προσομοίωση, αριστοποίηση και ρύθμιση ηλιακού ψύκτη προσρόφησης συνεχούς λειτουργίας”, ΕΜΠ 2009.
- Γαλιατσάτου, Πολύμνια, “Μελέτη μακροσκοπικής δομής διαφραγμάτων γραφίτη και Carbolac και μικροσκοπικής δομής ενεργού άνθρακα παραγόμενου από φυτικά προϊόντα”, ΕΜΠ 1994.
- Γεωργαντάς, Δημήτριος, “Ανάπτυξη φυσικοχημικών μεθόδων για την απομάκρυνση φωσφόρου από αστικά λύματα”, ΕΜΠ 2006.
- Γιαννακάς, Ανδρέας, “Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων καινοτόμων νανοσύνθετων υλικών PS, PE-αργίλων”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2009.
- Γιαννακόπουλος, Ευάγγελος, “Φυσικοχημική μελέτη αλληλεπιδράσεων οργανικών ρύπων και βαρέων μετάλλων στην διεπιφάνεια υγρού – στερεού”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2007.
- Γούρνης, Δημήτριος, “Μελέτη γ-ραδιόλυσης συστημάτων οργανικών ρυπαντών παρουσία αργίλων”, ΕΜΠ, 1998.
- Δημήρκου-Ιωάννου, Ανθούλα, “Επίδραση ορισμένων εδαφικών συστατικών στην κινητική της προσρόφησης του φωσφόρου”, Γεωργικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1992.
- Δήμος, Κωνσταντίνος, “Νανοσύνθετα υλικά με βάση φυσικά φυλλόμορφα ή/και συνθετικά μεσοδομημένα πορώδη μέσα”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2009.
- Δρίλλια, Παναγιώτα, “Τύχη των φαρμακευτικών ουσιών κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με διεργασία ενεργού υλός και κατά την διάθεση τους σε υδάτινους αποδέκτες και στο έδαφος”, Πανεπιστήμιο Πατρών 2005.
- Ελευθεριάδης, Ιωάννης, “Μελετη βαφής βαμβακερών και χημικός τροποποιημένης κυτταρίνης με απευθείας χρώματα”, ΑΠΘ 1995.
- Ζαχαρίου-Δώδου, Μαρία, “Διαχείριση βιομηχανικών αποβλήτων”, ΕΜΠ, 1995.
- Ζήση, Ουρανία, “Αποδόμηση αζωχρωμάτων από καθαρές και καθορισμένες μικτές καλλιέργειες μικροοργανισμών”, Πανεπιστήμιο Πατρών 1998.
- Ζόρπας, Αντώνης, “Ανάπτυξη μεθοδολογίας για την κομποστοποίηση της ιλύος με χρήση ζεόλιθων”, ΕΜΠ 1999.
- Θεοχάρη, Σταματίνα, “Χρήση οργανικών χρωστικών για το χρωματισμό του ανοδιωμένου αλουμινίου με ηλεκτρολυτικές μεθόδους”, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών 1997.
- Καινοργιάκης, Μιχαήλ, “Προσομοίωση ρόφησης, διάχυσης και διαχωρισμού αερίων σε πορώδη υλικά με το μοντέλο του δικτύου πόρων”, ΕΚΠΑ 2000.
- Καλαντζόπουλος, Αθανάσιος, “Αεριοχρωματογραφικός προσδιορισμός σταθερών ταχύτητας και ενεργειακών μεγεθών προσροφήσεως σε αντιδράσεις αερίων ρύπων”, ΕΜΠ 1999.
- Καμπασακάλη, Έλλη, “Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός χρωστικών σε έργα τέχνης επί χάρτου της σύγχρονης ζωγραφικής”, ΑΠΘ 2009.
- Καραμάνης, Δημήτρης, “Μελέτη της δέσμευσης ραδιενεργών ρύπων από υποστυλωμένα φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά υλικά”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1997.

- Κατσογιάννης, Ιωάννης, “Απομάκρυνση αρσενικού από υπόγεια νερά με συνδυασμό διεργασιών”, ΑΠΘ 2002.
- Κοσιτζή, Μαρία, “Φωτοκαταλυτικές μέθοδοι αποχρωματισμού και οξειδωσης χρωστικών ουσιών σε υδατικά διαλύματα”, ΑΠΘ 2006.
- Κωβαίος, Ηλίας, “Αλληλεπίδραση υποκατεστημένων τριαζινών στη διεπιφάνεια εδάφους – ύδατος”, Πανεπιστήμιο Πατρών 2007.
- Λανατσός, Αθανάσιος, “Καταλυτική δραστηριότητα περοβσκιτών LA2-XSRXN:O4 και σχετικών δομών LA-NI-O υποστηριζόμενων σε αδρανή υλικά”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1992.
- Λοισίου-Περράκη, Θεοδώρα, “Συμβολή στη γνώση των ορυκτολογικών και τεχνολογικών χαρακτηριστικών των χρησιμοποιούμενων στην κεραμική αργίλων περιοχών της Αττικής, της Χαλκίδας και της Βοιωτίας”, ΕΜΠ, 1987.
- Μαρράς, Σωτήριος, “Ανάπτυξη νέων νανοσύνθετων και μικροπορώδων πολυμερικών υλικών”, ΑΠΘ, 2008.
- Μαυρονύχη, Μαρία, “Ορυκτολογία-κρυσταλλοχημεία και γεωχημεία καολινιτικών και σμηκτιτικών αργίλων της νήσου Μήλου”, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1991.
- Μέλλιος, Γεώργιος, “Θεωρητική και πειραματική διερεύνηση των εκπομπών αναθυμιάσεων υδρογονανθράκων από σύγχρονα βενζινοκίνητα οχήματα”, ΑΠΘ 2007.
- Μπακογιαννάκης, Δημήτριος, “Μελέτη επιφανειακών ιδιοτήτων και καταλυτικής δραστηριότητας παρασκευασμάτων υδροξειδίων του αργιλίου”, ΑΠΘ 1990.
- Μπάμπη, Κωνσταντίνα, “Μελέτη της απομάκρυνσης με προσρόφηση από ενεργό άνθρακα των οργανικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης του πόσιμου νερού”, ΑΠΘ 2008.
- Μπερδέλης, Κωνσταντίνος, “Η συμβολή των μεταχρωματικών χρωστικών εις την γαστροσκοπική μελέτη των παθήσεων του στομάχου. (Ερευνητική εργασία)”, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών 1972.
- Μπούρας, Παναγιώτης, “Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές”, Πανεπιστήμιο Πατρών 2007.
- Ξυδάς, Παναγιώτης, «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων καινοτόμων νανοσύνθετων υλικών εποξειδικών ρητινών – αργίλων», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2009.
- Πανταζίδου, Ι.-Ι., “Σχεδιασμός και τεχνοοικονομική ανάλυση κυκλώματος εκχύλισης μπεντονίτη με οξαλικό οξύ”, [Διπλωματική Εργασία], Ε.Μ.Π., 2010.
- Περράκη, Θ. Βιομηχανικά ορυκτά, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2007.
- Πεγλιβάνογλου, Κωνσταντίνος, “Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη των ιζημάτων του κόλπου της Αλεξανδρούπολης”, ΑΠΘ, 1995.
- Ρήγα, Ανθούλα, “Συγκριτική μελέτη προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης σε αραία διαλύματα βαφών”, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας 2009.
- Ρηγανάκος, Κυριάκος, “Μελέτη της προσρόφησης του νερού σε σιτάλευρο, σογιάλευρο και προϊόντα αυτών με τη μέθοδο της ανύστροφης αέριας χρωματογραφίας”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 1991.
- Σαββίδης, Χρύσανθος, “Σταθεροποίηση/στερεοποίηση βαρέων μετάλλων σε στερεά βιομηχανικά απόβλητα”, ΕΜΠ, 1999.
- Σακαλής, Αναστάσιος, “Ανίχνευση και προσδιορισμός αζωχρωμάτων και προϊόντων διάσπασης αυτών με ανάπτυξη ηλεκτροχημικής μεθόδου κατεργασίας αποβλήτων βαφείων και υφαντουργειών”, ΑΠΘ 2003.
- Σαμανίδου, Βικτώρια, “Μελέτη κατανομής και επαναδιάλυσης βαρέων μετάλλων σε νερά και ιζήματα ποταμών της Βόρειας Ελλάδας”, ΑΠΘ 1990.
- Σαμαράς, Πέτρος, “Παραγωγή, χαρακτηρισμός και προσροφητική ικανότητα ενεργών ανθράκων από ελληνικό λιγνίτη”, ΑΠΘ 1995.
- Σικαλίδης, Κωνσταντίνος, “Προσρόφηση U, Th, Ba και Cs από ορυκτά της αργίλου και συνθετικά ορυκτά – Εκλεκτικότητα και δέσμευση του Cs”, ΑΠΘ 1991.
- Σιπητάνος, Κωνσταντίνος, “Προσρόφησης διυδροξυλιωμένων παραγώγων της ανθρακινόνης υπό οξειδίου του αργιλίου”, ΑΠΘ 1963.
- Σκαρίμπας, Στέλιος, “Παρασκευή και καταλυτική δράση περοβσκιτών LAMO3 (M=NI, CO, MN) παρασκευασμένων σε χαμηλές θερμοκρασίες μέσω διπυρηνικών συμπλόκων σε καθαρή μορφή και υποστηριγμένων σε φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά υλικά, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1992.
- Σκορδιλής, Κωνσταντίνος, “Σύνθεση, χαρακτηρισμός και καταλυτική δραστηριότητα ετερογενοποιημένων ομογενών καταλυτών του μαγγανίου επι φυλλομόρφων πηλών (σμεκτιτών) καθώς και των προϊόντων διάσπασης αυτών”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1995.
- Σκουλλός, Μιχαήλ, “Παρασκευή & μελέτη δράσεως συμπλόκων τεχνητών χουμικών οξέων. Δυνατότης χρησιμοποίησής τους προς δεύσμευσιν & αναγωγήν του αζώτου”, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών 1976.
- Σταυρόπουλος, Γεώργιος, “Ανάπτυξη της πορώδους δομής λιγνιτών κατά την εξαερίωσή τους”, ΑΠΘ 1994.
- Στεριώτης, Θεόδωρος, “Μελέτη σχετικής διαπερατότητας απλής φάσεως, σε μεμβράνες αργιλίας και άνθρακος”, ΕΚΠΑ 1998.
- Στυλίδη, Μαρία, “Φωτοκαταλυτική διάσπαση αζωχρωμάτων από βιομηχανικά απόβλητα”, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Πολυτεχνική, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2004.
- Τασσόπουλος, Γεώργιος, “Χημική μελέτη λιγνίτη Μεγαλόπολης”, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών 1997.
- Τσαντηλάς, Χρίστος, “Αντιδράσεις Βορίου στο έδαφος”, Γεωργικό Πανεπιστήμιο Αθηνών 1992.
- Φιλιππακοπούλου, Θεοδώρα, e-book: “Ο κύκλος του χαρτιού”, 2009.
- Χουσεϊν, Μαχμούντ, “Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός ορυκτών και μαρμαρυγιών με φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας”, ΕΜΠ 1998.

- [1] Bindslev, N., DOI: 10.3402/bindslev.2008.3
(<http://journals.sfu.ca/coactionbks/index.php/Bindslev/article/viewArticle/3/16>)
- [2] <http://www.xamplified.com/adsorption/>
- [3] Lower, S., (<http://www.chem1.com/CQ/hardwater.html>)
- [4] Mani K., Sivakkumar, V., Department of Textile Chemistry, SSM College of Engineering, Komarapalayam, Pakistan, 2010.
(<http://www.ptj.com.pk/Web-2011/01-2011/K-Mani.htm>)
- [5] Grim, R.E., Kodama, H., (<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/120723/clay-mineral/80128/Kaolin-serpentine-group>)
- [6] <http://www.californiaearthminerals.com/science/?14>
- [7] <http://soils.missouri.edu/tutorial/page8.asp>
- [8] <http://www.landfood.ubc.ca/soil200/interaction/ions.htm>
- [9] <http://www.landfood.ubc.ca/soil200/components/mineral.htm>
- [10] Sheffield Hallam University, UK, http://www.shu.ac.uk/research/meri/pcas/surfaces/surf_projects1.html
- [11] O'Hare, D., University of Oxford, <http://users.ox.ac.uk/~dohgroup/research.html>
- [12] <http://www.xrd.co.za/default.html>
- [13] http://www.antonine-education.co.uk/Physics_A2/Module_5/Topic_5/topic_5.htm
- [14] <http://soils.missouri.edu/tutorial/page8.asp>
- [15] http://www.oil-analysis.org/ftir_testing.html
- [16] <http://www.globalsino.com/micro/1/micro9998.html>
- [17] <http://www.microtechsciences.com/how-the-sem-works.php>
- [18] <http://www.e2v.com/products-and-services/instrumentation-solutions/e2v-scientific-instruments--x-ray-detectors-/applications/xrf/>
- [19] http://www.phelpstek.com/portfolio/samples/humic_acid.html
- [20] Weber, J., (<http://previsemanufacturing.com/Library/Soil%20Organic%20Matter.htm>)
- [21] <http://www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisioble/theory.html>