ΕΘΝΙΚΟ & ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Απόδοση θερμικά τροποποιημένης ατταπουλγιτικής αργίλου στην απορρόφηση μολύβδου και χαλκού από υδατικά διαλύματα

Παναγιώτα Σ. Μεσσήνη

Επιβλέπουσα:
Αριάδνη Αργυράκη, Επίκουρη Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ
ΙΟΥΝΙΟΣ, 2014

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Απόδοση θερμικά τροποποιημένης ατταπουλγιτικής αργίλου στην απορρόφηση μολύβδου και χαλκού από υδατικά διαλύματα

Παναγιώτα Μεσσήνη

Α.Μ: 21126

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:
Αριάδνη Αργυράκη, Επίκουρη Καθηγήτρια

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: Μιχαήλ Σταματάκης, Καθηγητής

Χριστίνα Στουραϊτη, Επικ. Καθηγήτρια

ΙΟΥΝΙΟΣ, 2014

NATIONAL & KAPODISTRIAN UNIVERSITY OF ATHENS
SCHOOL OF SCIENCES
FACULTY OF GEOLOGY & GEOENVIRONMENT

APPLIED ENVIRONMENTAL GEOLOGY

MASTER THESIS

Adsorption of lead and copper from aqueous solution by heat treated attapulgite clay

Panagiota Messini

Supervisor:
Dr. Ariadne Argyraki, Assistant Professor

ATHENS
2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ατταπουλγιτική άργιλος που εξορύσσεται στην Ελλάδα και συγκεκριμένα στη περιοχή των Γρεβενών, αποτελεί ένα φυσικό υλικό, φιλικό προς το περιβάλλον, εύκολα διαθέσιμο με αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα σε περιπτώσεις περιβαλλοντικής αποκατάστασης εδαφών που έχουν ρυπανθεί από βαρέα μέταλλα. Στη παρούσα εργασία, παρουσιάζονται αποτελέσματα από εργαστηριακά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, με σκοπό να συγκριθεί η προσροφητική ικανότητα ατταπουλγίτη (παλυγορσκίτη) θερμικά τροποποιημένου και μη, σε Pb (II) και Cu (II) από πρότυπα υδατικά διαλύματα.

Την ατταπουλγιτική άργιλο προσέφερε η εταιρία Geohellas A.E, σε μορφή πούδρας. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες 130, 330, 500 και 800°C για 4 ώρες. Πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) μέσω των οποίων έγινε εμφανές ότι το κρυσταλλικό πλέγμα του ατταπουλγίτη παραμορφώνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 330°C. Η θερμική επεξεργασία προκαλεί αφυδάτωση - απώλεια ζεολιθικού H_2O σε χαμηλές θερμοκρασίες (<150°C) και αφυδροξυλίωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες (350-500°C), ενώ σχεδόν πλήρης καταστροφή του πλέγματος λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες > 550°C.

Η συγκριτική μελέτη για την αποδοτικότητα προσρόφησης θερμικά τροποποιημένου και μη ατταπουλγίτη, σε Pb και Cu, διεξήχθη με πειράματα ενός σταδίου για δόση προσροφητικού από 2 έως 15 g/L, πρότυπα διαλύματα μετάλλων αρχικής συγκέντρωσης 50 mg/L, μέγιστο χρόνο ανάδευσης 2h και pH των πρότυπων υδατικών διαλυμάτων ρυθμισμένο στο 4. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε ειδικό θερμοθάλαμο στους 22°C για τον Pb και στους 25°C για τον Cu. Τουλάχιστον το 90% του Pb και Cu συγκρατήθηκε από δόση προσροφητή 5 g/L και 10 g/L αντίστοιχα για όλα τα αργιλικά υλικά, ενώ αύξηση της ποσότητας της δόσης του προσροφητή σε 10 g/L και 15 g/L αντίστοιχα οδήγησε σχεδόν σε 100% κατακράτηση για όλα τα υλικά (θερμικά τροποποιημένα και μη). Εξαίρεση αποτέλεσε ο ατταπουλγίτης που πυρώθηκε στους 800°C, όπου το 70% περίπου του Cu συγκρατήθηκε από δόση προσροφητή 10 g/L. Το βέλτιστο pH του πρότυπου υδατικού διαλύματος είχε τιμή 4-6 και για τα 2 μεταλλικά στοιχεία αλλά και για όλα τα υλικά. Η μέγιστη απορρόφηση των μετάλλων επετεύχθη μέσα στα πρώτα 5 min της αντίδρασης για όλα τα υλικά, με εξαίρεση τον ατταπουλγίτη που πυρώθηκε στους 800°C. Σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης $NaNO_3$ από 0 έως 0,5 mol/L προκάλεσε μείωση στη προσρόφηση των βαρέων μετάλλων πιθανόν λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ των Na^{+} και Pb^{2+} για τις θέσεις προσρόφησης. Οι κύριοι μηχανισμοί προσρόφησης των μετάλλων φαίνεται να είναι η δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας συναρμογής και η ιοντοανταλλαγή. Τα δεδομένα υποδηλώνουν ότι σημαντικές αλλαγές στην ικανότητα προσρόφησης της ατταπουλγιτικής αργίλου πιθανόν οφείλονται στη καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος του υλικού και την αλλοίωση του ναννοπορώδους του έπειτα από πύρωση του υλικού σε θερμοκρασίες > 550°C.

Λέξεις κλειδιά: ατταπουλγίτης, θερμική τροποποίηση, προσρόφηση Pb, Cu

ABSTRACT

Attapulgite (palygorskite) clay, mined in the area of Grevena, Greece is a natural material, environmentally friendly, readily available with proven efficiency in environmental remediation of soils contaminated by heavy metals. In this thesis, we present results of laboratory experiments on the adsorption of Pb (II) and Cu (II) from standard aqueous solutions by comparing the adsorption capacity of raw and thermally modified attapulgite.

Powdered attapulgite clay was supplied by Geohellas SA. The samples were heat treated in muffle at temperatures of 130, 330, 500 and 800°C for 4 hours. Mineralogical analysis by X-ray diffraction (XRD) before and after heat treatment revealed that the crystal lattice of attapulgite gets destructed at temperatures higher than 330°C. The heat treatment induces dehydration - loss zeolitic H_2O, at low temperatures (<150°C) and dehydroxylation at higher temperatures (350-510°C), while the complete destruction of the clay occurs at temperatures > 550°C. The comparative study of Pb and Cu adsorption efficiency of heat treated and non-treated material, was performed for adsorbent dose from 2 to 15 g/L, initial metal concentration 50 mg/L, maximum shaking time 2h and pH 4. The effect of ionic strength was studied by varying the concentration of $NaNO_3$ from 0 to 0.5 mol/L. All experiments were carried out in a chamber set at 22°C for Pb and 25°C for Cu.

At least 90% of Pb was retained by adsorbent dose of 5 g/L and 10 g/L respectively for all tested materials, while an increase in the amount of dose of adsorbent to 10 g/L for Pb and 15 g/L for Cu reached almost 100% retention of all materials. An exception was observed in the instance of attapulgite heated at 800°C, where 70% of Cu was retained by adsorbent dose of 10 g/L. The optimum pH of standard aqueous solution was 4-6 for both metals and also for all materials (thermally modified and raw). With the exception of attapulgite clay heated at 800°C, maximum adsorption was achieved within the first 5 min of reaction. A decrease in adsorption was observed as the concentration of $NaNO_3$ was raised probably due to competition between Na^+ and metal ions for available adsorption sites.

Outer sphere complexation and ion exchange are probably the main adsorption mechanisms at the studied pH. These data imply that significant changes in the adsorption capacity of the used attapulgite clay occur after calcination in temperatures > 550°C due to destruction of the crystal lattice of the material and nanoporocity change.

Key words: attapulgite, heat treatment, adsorption Pb, Cu

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η συγγραφή μιας διπλωματικής εργασίας αποτελεί για κάθε μεταπτυχιακό φοιτητή πηγή γνώσης και εμπειρίας γύρω από το γνωστικό αντικείμενο που πραγματεύεται και τον βοηθά να κατανοήσει και να ενσωματωθεί στο περιβάλλον που συνειδητά επέλεξε να υπηρετήσει επαγγελματικά.

Αισθάνομαι τη ανάγκη να ευχαριστήσω θερμά την επιστημονική υπεύθυνο που επέβλεψε την εργασία μου, Δρ. Αριάδνη Αργυράκη, Επικ. Καθηγήτρια του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, για τη πολύτιμη βοήθεια της, την εμπιστοσύνη στο πρόσωπο μου, την υπομονή της για το μεγάλο χρονικό διάστημα που χρειάστηκε για την ολοκλήρωση της εργασίας αλλά και για τις σημαντικές συμβουλές και παρατηρήσεις της.

Επιπλέον, ευχαριστώ πολύ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής μου εργασίας, Δρ. Μιχαήλ Σταματάκη, Καθηγητή του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας καθώς επίσης και τη Δρ. Χριστίνα Στουραϊτη, Επικ. Καθηγήτρια του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας για την κριτική ανάγνωση του κειμένου και τις εύστοχες επισημάνσεις τους. Επίσης, ευχαριστώ το Δρ. Ευστράτιο Κελεπερτζή, ΙΔΑΧ του ίδιου Τομέα για τη βοήθεια του στις μετρήσεις των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Ακόμα, το Δρ. Βασίλη Ζωτιάδη για την επιμέλεια εκτέλεσης των αναλύσεων προσδιορισμού των φυσικών ιδιοτήτων της ατταπουλγιτικής αργίλου στο Εργαστήριο της Εδαφομηχανικής Α.Ε. αλλά και τις χρήσιμες συζητήσεις επί του θέματος της εργασίας, καθώς και την εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ ΑΜΜΑΕ για τη προσφορά της ατταπουλγιτικής αργίλου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές, οι οποίοι κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος, μου μετέδωσαν πολύτιμη γνώση.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ Σελ.
1.1 Σκοπιμότητα και στόχοι της έρευνας 12
1.2 Ρύπανση υδατικών διαλυμάτων από βαρέα μέταλλα 15
1.2.1 Μόλυβδος - χαρακτηριστικά, προέλευση, επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία 16
1.2.2 Χαλκός - χαρακτηριστικά, προέλευση, επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία 17

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ
2.1 Προσρόφηση- σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων με τη χρήση αργιλικών ορυκτών σε υδατικά διαλύματα.....18
2.2 Η ατταπουλγιτική άργιλος και η χρήση της ως προσροφητικός παράγοντας23
2.3 Χαρακτηριστικά προσρόφητικού υλικού στη παρούσα εργασία 30
2.4 Δοκιμές ενός σταδίου και ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης.....31

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ
3.1 Θερμική επεξεργασία ατταπουλγίτη ως τεχνική τροποποίησης του προσροφητικού υλικού 37
3.2 Παρασκευή πρότυπων υδατικών διαλυμάτων μολύβδου και χαλκού 37
3.3 Δοκιμές ενός σταδίου.....37
3.4 Προσδιορισμός pH και θ των υδατικών διαλυμάτων.....40
3.5 Μέτρηση συγκεντρώσεων με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS).....41
3.6 Προσδιορισμός ορυκτολογικής σύστασης ατταπουλγιτικής αργίλου (XRD)...41
3.7 Προσδιορισμός μικροδομής ατταπουλγιτικής αργίλου (SEM).....42

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ
4.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής μελέτης του προσροφητικού υλικού και επίδραση θερμικής τροποποίησης 43
4.1.1 Ορυκτολογικές αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) 43
4.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία και μικροαναλύσεις (SEM).....49
4.2 Αποτελέσματα δοκιμών ενός σταδίου.....56
4.2.1 Ποιοτικός έλεγχος αποτελεσμάτων.....56
4.2.2 Επίδραση συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού 56
4.2.3 Επίδραση pH.....59
4.2.4 Επίδραση χρόνου επαφής.....62
4.2.5 Επίδραση ιοντικής ισχύος.....65
4.2.6 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης- Επίδραση της θερμοκρασίας τροποποίησης 67

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ
5.1 Συμπεράσματα 71
5.2 Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας 73

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 74

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Παράρτημα 1: Θερμική επεξεργασία ατταπουλγίτη ως τεχνική τροποποίησης του προσροφητικού υλικού 79

Παράρτημα 2: Παρασκευή πρότυπων υδατικών διαλυμάτων μολύβδου και χαλκού 80

Παράρτημα 3: Πειραματική διαδικασία - Επίδραση συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού 81

Παράρτημα 4: Πειραματική διαδικασία - Επίδραση pH του υδατικού διαλύματος 85

Παράρτημα 5: Πειραματική διαδικασία - Επίδραση χρόνου επαφής 91

Παράρτημα 6: Πειραματική διαδικασία - Επίδραση ιοντικής ισχύος 96

Παράρτημα 7: Πειραματική διαδικασία - Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης 101

Παράρτημα 8: Περίληψη σχετικής εργασίας που παρουσιάστηκε στο συνέδριο Goldshcmidt 2013, Florence. 106

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Σελ.

Πίνακας 1.2: Βαρέα μέταλλα σε απόβλητα βιομηχανικών δραστηριοτήτων.....16

Πίνακας 2.3.1: Ολικές χημικές αναλύσεις της ατταπουλγιτικής αργίλου.....31

Πίνακας 4.1.1: Ορυκτολογικές φάσεις δειγμάτων θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη 43

Πίνακας 4.2.2: Πειραματικά αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης- επίδραση συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού 57

Πίνακας 4.2.3: Πειραματικά αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης- επίδραση pH υδατικού διαλύματος.....60

Πίνακας 4.2.4: Πειραματικά αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης- επίδραση χρόνου επαφής 63

Πίνακας 4.2.5: Πειραματικά αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης- επίδραση ιοντικής ισχύος.....65

Πίνακας 4.2.6: Πειραματικά αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης- επίδραση συγκέντρωσης μετάλλου στο υδατικό διάλυμα 68

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Σελ.

Εικόνα 2.1.1: Φύλλο τετραέδρων πυριτίου 19

Εικόνα 2.1.2: Φύλλο οκταέδρων Al^{+3}, Mg^{+2} ή $Fe^{+2,+}3$ 19

Εικόνα 2.1.3: Φυλλόμορφοι άργιλοι μοριακής δομής (α) 2:1 και (β) 1:1 20

Εικόνα 2.2.1: Δομική διάταξη ατταπουλγίτη και σεπιόλιθου.....24

Εικόνα 2.4.1: Οι τέσσερις γενικές κατηγορίες ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης.....32

Εικόνα 4.1.2.1: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται τεμάχη του πρωτογενούς αργιλικού υλικού.....49

Εικόνα 4.1.2.2: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι ακατέργαστου-μη θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη 50

Εικόνα 4.1.2.3: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 130°C.....50

Εικόνα 4.1.2.4: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 230°C.....51

Εικόνα 4.1.2.5: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 330°C.....51

Εικόνα 4.1.2.6: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 400°C.....51

Εικόνα 4.1.2.7: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 500°C.....52

Εικόνα 4.1.2.8: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 600°C.....52

Εικόνα 4.1.2.9: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 700°C.....53

Εικόνα 4.1.2.10: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 800°C.....53

Εικόνα 4.1.2.11: Μικροφωτογραφίες SEM οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων στις οποίες διακρίνεται ποικιλία ορυκτολογικών φάσεων σε δείγματα του πρωτογενούς αργιλικού υλικού 54-55

Εικόνα 4.2.2.α: Επίδραση της συγκέντρωσης του ατταπουλγίτη στην απομάκρυνση μολύβδου από το υδατικό διάλυμα 58

Εικόνα 4.2.2.β: Επίδραση της συγκέντρωσης του ατταπουλγίτη στην απομάκρυνση του χαλκού από το υδατικό διάλυμα 58

Εικόνα 4.2.3.α: Επίδραση pH στην απομάκρυνση μολύβδου από το υδατικό διάλυμα .61

Εικόνα 4.2.3.β: Επίδραση pH στην απομάκρυνση χαλκού από το υδατικό διάλυμα 62

Εικόνα 4.2.4.α: Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση μολύβδου από το υδατικό διάλυμα.....64

Εικόνα 4.2.4.β: Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση χαλκού από το υδατικό διάλυμα.....64

Εικόνα 4.2.5.α: Επίδραση ιοντικής ισχύς στην απομάκρυνση μολύβδου από το υδατικό διάλυμα.....66

Εικόνα 4.2.5.β: Επίδραση ιοντικής ισχύς στην απομάκρυνση χαλκού από το υδατικό διάλυμα.....66

Εικόνα 4.2.6.α: Ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης μολύβδου 68

Εικόνα 4.2.6.β: Ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης χαλκού 69

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Σκοπιμότητα και στόχοι της έρευνας

Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων δυνητικά τοξικών στοιχείων (μέταλλα και μεταλλοειδή) στο νερό και το έδαφος, εγκυμονεί κινδύνους για το οικοσύστημα και την ανθρώπινη υγεία. Αυξημένες έως τοξικές συγκεντρώσεις των εν λόγω στοιχείων, παρατηρούνται σε περιοχές μεταλλευτικής - μεταλλουργικής δραστηριότητας, σε αγροτικές περιοχές με υπέρμετρη χρήση φυτοφαρμάκων και ζιζανιοκτόνων, σε βιομηχανικές περιοχές, σε περιοχές ανεξέλεγκτης διάθεσης στερεών και υγρών αποβλήτων, κλπ. Η κινητικότητα κάθε στοιχείου είναι διαφορετική και εξαρτάται από ένα σύνολο παραγόντων, με συνέπειες στη τοξικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του, όσον αφορά τον τρόπο συμπτωματικής επαφής με τον άνθρωπο. Πολλά φυσικά υλικά όπως είναι τα αργιλικά ορυκτά αλλά και συνθετικά, έχουν διερευνηθεί ως προς την ικανότητα τους να προσροφούν τοξικά ιχνοστοιχεία, στα πλαίσια της προστασίας του περιβάλλοντος και κατ' επέκταση και της ανθρώπινης υγείας.

Η σε βάθος έρευνα για τη κατανόηση της ικανότητας των αργιλικών ορυκτών να προσροφούν κατιόντα βαρέων μετάλλων, είναι απαραίτητη προκειμένου να προβλεφθεί η πορεία των ρύπων αυτών στο περιβάλλον και να ερμηνευτούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων των βαρέων μετάλλων και των αργιλικών ορυκτών σε υδατικά μέσα. Η κατανόηση των διεργασιών έχει ως αποτέλεσμα την ικανότητα πρόβλεψης της εξέλιξης και μεταφοράς των ρύπων στα υπόγεια ύδατα. Η προσρόφηση της διαλυμένης ουσίας (ρύπος) από στερεά σωματίδια μπορεί να θεωρηθεί ότι περιλαμβάνει διαφορετικές διεργασίες και στάδια [38], [50], [57]:

I. Μακροσκοπική μεταφορά (εξωτερική διάχυση): μεταφορά της διαλυμένης ουσίας στη προσροφητική επιφάνεια σε υδατική φάση- 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.

II. Μικροσκοπική μεταφορά (εσωτερική διάχυση): μεταφορά από την επιφάνεια στις δομικά ενεργές θέσεις μέσω ανταλλαγής - 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.

III. Προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή: πρόσληψη στην ενεργό θέση, μέσω συμπλοκοποίησης, ρόφησης, καθίζησης, υδρόλυσης- 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.

Ο τύπος της διαδικασίας ρόφησης, η οποία λαμβάνει χώρα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποσότητα και τον τύπο της ορυκτής φάσης. Οι συνθήκες στις οποίες βρίσκεται το διάλυμα, όπως το pH, η ιοντική ισχύς, η συγκέντρωση του μεταλλικού ιόντος, η παρουσία και η συγκέντρωση άλλων ειδών προσροφητικών μέσων, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της έκτασης και του τύπου της διαδικασίας ρόφησης [43]. Οι διαδικασίες προσρόφησης και συμπλοκοποίησης συμβαίνουν με ταχείς ρυθμούς, ενώ η ανταλλαγή των κατιόντων της διαλυμένης ουσίας μέσα στην δομή μπορεί να είναι ταχεία ή πολύ αργή. Ορυκτά όπως τα αργιλικά, συχνά χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις περιβαλλοντικής αποκατάστασης, λόγω του ότι χαρακτηρίζονται από μεγάλη ειδική επιφάνεια και αρνητικό επιφανειακό φορτίο, είναι ικανά να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα, ειδικά σε περιπτώσεις μεταλλικών κατιόντων [6].

Η χρήση γεωυλικών στην αποκατάσταση ρυπασμένου εδάφους από μέταλλα και οργανικούς ρύπους αποτελεί τα τελευταία χρόνια ένα αντικείμενο έρευνας αιχμής [29]. Στο πλαίσιο αυτό, το Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας έχει πραγματοποιήσει μία σειρά ερευνητικών εργασιών με κεντρικό στόχο την ανάπτυξη μιας επιτυχημένης τεχνικής απορρύπανσης εδαφών από δυνητικά τοξικά στοιχεία, η οποία να συνδυάζει τα εξής χαρακτηριστικά:

- ✓ υψηλά ποσοστά δέσμευσης των κύριων τοξικών στοιχείων για την ελαχιστοποίηση των συγκεντρώσεων τους στο εδαφικό διάλυμα
- ✓ χρήση φυσικών υλικών, φιλικών προς το περιβάλλον και μεθοδολογίας που δε δημιουργεί αλλοίωση ή παρενέργεια στο οικοσύστημα
- ✓ χαμηλό οικονομικό κόστος και εύκολη εφαρμογή έτσι ώστε να είναι αξιοποιήσιμη ακόμα και χαμηλού προϋπολογισμού έργα απορρύπανσης.

Η διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων τόσο σε σχέση με το πρόσθετο γεωυλικό, όσο και σε σχέση με τα δυνητικά επικίνδυνα χημικά στοιχεία φανερώνει ότι οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης των αργιλικών γεωυλικών με το έδαφος ποικίλουν. Η συμπεριφορά κάθε στοιχείου και υλικού ανάμιξης κατά την αλληλεπίδραση εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων οι οποίοι επηρεάζουν το είδος των δεσμών μεταξύ των φάσεων-φορέων των στοιχείων στο εδαφικό διάλυμα και τη στερεά φάση του προσροφητικού μέσου. Θεωρητικά, καλύτερα αποτελέσματα επιτυγχάνει εκείνο το υλικό που μπορεί να συνάψει σχετικά ισχυρότερους δεσμούς από αυτούς που επικρατούν μεταξύ του κινητοποιήσιμου ποσοστού του στοιχείου και της στερεάς φάσης του αρχικού εδάφους. Ξεκινώντας από τη παραδοχή ότι πιθανοί μηχανισμοί για τη σταθεροποίηση των χημικών στοιχείων με χρήση αργιλικών ορυκτών είναι: (α) η προσρόφηση μέσω σχηματισμού συμπλόκων με εσωτερική (inner sphere) ή (β) εξωτερική (outer sphere) σφαίρα συναρμογής ή (γ) ο σχηματισμός διπλού στρώματος διάχυσης, ο

κρίσιμος παράγοντας είναι το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων του προσροφητικού μέσου.

Η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων είναι επομένως καθοριστική αφού οι δεσμοί βρίσκονται στην επιφάνεια και εκεί τα σωματίδια έχουν ηλεκτροστατικό φορτίο εκτεθειμένο στο διάλυμα. Από την πλευρά του διαλύματος καθοριστικοί παράγοντες είναι η σχέση μεταξύ pH και φορτίου της επιφάνειας, η ιοντική ισχύς και το ιοντικό δυναμικό των ιόντων στοιχείων των οποίων η σταθεροποίηση επιδιώκεται. Η επιτυχία της τεχνικής κατά τη σταθεροποίηση δυνητικά τοξικών στοιχείων σε ρυπασμένο έδαφος από την αστική περιοχή του Λαυρίου με χρήση ατταπουλγιτικής αργίλου έχει αποδοθεί στις εξαιρετικές ικανότητες προσρόφησης των κατιόντων στοιχείων σε επίπεδο κρυσταλλικής δομής, καθώς και τις ιδιαίτερες μηχανικές ιδιότητες της συγκεκριμένης αργίλου όσον αφορά το νανοπορώδες [46], [51]. Ωστόσο, ο ακριβής μηχανισμός που λειτουργεί κατά την αλληλεπίδραση του εδαφικού διαλύματος με την ατταπουλγιτική άργιλο παραμένει άγνωστος.

Σε αυτό το πλαίσιο, ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να μελετηθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ ατταπουλγιτικής αργίλου πλούσιας σε ατταπουλγίτη (παλυγορσκίτη), η οποία προέρχεται από τα εκμεταλλευόμενα κοιτάσματα των Γρεβενών, και των κατιόντων βαρέων μετάλλων μολύβδου και χαλκού σε πρότυπα υδατικά διαλύματα ώστε να συλλεχθούν στοιχεία που θα συμβάλλουν στην κατανόηση του μηχανισμού που λειτουργεί κατά την προσρόφηση των δύο βαρέων μετάλλων.

Συγκεκριμένοι στόχοι της έρευνας ήταν οι ακόλουθοι:

- να προσδιοριστεί πειραματικά με χρήση δοκιμών ενός σταδίου η κατανομή των κατιόντων μολύβδου και χαλκού μεταξύ υδατικών διαλυμάτων και ατταπουλγιτικής αργίλου
- να ερευνηθεί η επίδραση στην προσροφητική απόδοση που έχουν οι παράμετροι όπως η συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου, το pH του υδατικού μέσου, ο χρόνος της αλληλεπίδρασης, η ιοντική ισχύς του διαλύματος και η συγκέντρωση του μεταλλικού στοιχείου στο διάλυμα
- να γίνει σύγκριση της προσροφητικής απόδοσης του αργιλικού υλικού έπειτα από θερμική επεξεργασία του στις θερμοκρασίες 0, 130, 330, 500, 800°C

Στις επόμενες παραγράφους παρατίθενται γενικές πληροφορίες για τα δύο χημικά στοιχεία (μόλυβδος και χαλκός), την απομάκρυνση των οποίων από υδατικά διαλύματα πραγματεύεται η παρούσα εργασία.

1.2 Ρύπανση υδατικών διαλυμάτων από βαρέα μέταλλα

Ως ρύπανση των υδατικών συστημάτων ορίζουμε τη ποιοτική μεταβολή-υποβάθμιση τους, η οποία μετριέται με φυσικά, χημικά και βιολογικά κριτήρια. Με τον όρο «ρυπαντής» ή «ρύπος» ή «ρυπαντική ουσία» εννοούμαι κάθε διαλυτή (υδρόφιλη) ή αδιάλυτη (υδρόφοβη) στο νερό φυσική, χημική, βιολογική ουσία, η οποία όταν εισάγεται στο περιβάλλον από ανθρώπινες δραστηριότητες και βρίσκεται σε περίσσεια, γίνεται επικίνδυνη για τους οργανισμούς αφού προκαλεί δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Οι πιο συνηθισμένοι ρυπαντές, που με διάφορους τρόπους καταλήγουν στα νερά είναι: βαρέα μέταλλα (Hg, Pd, Cd, κ.ά.), τοξικά στοιχεία και ενώσεις (As, Se, CN^-, κ.ά.), ανόργανες ενώσεις (NO^{3-}, PO_4^{3-}, NO^-, κ.ά.), οργανικές ενώσεις (απορρυπαντικά, παρασιτοκτόνα, προϊόντα πετρελαίου κ.ά.), ραδιενεργές ουσίες, παθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια και ιοί).

Ως βαρέα μέταλλα ορίζονται τα χημικά στοιχεία με ειδικό βάρος μεγαλύτερο από $5g/cm^3$ και σε αυτή τη κατηγορία ανήκουν τα παρακάτω στοιχεία: Pb, Cu, Ni, Cd, Pt, Zn, Hg [5], [53]. Στην ομάδα συχνά συμπεριλαμβάνονται και τα μεταλλοειδή στοιχεία As και Sb. Πρόκειται για φυσικά συστατικά του φλοιού της γης, τα οποία δεν είναι δυνατό να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν. Μπορούν να βρεθούν σε στοιχειακή μορφή, σε μορφή κατιόντων αποβάλλοντας ηλεκτρόνια (e^-), ως ανιόντα ή σύμπλοκα σε διαλύματα, σε κολλοειδή φάση εν αιωρήσει, ως συμμετέχοντα στις στερεές φάσεις του εδάφους ή ως χαμηλής διαλυτότητας (δυσδιάλυτα) καθιζήματα.

Η ρύπανση των υδατικών διαλυμάτων από βαρέα μέταλλα οφείλεται είτε σε φυσικές-πρωτογενείς διεργασίες, όπως είναι η αποσάθρωση και η διάβρωση των πετρωμάτων, που απελευθερώνουν τα μέταλλα κατά το σχηματισμό εδάφους και τα οποία είτε γίνονται μέρος του εδάφους, είτε μεταφέρονται στα επιφανειακά νερά ή στον υδροφόρο ορίζοντα, ή στον αέρα, είτε σε ανθρωπογενείς-δευτερογενείς διεργασίες, όπως η μεταλλευτική-μεταλλουργική δραστηριότητα, η κατανάλωση καυσίμων, η γεωργική δραστηριότητα (λιπάσματα, φυτοφάρμακα, ποντικοφάρμακα, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα), η χημική βιομηχανία (χρώματα, φωτογραφικά υλικά, ηλεκτρονικό υλικό, μπαταρίες, πυρομαχικά), τα απόβλητα βιομηχανιών, κ.α.), με τα υδάτινα οικοσυστήματα να είναι ο τελικός αποδέκτης μέσω της απορροής.

Γενικά, τα βαρέα μέταλλα αποτελούν περιβαλλοντικό κίνδυνο λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους (**Πίνακας 1.2**), της τοξικότητας τους και της ευρείας κατανομής τους.

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Ni	Sn
Παραγωγή ενέργειας			×							
Μεταλλουργία	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Επιμετάλλωση		×	×	×				×	×	
Υαλουργία, κεραμοποιία	×		×							
Παραγωγή πετροχημικών	×	×	×		×	×		×		×
Παραγωγή ανοργ. χημικών	×	×	×		×	×		×		×
Παραγωγή λιπασμάτων	×	×	×	×	×	×			×	
Διυλιστήρια	×	×	×	×	×	×			×	
Χαρτοβιομηχανία			×	×		×		×	×	
Βυρσοδεψεία			×							
Υφαντουργεία			×							
Ηλεκτρονική				×				×		×

(Brown., 1979)

Πίνακας 1.2: Βαρέα μέταλλα σε απόβλητα βιομηχανικών δραστηριοτήτων.

1.2.1 Μόλυβδος - χαρακτηριστικά, προέλευση, επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία

Ο μόλυβδος αποτελεί μεταλλικό χημικό στοιχείο με σύμβολο Pb και ατομικό αριθμό 82 που ανήκει στην IVα ομάδα του περιοδικού συστήματος. Η πυκνότητά του είναι 11,34 g/cm³, το σημείο βρασμού του είναι 1.740°C και το σημείο τήξης του 327,5°C. Ο μεταλλικός μόλυβδος είναι δυσδιάλυτος στο νερό αλλά μπορεί να σχηματίσει ενώσεις ως Pb^{2+}. Ο σχηματισμός των ενώσεων αυτών του μολύβδου, εξαρτάται από την οξύτητα και τη θερμοκρασία του νερού. Ο μόλυβδος στο περιβάλλον έχει ιδιαίτερα μεγάλο χρόνο παραμονής συγκρινόμενος με άλλους ρυπαντές. Έχει εξαιρετικά μεγάλη τάση συσσώρευσης στο έδαφος, επειδή έχει χαμηλή διαλυτότητα και δεν αποικοδομείται με μικροβιακή δραστηριότητα.

Ο μόλυβδος είναι ιχνοστοιχείο και βρίσκεται φυσικά στο έδαφος και το νερό. Πολύ σπάνια απαντάται ως αυτοφυής, ενώ το κυριότερο από τα ορυκτά του είναι ο γαληνίτης. Άλλα ορυκτά από τα οποία είναι δυνατόν να προέρχεται είναι ο κροκοίτης ($PbCrO_4$), ο αγγλεσίτης ($PbSO_4$), και ο κερουσσίτης ($PbCO_3$). Μεγάλες συγκεντρώσεις μολύβδου στο περιβάλλον οφείλονται είτε σε φυσικές πηγές, είτε σε ανθρωπογενή δραστηριότητα όπως μεταλλευτική - μεταλλουργική δραστηριότητα, γεωργική δραστηριότητα (φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα), υγρά απόβλητα βιομηχανιών, απόβλητα ορυχείων, κ.α.

Ο μόλυβδος ανήκει στην κατηγορία των χημικών στοιχείων με μεγάλα ατομικά βάρη, τα οποία έχουν χημική συμπεριφορά μετάλλου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αν και τα στοιχεία αυτά βρίσκονται σε μικρές ποσότητες, ακόμη και η ίδια η ύπαρξή τους και η πιθανότητα απελευθέρωσής τους στο περιβάλλον θα πρέπει να κρούουν τον κώδωνα του κινδύνου καθώς αποτελούν ιδιαίτερα τοξικά στοιχεία [16]. Ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις είναι τοξικά και είναι δυνατόν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα υγείας. Ο μόλυβδος εισέρχεται στον οργανισμό είτε από το στόμα μέσω της τροφής, είτε μέσω της αναπνοής, είτε από το δέρμα. Μπορεί να εισαχθεί στο ανθρώπινο σώμα μέσω της λήψης των τροφίμων (65%), του νερού (20%) και του αέρα (15%). Ενδεικτικά ανεπιθύμητα αποτελέσματα περιλαμβάνουν διάσπαση της βιοσύνθεσης της αιμογλοβίνης και αναιμία, αύξηση στην πίεση του αίματος, βλάβη στα νεφρά, αποβολές και ανεπαίσθητες αμβλώσεις, διατάραξη του νευρικού συστήματος [22], βλάβες στον εγκέφαλο, μειωμένη γονιμότητα [31], μειωμένες δυνατότητες

εκμάθησης στα παιδιά, διαταραχές συμπεριφοράς όπως επιθετικότητα, παρορμητική συμπεριφορά και υπερκινητικότητα. Ο μόλυβδος μπορεί να περάσει σε ένα έμβρυο μέσω του πλακούντα της μητέρας, για το λόγο αυτό μπορεί να προκαλέσει σοβαρή βλάβη στο νευρικό σύστημα και τον εγκέφαλο των αγέννητων παιδιών.

1.2.2 Χαλκός- χαρακτηριστικά, προέλευση, επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία

Ο χαλκός αποτελεί μεταλλικό χημικό στοιχείο με σύμβολο Cu και ατομικό αριθμό 29, που ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Έχει ατομικό βάρος 63,546, θερμοκρασία τήξης 1084,6°C και θερμοκρασία βρασμού 2567°C. Εμφανίζεται με τη μορφή διαλυμένων ή αδιάλυτων ενώσεων, καθώς επίσης είναι ικανός να σχηματίζει ενώσεις και σύμπλοκα με πυριτικά άλατα, σουλφίδια, νιτρικά άλατα και φωσφορικά άλατα. Ο χαλκός εμφανίζει δύο αριθμούς οξείδωσης (+1 και +2) και δεν αποτελεί ιδιαίτερα δραστικό μέταλλο γι' αυτό και δεν αντιδρά εύκολα με άλλα στοιχεία. Σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι δεν προσβάλλεται από αραιά οξέα ούτε από πυκνό θειικό οξύ, μπορεί όμως να προσβληθεί από το νιτρικό οξύ (HNO_3).

Ο χαλκός βρίσκεται στη φύση τόσο ως αυτοφυής όσο και σε ορυκτά. Τα πιο γνωστά ορυκτά του είναι: ο χαλκοσίνης (Cu_2S), ο χαλκοπυρίτης ($CuFeS_2$), ο κυπρίτης (Cu_2O), ο μαλαχίτης [$CuCO_3$*$Cu(OH)_2$], κ.α. Ο χαλκός είναι από τα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος και οι ενώσεις του είναι ευρέως κατανεμημένες στη φύση συμπεριλαμβανομένου των επιφανειακών και υπόγειων νερών. Ρύπανση που οφείλεται σε χαλκό, μπορεί να προέλθει κυρίως από τις ακόλουθες πηγές: μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα, υγρά απόβλητα βιομηχανιών, παραγωγή κραμάτων Cu (ορείχαλκος, μπρούντζος), διάβρωση καλωδίων και των συσκευών που είναι κατασκευασμένες από χαλκό, μπρούντζο, ή ορείχαλκο, γεωργική δραστηριότητα και υπερβολική χρήση των φυτοφαρμάκων που περιέχουν χαλκό. Από τις προαναφερόμενες, η πιο σημαντική πηγή ρύπανση των υδάτων είναι τα απόβλητα που προέρχονται από τα επιμεταλλωτήρια, την ηλεκτρονική βιομηχανία, βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικών καλωδίων και η γεωργική δραστηριότητα.

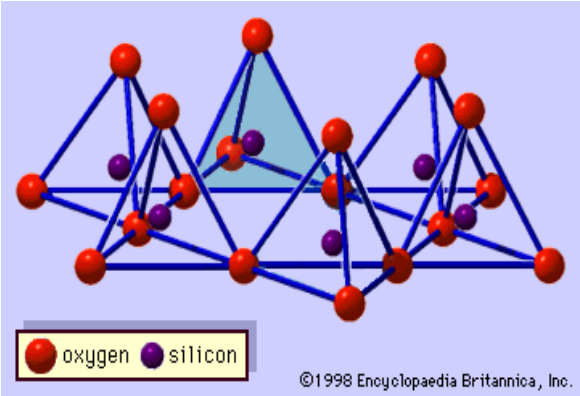
Ο χαλκός αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο μεταβολισμό, καθώς σε μικρές ποσότητες διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη παραγωγή ερυθρών αιμοσφαιρίων. Επίσης συμβάλλει στην απελευθέρωση του σιδήρου που βρίσκεται στους ιστούς, στην ανάπτυξη των οστών και στη σωστή λειτουργία του νευρικού συστήματος. Οι διαλυτές ενώσεις του χαλκού αποτελούν τη μεγαλύτερη απειλή για την ανθρώπινη υγεία, καθώς η υπερβολική λήψη χαλκού από τον άνθρωπο εκδηλώνεται με ερεθισμό των βλεννογόνων, αγγειακά προβλήματα και ερεθισμό του νευρικού και γαστρεντερικού συστήματος. Η υπερβολική απόθεση χαλκού στους ιστούς προκαλεί την Νόσο του Wilson, η οποία συνδέεται με υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού στον εγκέφαλο, το δέρμα, το συκώτι, το πάγκρεας και το μυοκάρδιο [40]. Αντιθέτως, η χρόνια έλλειψη χαλκού είναι ικανή να προκαλεί δυσλειτουργία στην σύνθεση δοπαμίνης, με συνέπεια την εμφάνιση κατάθλιψης, στην σύνθεση μελανίνης από τα δερματικά κύτταρα καθώς και δυσλειτουργίες στον μεταβολισμό των λιπών και των τριγλυκεριδίων.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ:

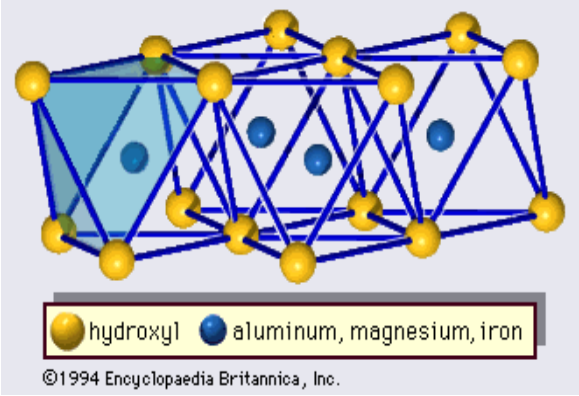
ΤΑ ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΚΑΙ ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

2.1 Προσρόφηση- σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων με τη χρήση αργιλικών ορυκτών σε υδατικά διαλύματα

Γενικά, ως αργιλικά ορυκτά (clay minerals) χαρακτηρίζονται τα φυλλοπυριτικά ορυκτά με μέγεθος κόκκων < 2μm, τα οποία παρουσιάζουν παρόμοια χημική σύσταση και παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες [58], με μόνη εξαίρεση τα ορυκτά της ομάδας του ατταπουλγίτη που αποκλίνουν από τη βασική δομή και η κρυσταλλική δομή τους μοιάζει περισσότερο με αλυσίδα παρά με φυλλάρια. Πρόκειται για λεπτόκοκκα ένυδρα πυριτικά ορυκτά που αποτελούνται από στρώματα κατιόντων, τα οποία είναι οργανωμένα σε τετραεδρικές και οκταεδρικές δομές [12]. Είναι δυνατόν να περιέχουν Ca, Mg, Fe, K, Na, ενώ οι περισσότεροι από τους αργίλους είναι κρυσταλλικοί και έχουν μια καθορισμένη και επαναλαμβανόμενη διάταξη που αποτελείται από άτομα πυριτίου και αργιλίου συγκρατούμενα από στρωματικά επίπεδα ατόμων οξυγόνου. Η δομή των αργιλικών ορυκτών, συνίσταται από 2 ή 3 επίπεδα πλέγματα κατιόντων με τετραεδρική (τετράεδρα SiO_4), ή οκταεδρική σύνταξη (οκτάεδρα Al που συνδέονται με 6 οξυγόνα ή υδροξύλια) [52]. Κύρια δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το τετραεδρικό φύλλο οξειδίου του πυριτίου (SiO_4) (**Εικόνα 2.1.1**). Το ιόν του πυριτίου βρίσκεται εγκλωβισμένο μεταξύ των τεσσάρων οξυγόνων του τετραέδρου, επίσης κάθε τετράεδρο μοιράζεται τα τρία οξυγόνα του με τα γειτονικά του τετράεδρα με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός δισδιάστατου φύλλου εξαγωνικών δακτυλίων. 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. Η δεύτερη σημαντική δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το οκταεδρικό φύλλο (**Εικόνα 2.1.2**) και αποτελείται κυρίως από οκτάεδρα Al^{+3}, Mg^{+2} ή $Fe^{+2,+3}$. 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 [49], [55].



Εικόνα 2.1.1: Φύλλο τετραέδρων πυριτίου

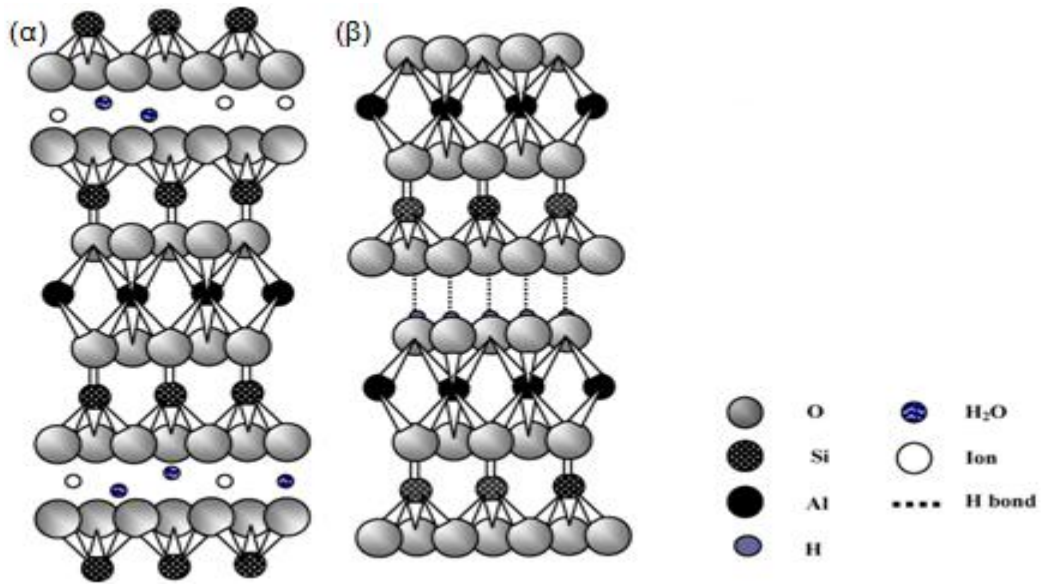


Εικόνα 2.1.2: Φύλλο οκταέδρων Al^{+3}, Mg^{+2} ή $Fe^{+2,+3}$

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 τετραέδρων πυριτίου και ένα φύλλο οκταέδρων αργιλίου, δημιουργείται η δομή του επονομαζόμενου 1:1 αργίλου. 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.

Με βάση τη δομή, τα αργιλικά ορυκτά διακρίνονται σε:

- 1:1 αργιλικά ορυκτά, που η βασική δομική μονάδα τους αποτελείται από ένα τετραεδρικό και ένα οκταεδρικό στρώμα (καολινίτης) (**Εικόνα 2.1.3 β**).
- 2:1 αργιλικά ορυκτά, που η βασική δομική μονάδα τους αποτελείται από δύο τετραεδρικά στρώματα και ένα ενδιάμεσο οκταεδρικό στρώμα (ιλλίτες, σμεκτίτες, βερμικουλίτες) (**Εικόνα 2.1.3 α**).
- Μικτά αργιλικά ορυκτά, τα οποία προκύπτουν όταν εμφανίζονται παραπάνω από μια δομές



Εικόνα 2.1.3: Φυλλόμορφοι άργιλοι μοριακής δομής (α) 2:1 και (β) 1:1 [39].

Μια χαρακτηριστική ιδιότητα των αργιλικών ορυκτών είναι αυτή της ιοντοαναταλλαγής- ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (cation exchange capacity/ CEC), μέσω της οποίας μπορούν να ανταλλάζουν κατιόντα με υδατικές φάσεις και σε ειδικές περιπτώσεις ανιόντα καθώς και μη φορτισμένα μεταλλικά σωματίδια [41]. Αυτή η σπουδαία ιδιότητα τους, έχει σημαντικές επιπτώσεις στη κατανομή των μετάλλων στο περιβάλλον. 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 [50]. 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. 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. Στη περίπτωση που η

επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη, το ορυκτό εμφανίζει ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation Exchange Capacity/ CEC), ενώ στη περίπτωση που η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη, το ορυκτό εμφανίζει ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων (Anion Exchange Capacity/ AEC). Τα αργιλικά ορυκτά γενικά, έχουν αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες με εξαίρεση περιπτώσεις πολύ χαμηλού pH.

Για τα σωματίδια με μόνιμο φορτίο (2:1 αργιλικά ορυκτά),το συνολικό αρνητικό φορτίο ισοσταθμίζεται με διάφορους τρόπους [12]:

- Κατιόντα μπορεί να συνδεθούν απευθείας με ιόντα οξυγόνου που βρίσκονται στην επιφάνεια του σωματιδίου. Τα σύμπλοκα αυτού του τύπου ονομάζονται σύμπλοκα με εσωτερική σφαίρα συναρμογής και οι δεσμοί είναι σχετικά ισχυροί.
- Κατιόντα που περιβάλλονται από μόρια νερού συνδέονται στην επιφάνεια του σωματιδίου με δεσμούς ανάμεσα στα μόρια του νερού και τις εκτεθειμένες στην επιφάνεια δραστικές ομάδες. Τα σύμπλοκα αυτού του τύπου ονομάζονται σύμπλοκα με εξωτερική σφαίρα συναρμογής, οι δεσμοί είναι πολύ πιο ασθενείς και τα ιόντα στην εξωτερική σφαίρα συναρμογής ανταλλάσσονται πολύ εύκολα με ιόντα του διαλύματος.
- Το αρνητικό φορτίο που απομένει εξισορροπείται από ένα διάχυτο στρώμα αντισταθμιστικών ιόντων, που περιβάλλουν την επιφάνεια του ορυκτού. Τα κατιόντα αυτά δεν είναι συνδεδεμένα στην επιφάνεια του ορυκτού, στο ονομαζόμενο διπλό στρώμα διάχυσης, τα θετικά αντισταθμιστικά ιόντα είναι περισσότερα από τα αρνητικά ιόντα με αποτέλεσμα την αντιστάθμιση του παραμένοντος αρνητικού επιφανειακού φορτίου.

Η προσρόφηση (adsorption), είναι μια διεργασία κατά την οποία μία ουσία αυξάνει τη συγκέντρωσή της σε μία διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Οι συνδυασμοί αυτών των φάσεων μπορεί να είναι: υγρού – υγρού, υγρού – στερεού, αερίου – υγρού ή αερίου –στερεού. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσρόφημα και η φάση στην επιφάνεια της οποίας γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητής [28].

Η προσρόφηση μορίων μπορεί να παριστάνεται με μία χημική αντίδραση της παρακάτω μορφής: $A + B \rightleftharpoons AB$

Όπου, A , το προσρόφημα (adsorbate)

B , ο προσροφητής (adsorbent)

AB , η ένωση προσρόφησης

Η προσροφητική ικανότητα των αργιλικών ορυκτών οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη κοκκομετρία και συγκεκριμένα στο πολύ μικρό μέγεθος των σωματιδίων αλλά και το πορώδες που προσδίδουν το χαρακτηριστικό στοιχείο της μεγάλης ειδικής επιφάνειας. 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 ενδιαμέσου των φύλλων χώρου. Με τη διάταξη αυτή σχηματίζονται μικροσκοπικοί κρύσταλλοι μεγέθους μερικών μm (< 2 μm), που μπορούν να ενωθούν για τη δημιουργία συσσωματωμάτων. Ο σχηματισμός των συσσωματωμάτων 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. Η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων, αποτελεί κρίσιμο παράγοντα στις διαδικασίες προσρόφησης- εκρόφησης, αφού οι δεσμοί εμφανίζονται στην επιφάνεια και τα σωματίδια έχουν ηλεκτροστατικό φορτίο εκτεθειμένο στο διάλυμα. Το φορτίο επιφάνειας μπορεί να αυξηθεί είτε εξαιτίας αντικαταστάσεων κατιόντων χαμηλότερου φορτίου από κατιόντα υψηλότερου φορτίου στη κρυσταλλική δομή, είτε εξαιτίας αντιδράσεων ανάμεσα στις δραστικές ομάδες στην επιφάνεια του ορυκτού και τα ιόντα του διαλύματος. Το φορτίο που οφείλεται σε αντικαταστάσεις ιόντων θεωρείται μόνιμο, ενώ το φορτίο που οφείλεται σε επιφανειακή συμπλοκοποίηση είναι μεταβλητό και εξαρτάται από το pH. Η δέσμευση των φορτισμένων σωματιδίων στην επιφάνεια, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που περιλαμβάνουν τη πυκνότητα του φορτίου στην επιφάνεια, το συνολικό φορτίο και τα ανταγωνιζόμενα φορτισμένα είδη στο διάλυμα. Από τη πλευρά του διαλύματος, οι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση των ιόντων είναι το pH, το Eh και η ιοντική ισχύς του διαλύματος. Εκτός από αυτά, υπάρχει πληθώρα παραμέτρων, οι οποίες επηρεάζουν τη δέσμευση των μετάλλων από διάφορα ορυκτά, όπως είναι: η θερμοκρασία, η παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων και κατιόντων (ιοντική ισχύς), η οξύτητα του διαλύματος, ο χρόνος επεξεργασίας, η κοκκομετρία του ορυκτού, η ταχύτητα ανάδευσης, οι φυσικοχημικές ιδιότητες της προσροφούμενης ουσίας και η αρχική συγκέντρωση της στο διάλυμα, η φύση του προσροφητικού μέσου και η συγκέντρωση του στο διάλυμα. Αρκετοί από τους παραπάνω παράγοντες, θα μελετηθούν στη παρούσα εργασία.

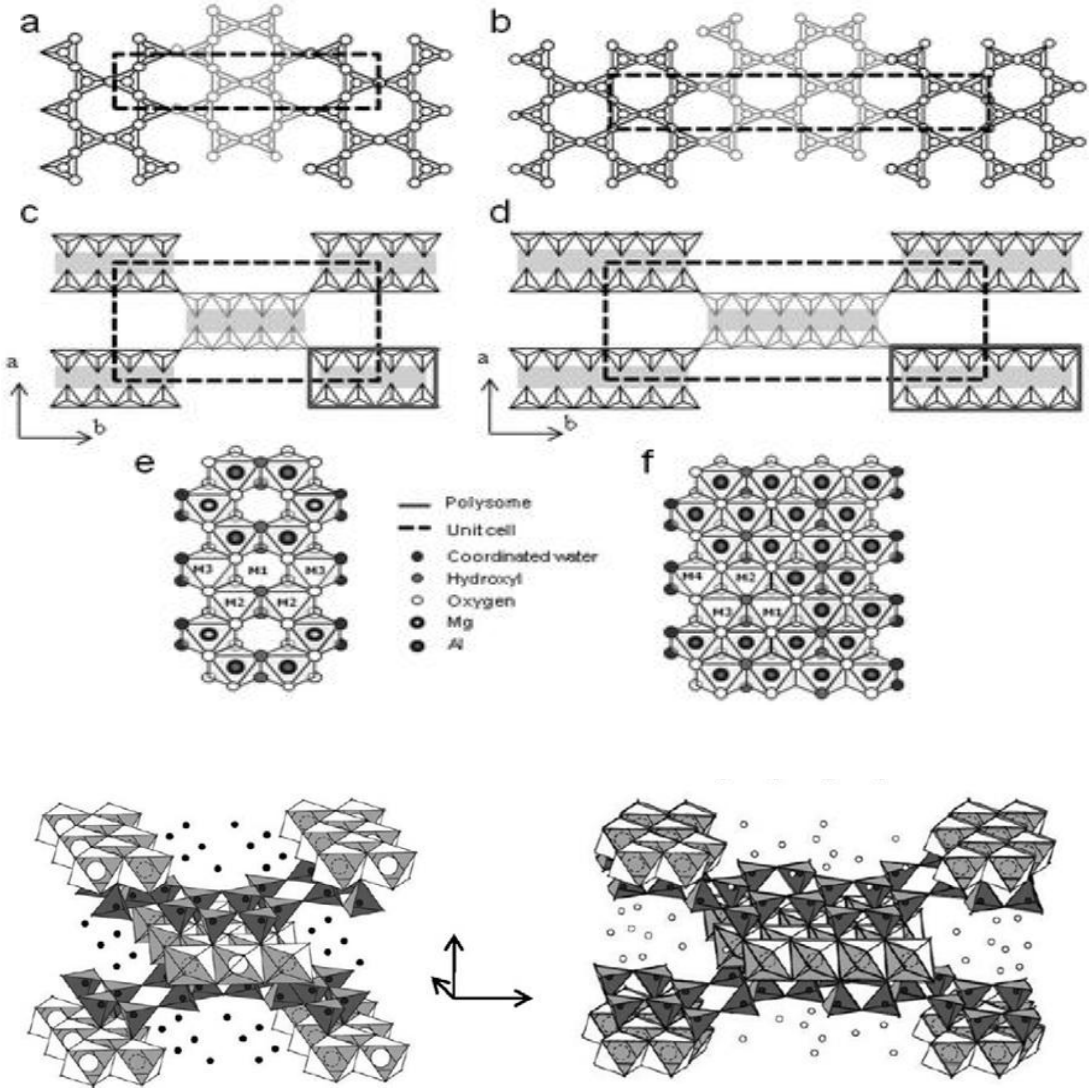
Επομένως, η μεταβολή στις συνθήκες του περιβάλλοντος είναι ο παράγοντας που επηρεάζει τη προσρόφηση ή όχι συγκεκριμένου συστατικού από σωματίδια.

Ως προσροφητικά μέσα, τα αργιλικά ορυκτά αποτελούν οικονομικά και αποτελεσματικά υλικά, λόγω των μεγάλων αποθεμάτων τους, της χημικής και μηχανικής σταθερότητας τους, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας τους και των δομικών ικανοτήτων τους [42]. Για τους παραπάνω λόγους, τα τελευταία χρόνια γίνονται συστηματικές έρευνες αντιμετώπισης περιβαλλοντικών προβλημάτων που οφείλονται σε βαρέα μέταλλα, με τη χρήση αργιλικών ορυκτών [15].

2.2 Η ατταπουλγιτική άργιλος και η χρήση της ως προσροφητικός παράγοντας

Γενικά στοιχεία: Ο ατταπουλγίτης αποτελεί βιομηχανικό, αργιλικό ορυκτό της ομάδας των χορμιτών με δομή τύπου αλυσίδας, ενώ εντάσσεται στη κατηγορία των «ειδικών αργίλων» και χαρακτηρίζεται από μια σύνθετη σύσταση πλούσια σε πυριτικά άλατα μαγνησίου και αργιλίου, με ιδιαίτερα ανοιχτή δομή και επιμήκεις κρυστάλλους. Πολλές φορές για τον ατταπουλγίτη χρησιμοποιείται και ο όρος παλυγορσκίτης, ενώ στη φύση συνήθως εμφανίζεται μαζί με τον σεπιόλιθο, ο οποίος ανήκει και αυτός στην ομάδα των χορμιτών. Πρόκειται για ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό ορυκτό με θεωρητικό χημικό τύπο: [$(Mg, Al)_4 Si_8(O, OH,H_2O)_{26}$ * n H_2O], όπου το μαγνήσιο έχει μερικώς αντικατασταθεί από αργίλιο ή και από σίδηρο [15]. Ανήκει στα φυλλοπυριτικά ορυκτά (2:1) και παρουσιάζει ενδιάμεση διοκταεδρική και τριοκταεδρική δομή [19], ενώ το πλέγμα του αποτελείται από συνεχείς αλυσίδες τετραέδρων SiO_4, που εκτείνονται παράλληλα στον x-άξονα (ινώδης δομή) και ενώνονται με ανεστραμμένους δεσμούς Si-O-Si, δημιουργώντας ένα συνεχές τετραεδρικό και ένα ασυνεχές οκταεδρικό φύλλο (**Εικόνα 2.2.1**). Οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται κύρια από ιόντα Mg^{+2}, τα οποία είναι δυνατόν να αντικατασταθούν μερικώς από Al^{+3} ή Fe^{+3}. Αυτή η ασυνεχής οκταεδρική δομή, δημιουργεί ελεύθερα κανάλια (free channels), που πληρώνονται με μόρια ζεολιθικού νερού [19]. Γενικά, πρόκειται για ένα ορυκτό που χαρακτηρίζεται από επιμήκη μικροϊνώδη μορφολογία, μέτρια ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεγάλη ικανότητα προσρόφησης [26], [19]. Ο συνδυασμός ινώδους δομής, καναλιών, μικροπόρων και η χαμηλή κοκκομετρία εξασφαλίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια στο ορυκτό, καθιστώντας τον ισχυρά προσροφητικό υλικό ακόμα και στη φυσική του μορφή.

Γένεση: Ο ατταπουλγίτης σχηματίζεται σε ποικίλα γεωλογικά περιβάλλοντα. Ο σχηματισμός του σε εδάφη, λίμνες και ρηχές θάλασσες, σχετίζεται με Μεσογειακού τύπου κλίματα (ξηρό- θερμό καλοκαίρι και ήπιος-υγρός χειμώνας). Επίσης, είναι δυνατόν να σχηματιστεί κάτω από ειδικές συνθήκες με παρουσία διαλυμάτων πλούσιων σε Mg όπως είναι οι πυθμένες των αλμυρών λιμνών ή από την αποσάθρωση σερπεντινικών πετρωμάτων. Σε άλλες περιπτώσεις, σχηματίζεται λόγω χημικής καταβύθισης σε λίμνες ή περιορισμένες θάλασσες, από υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού ή ηφαιστειακών ιζημάτων, κατά τη διαγένεση αργιλικών ορυκτών, από απευθείας κρυστάλλωση σε ασβεστώδη εδάφη και τέλος, σε περιβάλλοντα που επικρατούν τουρβιδιτικά ρεύματα. Σε μικρές ποσότητες βρίσκονται σε σύγχρονους θαλάσσιους πηλόλιθους που συνδέονται με ηφαιστειακή δραστηριότητα [59].



(g) (h)

Εικόνα 2.2.1: Δομική διάταξη ατταπουλγίτη και σεπιόλιθου. (a και b) Τετραεδρικό φύλλο ατταπουλγίτη και σεπιολίθου, αντίστοιχα, προβολής (001), το μαύρο και γκρι αντιστοιχούν σε τετράεδρα με ακραία οξυγόνα που δείχνουν σε αντίθετες κατευθύνσεις. (c και d) Τετραεδρικό φύλλο ατταπουλγίτη και σεπιόλιθου, αντίστοιχα, με προβολή (100), η γκρι σκιά αντιστοιχεί στο οκταεδρικό φύλλο. (e και f) Οκταεδρικό φύλλο ατταπουλγίτη και σεπιόλιθου, αντίστοιχα, με προβολή (001). (g και h) Σχηματική άποψη μιας 1_1_2 κυψελίδας ατταπουλγίτη και σεπιολίθου, αντίστοιχα [32], [36].

Ιδιότητες – Χρήσεις Ατταπουλγίτη: Ο ατταπουλγίτης είναι αργιλικό ορυκτό με δομή τύπου-αλυσίδας που σχηματίζει βελονοειδείς ή ελασματοειδείς κρυστάλλους μάλλον, παρά λεπιδοειδείς (μπεντονίτης) ή πλακώδεις (καολίνης). Όταν οι κρύσταλλοι αυτοί διασπείρονται είναι αδρανείς και δεν διογκώνονται, αλλά σχηματίζουν ένα τυχαίας διάταξης δικτυωτό πλέγμα παγιδεύοντας υγρά και παρέχοντας πυκνωτικές, ανασταλτικές και θιξοτροπικές (κολλοειδείς) ιδιότητες. Έχει μια εξαιρετική πορώδη δομή και το χαλαρά συγκρατημένο νερό του μπορεί

να απομακρυνθεί διαμέσου θέρμανσης, με συνέπεια την αύξηση της προσροφητικής του ικανότητας. Έχει τη δυνατότητα να προσροφήσει από 80-100% [19] μέχρι 200% του βάρους του σε νερό [14].

Η γενική σειρά για την ικανότητα προσρόφησης του ατταπουλγίτη είναι η εξής: νερό > αλκοόλες > οξέα > αλδεΰδες > κετόνες > n-ολιφίνες > φυσικοί εστέρες > αρωματικές ενώσεις > κυκλοπαραφίνες > παραφίνες [αποχρωματιστικά λάδια].

Βάσει των παραπάνω ιδιοτήτων του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε χρώματα, καλλυντικά, υγρά καθαριστικά/απορρυπαντικά και σαμπουάν, καλαφατικά και σφραγιστικά υλικά, ειδικές (flexographic) μελάνες, στιλβωτικά και συγκολλητικά, ως προσροφητικό μέσο (absorbent) λαδιού και ακαθαρσιών ζώων, ως συνεκτικό μέσο ζωοτροφών, ως υλικό κατασκευής στεγών και τέλος στο σχηματισμό πολφού (λάσπης) γεωτρήσεων.

Η θερμική επεξεργασία της ατταπουλγιτικής αργίλου είναι ικανή να επιφέρει μεταβολές στις φυσικοχημικές ιδιότητες του δείγματος. Η ειδική επιφάνεια του ατταπουλγίτη, είναι αυτή που επηρεάζεται κυρίως από τη θερμική επεξεργασία και είναι δυνατόν να μεταβάλλει τη προσροφητική ικανότητα του ορυκτού. Επίσης, η πύρωση της αργίλου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ναννοπορώδους της, καθώς απομακρύνει ποσότητα νερού που υπάρχει στο ορυκτό από την επιφάνεια και τον ενδοστρωματικό του χώρο, μέσω της αφυδάτωσης η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη θέρμανση του ορυκτού [9]. Πέρα όμως από τις δομικές μεταβολές που παρατηρούνται, η θερμική κατεργασία επιδρά στα χαρακτηριστικά της υφής καθώς και στην ικανότητα διασποράς της αργίλου.

Περιβαλλοντικές εφαρμογές:

Αναφέρονται ενδεικτικά εφαρμογές του ορυκτού σε περιπτώσεις απορρύπανσης εδαφών

Οι Álvarez-Ayuso et al., (2003) [2] μελέτησαν τη προσροφητική ικανότητα του ατταπουλγίτη σε σχέση με μόλυβδο, χαλκό, ψευδάργυρο και κάδμιο, προκειμένου να εξετάσουν την καταλληλότητα του σε περιπτώσεις περιβαλλοντικής αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων από τα συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα. Οι μέγιστες τιμές ρόφησης ήταν 37,2 mg/g για το μόλυβδο, 17,4 mg/g για το χαλκό, 7,11 mg/g για τον ψευδάργυρο και 5,83 mg/g για το κάδμιο σε pH 5-6. Η συγκέντρωση των μετάλλων ήταν σημαντικά μειωμένη με οποιαδήποτε συγκέντρωση του ατταπουλγίτη να εφαρμόζεται στο έδαφος (1, 2, 4%), αν και η μεγαλύτερη μείωση πραγματοποιείται από δόση 4%. Οι μελέτες έδειξαν επίσης υψηλή μείωση στο μεταλλικό διάλυμα έκπλυσης (50% για το μόλυβδο, 59% για το χαλκό, 52% για τον ψευδάργυρο και 66% για το κάδμιο), όταν εφαρμόστηκε δόση ατταπουλγίτη 4%.

Οι Zhang M., et al., (2011) [45] χρησιμοποίησαν τέσσερα ορυκτά (ασβεστόλιθος (AL), φωσφορίτης (RP) , ατταπουλγίτης (PG), και φωσφορικό ασβέστιο- μαγνήσιο (CMP)), και τα αξιολόγησαν ώστε να καθοριστεί η ικανότητά σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων σε μολυσμένα εδάφη αστικών περιοχών. Δύο αστικά εδάφη που είχαν ρυπανθεί από κάδμιο, χαλκό, ψευδάργυρο και μόλυβδο επιλέχθηκαν

και τροποποιήθηκαν στο εργαστήριο με τα ορυκτά για 12 μήνες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εφαρμογή των ανόργανων υλικών μείωσαν τα ανταλλάξιμα μέταλλα με τη σειρά Pb, Cd > Cu > Zn. Η μείωση του ανταλλάξιμου κλάσματος βαρέων μετάλλων στα εδάφη τροποποιήθηκε με διαφορετικές ορυκτές ύλες ακολουθώντας τη σειρά CMP, PG > AL> RP. Οι θεραπείες με CMP και PG ήταν πιο αποτελεσματικές από αυτές με AL και RP για τη σταθεροποίηση βαρέων μέταλλα σε ρυπασμένα αστικά εδάφη.

Οι Zotiadis et al. (2012) [47] σε πιλοτική κλίμακα εφαρμογής χρησιμοποίησαν ατταπουλγιτική άργιλο ως πρόσθετο για την επί τόπου σταθεροποίηση τοξικών μετάλλων σε ρυπασμένο έδαφος σε αστική περιοχή του Λαυρίου. Η αναλογία ατταπουλγίτη / ρυπασμένου εδάφους, που εφαρμόσθηκε ως βέλτιστη προσδιορίσθηκε στο 4 % από τα στοιχεία προηγούμενης εργαστηριακής έρευνας. Η μείωση του υδατο-εκχυλίσιμου κλάσματος των μετάλλων στο έδαφος κατά την πιλοτική εφαρμογή προσδιορίσθηκε ίση με 17% για τον Cu, 50% για τον Pb, 45% για τον Zn, 41% για τον Cd, 46% για τον Ag, 18% για τον As, 47% για τον Mn, 45% για τον Ba, και 29% για τον Sb.

Πιο άφθονες είναι οι βιβλιογραφικές αναφορές σε εφαρμογές του ορυκτού σε περιπτώσεις απορρύπανσης υδατικών διαλυμάτων. Ενδεικτικά αναφέρονται οι παρακάτω:

Οι Aisa et al., (2005) [1] χρησιμοποίησαν ατταπουλγιτική άργιλο ως σταθεροποιητικό παράγοντα, σε περιπτώσεις ρυπασμένων υδατικών διαλυμάτων από Zn. Ο στόχος αυτής της έρευνας ήταν να καθοριστούν οι χημικοί δεσμοί που σχηματίζονται από τον Zn και την ατταπουλγιτική άργιλο.

Potgieter et al., (2006) [30] διερεύνησαν τη χρήση της ατταπουλγιτικής αργίλου που εξορύσσεται στην περιοχή Dwaalboom της Νότιας Αφρικής, ως προσροφητικό μέσο με σκοπό την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων όπως ο μόλυβδος, το νικέλιο , το χρώμιο και ο χαλκός από υδατικά διαλύματα. Η προσρόφηση των μετάλλων αυτών επί του ατταπουλγίτη μελετήθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο δοκιμών ενός σταδίου (batch method) σε θερμοκρασία δωματίου. Η ικανότητα προσρόφησης υπολογίστηκε από την ισόθερμο Langmuir και ήταν 62,1 mg Pb (II) /g, 33,4 mg Ni (II) /g, 58,5 mg Cr (VI) /g και 30,7 mg Cu (II) /g σε pH 7,0 στους 25 ± 1 ° C για μέγεθος σωματιδίων αργίλου 125 μm. Τα πειράματα έδειξαν ότι η προσρόφηση αυξάνει με την αύξηση του χρόνου επαφής, τη ποσότητα του προσροφητικού μέσου και του pH του διαλύματος. Η προσρόφηση των μετάλλων από μονοστοιχιακά διαλύματα ακολούθησε τη σειρά : Pb > Cr > Νί > Cu. Δεδομένα από τη μελέτη αυτή απέδειξαν ότι μεταλλικά κατιόντα του υδατικού διαλύματος μπορούν να προσροφηθούν επιτυχώς σε σημαντικές ποσότητες από την ατταπουλγιτική άργιλο.

Οι Shirvani et al., (2006) [33] κατασκεύασαν τις ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης του καδμίου (Cd) σε υδατικά διαλύματα με τη προσθήκη ατταπουλγίτη, σεπιόλιθου και ασβεστίτη για να ελέγξουν την αναστρεψιμότητα του φαινομένου. Το πείραμα της προσρόφησης Cd διεξήχθη σε οκτώ διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος Cd, ενώ αμέσως μετά πραγματοποιήθηκε πείραμα εκρόφησης με τη μέθοδο διαδοχικών αραιώσεων σε πέντε διαδοχικά στάδια εκρόφησης. Το μέσο ποσό του Cd που απελευθερώνεται

μετά από πέντε στάδια εκρόφησης, ήταν 13,8% , 2,2% και 3,6% για τον ατταπουλγίτη, τον σεπιόλιθο και ασβεστίτη, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι ένα μεγάλο μέρος του Cd κατακρατείται ανεπίστρεπτα από τα ορυκτά.

Οι Ye et al., (2006) [44] μελέτησαν την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υδατικό διάλυμα με τη χρήση φυσικού ατταπουλγίτη και τροποποιημένου χημικά (+HCl) ή θερμικά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η τροποποιημένη ατταπουλγιτική άργιλος είχε μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από το φυσικό ατταπουλγίτη, αποτέλεσμα που μπορεί να αποδοθεί στις δομικές αλλαγές που υπέστησαν τα υλικά, ενώ οι ποσότητες προσροφημένων φωσφορικών τείνουν να μειωθούν με την αύξηση του pH για όλα τα δείγματα. Ο τροποποιημένος ατταπουλγίτης αποτέλεσε αποτελεσματικό και χαμηλού οικονομικού κόστους προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα.

Οι Álvarez-Ayuso και Garcia- Sanchez (2007) [7] μελέτησαν τη προσροφητική ικανότητα του ατταπουλγίτη σε σχέση με το κάδμιο, με σκοπό να αξιολογήσουν τη καταλληλότητα του για χρήση του σε συστήματα καθαρισμού νερού. Με τη μέθοδο δοκιμών ενός σταδίου εξέτασαν την επίδραση παραγόντων όπως η συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου, το pH, ο χρόνος επαφής, η ιοντική ισχύς και η συγκέντρωση του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα.

Οι Wang et al., (2007) [42] μελέτησαν μια σειρά από τροποποιημένους ατταπουλγίτες που παρασκευάστηκαν έπειτα από κατεργασία με οξύ και θερμική επεξεργασία, ενώ τα ενεργοποιημένα δείγματα εφαρμόστηκαν ως προσροφητικά για την απομάκρυνση Cd (II) από υδατικά διαλύματα, καθώς επίσης ερευνήθηκαν οι επιδράσεις των διαφόρων πειραματικών παραμέτρων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ικανότητα προσρόφησης του κατεργασμένου με οξύ ατταπουλγίτη για το Cd (II) αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης Cd (II) στο διάλυμα, του χρόνου επαφής και το pH διαλύματος. Διαπιστώθηκε ότι η ικανότητα προσρόφησης του ενεργοποιημένου ατταπουλγίτη αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης HCl και της θερμοκρασίας θέρμανσης, ενώ η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του κατεργασμένου με οξύ και θερμικά επεξεργασμένου ατταπουλγίτη για το Cd (II) ελήφθη με 12 mol/L HCl και στους περίπου 300^0C.

Οι El-mofty et al., (2008) [14] πραγματοποίησαν μία σειρά δοκιμών προσρόφησης για να προσδιορίσουν την προσροφητική ικανότητα του ατταπουλγίτη, σε ιόντα όπως κοβάλτιο, νικέλιο, μόλυβδο και κάδμιο που υπήρχαν σε υγρά απόβλητα. Από τις δοκιμές επιβεβαιώνεται ότι η ανταλλαγή ιόντων είναι σχεδόν πλήρης μετά από 30 δευτερόλεπτα υποδεικνύοντας τη γρήγορη κινητική της διαδικασίας ανταλλαγής ιόντων, ενώ η βέλτιστη συγκέντρωση προσροφητικού είναι 50g/L. Οι ισόθερμες προσρόφησης που κατασκευάστηκαν ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων και του pH αποκαλύπτουν ότι η προσρόφηση των ιόντων μετάλλου αυξάνει με την εξής σειρά Co <Ni < Cd <Pb . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ατταπουλγίτης είναι ένα αποτελεσματικό αργιλικό ορυκτό για την απομάκρυνση των τοξικών ιόντα μετάλλων από υγρά απόβλητα.

Οι Fan et al., (2008) [15] μελέτησαν την απομάκρυνση Ni από υδατικά διαλύματα με τη χρήση ατταπουλγίτη, λόγω της ισχυρής προσροφητικής ικανότητας του. Το δείγμα του ατταπουλγίτη τροποποιήθηκε με τριβασικό κιτρικό αμμώνιο (ACT) και χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό για την απομάκρυνση Ni^{+2} από υδατικά διαλύματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο χημικά τροποποιημένος

ατταπουλγίτης ήταν πιο αποδοτικός από τον μη τροποποιημένο ατταπουλγίτη στην απομάκρυνση των Ni^{+2} από υδατικά διαλύματα. Ο χημικά τροποποιημένος ατταπουλγίτης αποδείχθηκε κατάλληλο υλικό για την απομάκρυνση Ni^{+2} από υδατικά διαλύματα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία λυμάτων, λόγω του αρνητικού φορτίου επιφάνειας και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας του ορυκτού.

Οι Fan et al., (2009) [16] μελέτησαν την απομάκρυνση Pb (II) από υδατικό διάλυμα με τη χρήση ατταπουλγίτη. Η προσρόφηση μελετήθηκε ως συνάρτηση του pH, της ιονικής ισχύος και της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση του Pb (II) από τον ατταπουλγίτη ήταν έντονα εξαρτώμενη από το pH, και ασθενώς εξαρτώμενη από την ιοντική ισχύ.

Οι Gan F., et al., (2009) [20] μελέτησαν την απόδοση θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη για την απομάκρυνση φωσφορικών από υδατικά διαλύματα. Το ορυκτό τροποποιήθηκε θερμικά σε θερμοκρασίες 100-1000^{0}C για 2 ώρες. Η θερμική ενεργοποίηση αύξησε την ικανότητα ρόφησης του σε φωσφορικά, με τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα να παρουσιάζεται από τον ατταπουλγίτη που είχε τροποποιηθεί θερμικά στους 700^{0}C και με την απομάκρυνση να ευνοείται σε όξινο περιβάλλον. Η θερμική τροποποίηση του ορυκτού φαίνεται να επιφέρει σημαντικές αλλαγές στην κρυσταλλική δομή του ατταπουλγίτη.

Οι Wang et al., (2011) [41] προσπάθησαν να αναπτύξουν μια μεθοδολογία απομάκρυνσης χουμικών οξέων (HA) από το νερό με τη χρήση υψηλής απόδοσης υλικών χαμηλού κόστους. Εξέτασαν την αποτελεσματικότητα της χρήσης ατταπουλγίτη στη προσρόφηση συγκεντρώσεων χουμικών οξέων ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης HA, του χρόνου ισορροπίας, του pH του διαλύματος, της ιοντικής ισχύος , της θερμοκρασίας, και της ποσότητας του ατταπουλγίτη. Η μέγιστη προσρόφηση των HA από τον ατταπουλγίτη ήταν 17 mg/g στους 20°C. Η ισορροπία επιτεύχθηκε σε 2 ώρες και σε pH 6-7.

Οι Thanos et al., (2012) [37] μελέτησαν την απομάκρυνση Cr (VI) από υδατικά διαλύματα με τη χρήση διαφόρων ορυκτών, όπως ζεόλιθος, μπεντονίτης, διογκωμένος βερμικουλίτης και ατταπουλγίτης. Τα ορυκτά αυτά τροποποιήθηκαν με τη χρήση βρωμιούχου δεκαεξυλαμμωνίου (HDTMA - Br). Οι παράμετροι της έρευνας ήταν η συγκέντρωση και το pH του HDTMA – Br, στο οποίο διεξήχθη η διαδικασία τροποποίησης, το pH (3-9) του διαλύματος, ο τύπος του τροποποιημένου ορυκτού και η συγκέντρωση του, ο χρόνος επαφής και η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου στο διάλυμα. Το βέλτιστο pH για τη προσρόφηση του Cr (VI) ήταν 4, σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Τη μέγιστη προσρόφηση παρουσίασαν με σειρά τα: βερμικουλίτης > μπεντονίτης > ατταπολγίτης > ζεόλιθος.

Οι Awadh et al., (2013) [4] μελέτησαν τη χρήση ατταπουλγιτικής αργίλου η οποία συλλέχθηκε από περιοχές της δυτικής ιρακινής ερήμου, ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση Pb από υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο δοκιμών ενός σταδίου. Μία σειρά δοκιμών προσρόφησης διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό του μηχανισμού ρόφησης και της προσροφητικής ικανότητας του ατταπουλγίτη. Πρότυπα υδατικά διαλύματα Pb γνωστών συγκεντρώσεων (10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, και 250 ppm), αναμίχθηκαν με 1g ατταπουλγίτη, ο τελικός όγκος των διαλυμάτων ήταν 100ml και αναδεύτηκαν για 1h σε

θερμοκρασία 25°C. Στη συνέχεια, τα διαλύματα διηθήθηκαν και εξετάστηκε η επίδραση που έχουν στη προσροφητική ικανότητα της αργίλου παράγοντες όπως η συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου, ο χρόνος επαφής, το pH και η συγκέντρωση του Pb στο υδατικό διάλυμα. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν μείωση του Pb στο διάλυμα ως και 99,5% για συγκέντρωση 10 ppm Pb στο διάλυμα, ενώ η μείωση ήταν 22.22% για συγκέντρωση 250 ppm Pb στο διάλυμα.

2.3 Χαρακτηριστικά προσροφητικού υλικού στην παρούσα έρευνα

Ο ατταπουλγίτης που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία, προέρχεται από τα κοιτάσματα αργίλων της Δυτικής Μακεδονίας, σε περιοχή ΒΑ της πόλης των Γρεβενών. Πρόκειται για κοίτασμα υψηλής ποιότητας και σημαντικού οικονομικού ενδιαφέροντος. Το κοίτασμα αποτελείται από ατταπουλγίτη, σμηκτίτη και μείγματα αυτών, ενώ στο αντικείμενο αυτό δραστηριοποιείται η εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε., η οποία λειτουργεί λατομεία στη περιοχή του Δήμου Αιανής του νομού Κοζάνης. Η εταιρία εκτός από την ανάκτηση των κοιτασμάτων, έχει προχωρήσει σε εγκατάσταση υπερσύγχρονης μονάδας επεξεργασίας αργίλων στη περιοχή Κνίδη του νομού Γρεβενών, ετήσιας δυναμικότητας μεγαλύτερη από 100.000 τόνους. Η επεξεργασία του υλικού περιλαμβάνει φυσική ξήρανση, πρόθραυση, θραύση, ξήρανση και θερμική ενεργοποίηση, λειοτρίβηση, κοσκίνηση και κοκκομετρική διαβάθμιση και τυποποίηση.

Το κοίτασμα αποτελεί τμήμα της λεκάνης Βέντζια [23], η οποία με τη σειρά της αποτελεί μέρος μιας μεγαλύτερης ηπειρωτικής λεκάνης που διαμορφώθηκε στη περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας κατά τη διάρκεια του Άνω Πλειοκαίνου – Κάτω Πλειστοκαίνου. Οι διαστάσεις της λεκάνης είναι 6 km πλάτος και 22 km μήκος, με συνολική έκταση ~70km^2. Το υπόβαθρο της αποτελείται κυρίως από υπερβασικά πετρώματα του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου, καθώς και από μολασσικά ιζήματα της Μεσοελληνικής αύλακας. Το κοίτασμα σχηματίστηκε με πιθανά με διαγενετικό μετασχηματισμό προϋπάρχοντος αμμώδους σμηκτιτικού υλικού, το οποίο προήλθε από την εξαλλοίωση των υπερμαφικών πετρωμάτων του υποβάθρου. Ο ατταπουλγίτης συνοδεύεται από Mg- Fe- σμηκτίτη (σαπωνίτη), τα αποθέματα του οποίου επίσης θεωρούνται σημαντικά. Στα στρώματα της λεκάνης Βέντζια που υπερτερεί ο ατταπουλγίτης, οι συγκεντρώσεις του καθαρού ατταπουλγίτη κυμαίνονται από 60-95% [23]. Οι κύριες φάσεις ορυκτών που αναγνωρίστηκαν στα στρώματα αυτά είναι: χαλαζίας, σμηκτίτης, σερπεντίνης (λιζαρδίτης ή/και αντιγορίτης) χωρίς ασβεστίτη.

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα έρευνα αποτελεί εργαστηριακό δείγμα τύπου AVM (μη τροποποιημένο) της ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε και κωδικοποιήθηκε ως ΑΗ. Ο τύπος αυτός προκύπτει μετά από θερμική επεξεργασία του φυσικού υλικού σε θερμοκρασία 105°C οπότε επιτυγχάνεται η μέγιστη ικανότητα διασποράς στο νερό. Ο προσδιορισμός των φυσικών χαρακτηριστικών του πρότυπου δείγματος ατταπουλγιτικής αργίλου (ΑΗ), πραγματοποιήθηκε στο πιστοποιημένο (ΕΣΥΔ) Εργαστήριο Εδαφομηχανικής-Βραχομηχανικής της εταιρίας ΕΔΑΦΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΤΕ. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το πρότυπο δείγμα (ΑΗ) κοκκομετρικά χαρακτηρίζεται ως ελαστική ιλύς (ΜΗ), υψηλής πλαστικότητας. Η περιεκτικότητα του σε χάλικες, άμμο, ιλύ και άργιλο προσδιορίστηκε ίση με 0%, 1,0%, 67,5%, 31,5% αντίστοιχα. Το όριο υδαρότητας προσδιορίστηκε ίσο με LL= 98.8%, το όριο πλαστικότητας ίσο με PL= 65.3%, ενώ ο δείκτης πλαστικότητας ίσος με PI=33.5%. Τέλος, η φυσική του υγρασία προσδιορίστηκε ίση με 4,9%. Οι ολικές χημικές αναλύσεις της ατταπουλγιτικής αργίλου τύπου AVM (ΑΗ) για κύρια στοιχεία πραγματοποιήθηκαν σε τριπλέτες (3) στα αναλυτικά εργαστήρια ACME Analytical Labs στον Καναδά με σύντηξη του δείγματος με $LiBO_2$ και μέτρηση με τη μέθοδο XRF για οξείδια κύριων στοιχείων και απώλεια πύρωσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.3.1**

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	MnO	TiO2	P2O5	Cr2O3	Ba	LOI	SUM
% wt.	54.1	9.79	8.49	0.36	6.76	0.3	0.82	0.05	0.48	0.02	0.202	0.02	18.37	99.98
Kastritis (2003)	58.8-60		6.3-8.2		6.34-12.6									

Πίνακας 2.3.1: Οι ολικές χημικές αναλύσεις της ατταπουλγιτικής αργίλου τύπου AVM (AH) και οι χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα αποτελούμενα από 90-95% ατταπουλγίτη της λεκάνης Βέντζια από Kastritis et al., 2003 [23].

2.4 Δοκιμές ενός σταδίου και ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης

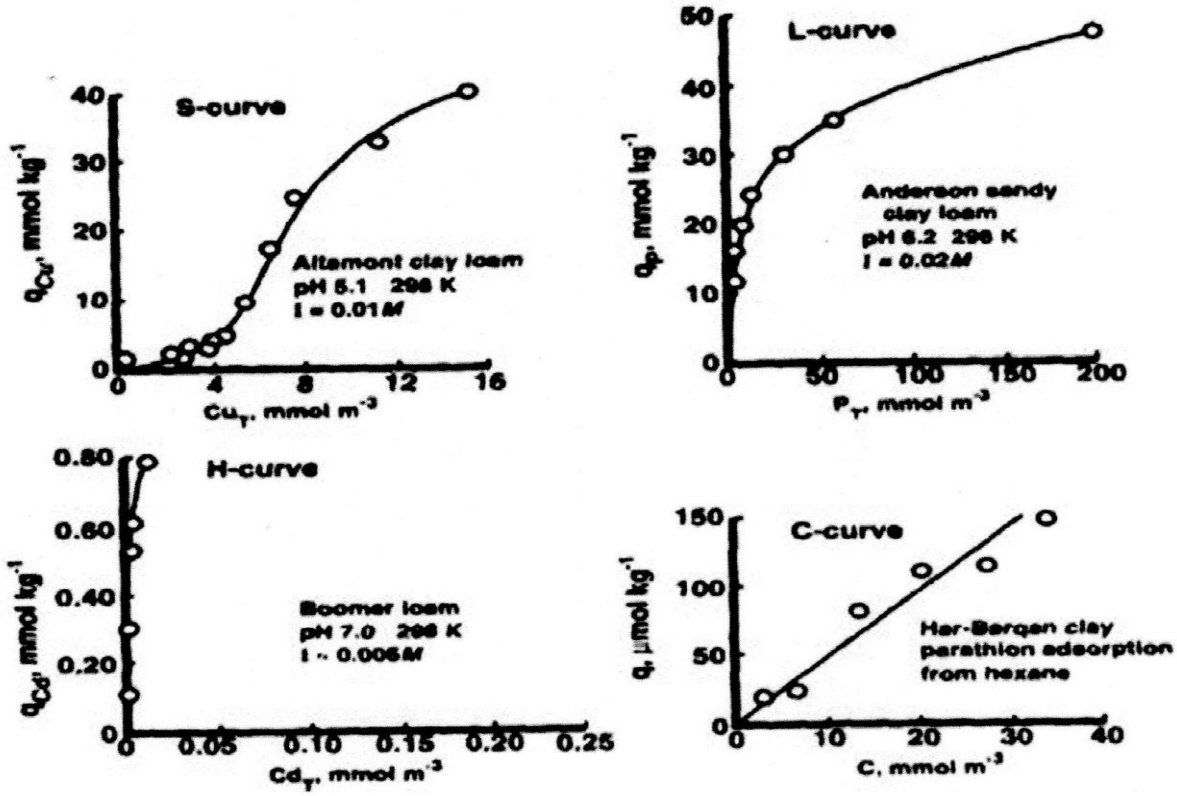
Σε περιπτώσεις που μας ενδιαφέρει να εξετάσουμε τη προσροφητική ικανότητα των αργιλικών ορυκτών για συγκεκριμένα κατιόντα, συνήθης πρακτική αποτελεί ο πειραματικός έλεγχος εξαιτίας των μεταβλητών που εμπλέκονται στη διαδικασία. Ουσιαστικά, με αυτό τον τρόπο προσδιορίζεται η κατανομή ενός συγκεκριμένου κατιόντος μεταξύ υδατικών διαλυμάτων και αργιλικών ορυκτών. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία, για το προσδιορισμό κατανομής κατιόντων μολύβδου (Pb) και χαλκού (Cu), σε αντίστοιχα υδατικά διαλύματα και ατταπουλγιτικής αργίλου, καλείται μέθοδος δοκιμών ενός σταδίου (batch test) [12]. Με τη μέθοδο αυτή, το προς μελέτη υλικό αναμιγνύεται με διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης συγκεκριμένου κατιόντος, στη συνέχεια ρυθμίζεται το pH του διαλύματος και το μίγμα αναδεύεται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, μέχρι την επίτευξη ισορροπίας. Στη συνέχεια, μετράται η συγκέντρωση του κατιόντος στο διάλυμα και από τη μεταβολή στη συγκέντρωση υπολογίζεται η κατανομή του κατιόντος ανάμεσα στο διάλυμα και το προσροφητικό μέσο. Τα πειράματα επαναλαμβάνονται για διαφορετικές συγκεντρώσεις κατιόντων, διαφορετικά ιοντικά φορτία των διαλυμάτων και διαφορετικά pH, για να υπολογιστεί η επίδραση των παραμέτρων αυτών στη μελετώμενη διαδικασία προσρόφησης. Έπειτα από το τέλος της πειραματικής διαδικασίας, συγκρίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα με ισόθερμες προσρόφησης.

Γενικά, ο συνήθης τρόπος έκφρασης των πειραματικών δεδομένων της προσρόφησης είναι οι ισόθερμες καμπύλες, οι οποίες παρουσιάζουν τη κατανομή ενός συστατικού μεταξύ μιας υδατικής φάσης και στερεών σωματιδίων (προσροφητικού μέσου). Ουσιαστικά, παριστάνουν γραφικά την προσροφούμενη ποσότητα ενός ιόντος προς την αρχική ποσότητα του ιόντος στο διάλυμα, σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και pH. Ως ισόθερμη προσρόφησης για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία και pH, ορίζεται η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφειθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα [54]. Για πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις η κατανομή αυτή μπορεί να είναι γραμμική, γενικά όμως παρατηρούνται πιο πολύπλοκες σχέσεις και η κατανομή των συστατικών ποικίλει ανάλογα, σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης. Για πολύ χαμηλές

συγκεντρώσεις, το σύστημα συμπεριφέρεται ιδανικά και η κατανομή μεταξύ της υδατικής φάσης και του προσροφητικού μέσου είναι σταθερή. Με την αύξηση της συγκέντρωσης η συμπεριφορά αποκλίνει από την ιδανική, ενώ σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να έχουμε καταβύθιση με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος, δηλαδή να έχει δημιουργηθεί κορεσμός του διαλύματος.

Γενικά, η συγκέντρωση του μεταλλικού κατιόντος επηρεάζει την ρόφησή του από την άργιλο. Ο γενικός κανόνας είναι ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου προκαλεί την ρόφηση μεγαλύτερων συγκεντρώσεων αυτού. Αυτό βέβαια δεν γίνεται συνεχώς όσο η συγκέντρωση του μετάλλου ολοένα αυξάνεται, διότι ο ρυθμός ρόφησης ελαττώνεται, καθώς επέρχεται σταδιακά κορεσμός του προσροφητικού υλικού. Η ελάττωση του ρυθμού εμφανίζεται ως περιοχή πλατώ στις γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τις συγκεντρώσεις που δεσμεύτηκαν από το υπόστρωμα ως προς τη συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει στην υδατική φάση. Κατά την προσρόφηση λοιπόν διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής, ενώ περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή.

Η προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί με τέσσερις γενικούς τύπους καμπυλών (S, L, H, C) (**Εικόνα 2.4.1**).



Εικόνα 2.4.1: οι τέσσερις γενικές κατηγορίες ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης [35].

- Ισόθερμη τύπου S: η κλίση εμφανίζει δύο βήματα αύξησης, ένα μικρό αρχικά το οποίο αυξάνει αργότερα με την αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος, αλλά βαθμιαία μειώνεται και καθίσταται μηδενική, καθώς οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης καλύπτονται. Τέτοιου είδους καμπύλες, υποδεικνύουν χαμηλή συγγένεια προσρόφησης μεταξύ της επιφάνειας και του ιόντος σε χαμηλές συγκεντρώσεις, η οποία αυξάνει καθώς αυξάνει η συγκέντρωση.
- Ισόθερμη τύπου L: χαρακτηρίζεται από τη μείωση της κλίσης καθώς η συγκέντρωση αυξάνει, διότι οι κενές διαθέσιμες θέσεις καλύπτονται. Η προσρόφηση αυτού του τύπου υποδηλώνει υψηλή προσροφητική συγγένεια σε χαμηλές συγκεντρώσεις, η οποία μειώνεται καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του ιόντος του διαλύματος.
- Ισόθερμη τύπου H: αναφέρεται σε υψηλή χημική συγγένεια μεταξύ προσροφημένης ουσίας και προσροφητικού μέσου, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται σύμπλοκα εσωτερικής επιφάνειας.
- Ισόθερμη τύπου C: δηλώνει την έλλειψη ειδικού δεσμού μεταξύ προσροφημένης ουσίας και προσροφητικού μέσου και αναφέρεται στη κατανομή των μορίων της προσροφημένης ουσίας στη διεπιφάνεια στερεού- υγρού.

<u>Εμπειρικά μοντέλα:</u>

Σε περιπτώσεις κατά τις οποίες τα χαρακτηριστικά προσρόφησης ποικίλουν σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του συστατικού στο διάλυμα, χρησιμοποιούνται συνήθως οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich για να περιγράψουν τη συμπεριφορά της προσρόφησης [24], [18], [12].

✓ Η εξίσωση LANGMUIR χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη προσρόφηση. Οι προϋποθέσεις που απαιτούνται για να ισχύει η εξίσωση είναι οι εξής:

1) Η προσρόφηση εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων, οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τη μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, η οποία εκφράζει και τη μέγιστη προσρόφηση
2) Η προσρόφηση είναι αναστρέψιμη
3) Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους
4) Όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από τη κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση του προσροφήματος στην έκταση της επιφάνειας

Οι περισσότερες από τις παραπάνω παραδοχές δεν γίνονται δεκτές για ετερογενείς επιφάνειες, όπως είναι αυτές των εδαφών.

Η εξίσωση LANGMUIR, εκφράζεται από τη σχέση:

$$q_e = \frac{K_L C_e q_m}{1 + K_L C_e}$$

Όπου, q_e, η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg/g)

Ce, η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mg/L)

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

q_m, η σταθερά που αντιπροσωπεύει τη μέγιστη τιμή της προσρόφησης, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας.

Η παραπάνω εξίσωση, συνήθως χρησιμοποιείται τροποποιημένη υπό τη γραμμική της μορφή:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$$

Ωστόσο, προκειμένου να προβλέψουμε αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή όχι στην ισόθερμη αυτή, υπολογίζεται και ο αδιάστατος συντελεστής R_L:

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

Όπου, Co, η μέγιστη αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (mg/L), στο εύρος συγκεντρώσεων που εξετάστηκαν

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

Ο αδιάστατος συντελεστής R_L, έχει την εξής φυσική σημασία:

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

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

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

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

Πολλοί ερευνητές, έδειξαν ότι τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγραφούν με τη προσομοίωση της προσρόφησης με την εξίσωση της ισόθερμης του LANGMUIR από επιμέρους γραμμικά τμήματα, αποδίδοντας τα σε διαφορετικές θέσεις προσρόφησης.

Άλλες μελέτες, έδειξαν ότι η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμη αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης

είναι η προσρόφηση. Αντίθετα, οι αποκλίσεις από την ισόθερμη LANGMUIR, υποδεικνύουν κατακρήμνιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με τη προσρόφηση. Είναι σημαντικό να σημειωθεί, ότι δε μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μιας ουσίας από την ισόθερμη LANGMUIR, καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η ισόθερμη LANGMUIR μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμνιση.

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

Η εξίσωση FREUNDLICH , εκφράζεται από τη σχέση:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$$

Όπου, q_e, το ποσό της ουσίας που προσροφάται (mg/g)

K_F, η σταθερά που εκφράζει τη προσροφητική ικανότητα του στερεού
Ce, η συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος σε κατάσταση ισορροπίας (mg/L)
nF, η σταθερά προσρόφησης

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

Με βάση τη τιμή του l/n, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης:

l/n>1, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή (unfavorable)

l/n=1, η διαδικασία της προσρόφησης είναι γραμμική

l/n<1, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή (favorable)

l/n=0, η διαδικασία της προσρόφησης είναι μη αντιστρέψιμη

Πολλές φορές η εξίσωση, χρησιμοποιείται με τη γραμμική μορφή της:

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

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

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

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Θερμική επεξεργασία ατταπουλγίτη ως τεχνική τροποποίησης του προσροφητικού υλικού

Η παρατεταμένη έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες αποτελεί μια απλή μέθοδο τροποποίησης του ατταπουλγίτη. Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας, ως αποτέλεσμα θερμικής κατεργασίας της αργίλου, έχει σαν συνέπεια τη βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας του ορυκτού. Γενικά, ο ατταπουλγίτης περιέχει 3 είδη νερού σε θερμοκρασία δωματίου [9], [21]:

- Προσροφημένο νερό στην επιφάνεια του ορυκτού
- Ζεολιθικό νερό, ασθενώς δεσμευμένο σε κανάλια
- Νερό που αποτελεί συστατικό του κρυσταλλικού πλέγματος και είναι ισχυρά δεσμευμένο

Η απομάκρυνση του νερού και του μη-αργιλικού υλικού από το τελικό προϊόν, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων κέντρων προσρόφησης για την απομάκρυνση ρυπογόνων ενώσεων από υδατικά διαλύματα και την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας της ατταπουλγιτικής αργίλου.

Τα τροποποιημένα δείγματα ατταπουλγίτη, παρασκευάστηκαν έπειτα από θερμική επεξεργασία, κατά την οποία 50g ατταπουλγιτικής αργίλου πυρώθηκαν σε κατάλληλο φούρνο για 4h στους 130, 330, 500, 800^{0}C. Στη συνέχεια παρέμειναν εντός του φούρνου με κλειστό το θερμοστάτη για 24h ώστε να ψυχθούν σταδιακά και τέλος, τα θερμικά τροποποιημένα δείγματα τοποθετήθηκαν εντός ξηραντήρα μέχρι τη χρήση τους. Η διαδικασία θερμικής επεξεργασίας της ατταπουλγιτικής αργίλου, παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα 1.

3.2 Παρασκευή πρότυπων υδατικών διαλυμάτων μολύβδου και χαλκού

Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και των δοκιμών ρόφησης, χρησιμοποιήθηκαν τεχνητά διαλύματα μολύβδου και χαλκού. Πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης σε μόλυβδο και χαλκό, παρασκευάστηκαν διαλύοντας ορισμένο ποσό (g) νιτρικού μολύβδου [$Pb(NO_3)_2$] και νιτρικού χαλκού [$Cu(NO_3)_2*3H_2O$] αντίστοιχα, σε απεσταγμένο νερό. Η διαδικασία παρασκευής πρότυπων υδατικών διαλυμάτων μολύβδου και χαλκού, παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα 2.

3.3 Δοκιμές ενός σταδίου

Επίδραση συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού

Σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας, ήταν να εξεταστεί η επίδραση που έχει η μεταβολή της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού, στην ικανότητα προσρόφησης κατιόντων μετάλλων.

Διαδικασία:
Για το μόλυβδο ισχύει: σε 50ml πρότυπου διαλύματος μολύβδου [$Pb(NO_3)_2$], συγκέντρωσης 50 mg/L, προστέθηκε ατταπουλγιτική άργιλος θερμικά τροποποιημένη και μη, σε συγκεντρώσεις 0, 2, 5, 10, 15 g/L. Έπειτα από ανάδευση 2h σε σταθερή θερμοκρασία 22°C, τα δείγματα που προέκυψαν από την ανάμιξη, διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το pH και η θερμοκρασία τους, και τέλος αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα σε σκοπό τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του Pb. Η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα 3.

Για το χαλκό ισχύει: σε 50ml πρότυπου διαλύματος χαλκού [Cu(NO3)2*3H2O], συγκέντρωσης 50 mg/L, προστέθηκε ατταπουλγιτική άργιλος θερμικά τροποποιημένη και μη, σε συγκεντρώσεις 0, 2, 5, 10, 15g/L. Έπειτα από ανάδευση 2h σε σταθερή θερμοκρασία 25°C, τα δείγματα που προέκυψαν από την ανάμιξη, διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το pH και η θερμοκρασία τους, και τέλος αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα σε σκοπό τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του Cu. Η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα 3.

Επίδραση pH

Σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας, ήταν να εξεταστεί η επίδραση που έχει η μεταβολή του pH του διαλύματος, στην ικανότητα προσρόφησης κατιόντων μετάλλων.

Διαδικασία:

Για το μόλυβδο ισχύει: σε 50ml πρότυπου διαλύματος μολύβδου [$Pb(NO_3)_2$], συγκέντρωσης 50 mg/L, προστέθηκε ατταπουλγιτική άργιλος θερμικά τροποποιημένη και μη, συγκέντρωσης 10 g/L, με το pH του διαλύματος να έχει ρυθμιστεί σε τιμές 2-12, με τη χρήση διαλυμάτων HNO_3 0.1N & NaOH 0.1M. Έπειτα από ανάδευση 2h σε σταθερή θερμοκρασία 22°C, τα δείγματα που προέκυψαν από την ανάμιξη, διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το pH και η θερμοκρασία τους, και τέλος αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα σε σκοπό τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του Pb. Η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα 4.

Για το χαλκό ισχύει: σε 50ml πρότυπου διαλύματος χαλκού [Cu(NO3)2*3H2O], συγκέντρωσης 50 mg/L, προστέθηκε ατταπουλγιτική άργιλος θερμικά τροποποιημένη και μη, συγκέντρωσης 15 g/L, με το pH του διαλύματος να έχει ρυθμιστεί σε τιμές 2-12, με τη χρήση διαλυμάτων HNO_3 0.1N & NaOH 0.1M. Έπειτα από ανάδευση 2h σε σταθερή θερμοκρασία 25°C, τα δείγματα που προέκυψαν από την ανάμιξη, διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το pH και η θερμοκρασία τους, και τέλος αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα σε σκοπό τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του Cu. Η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα 4.

Επίδραση του χρόνου επαφής

Σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας, ήταν να εξεταστεί ο χρόνος που απαιτείται για να προσροφηθεί η μέγιστη δυνατή ποσότητα κατιόντων μετάλλων που βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα, από την ατταπουλγιτική άργιλο. Πρόκειται δηλαδή να υπολογιστεί ο απαιτούμενος χρόνος που χρειάζεται για να επέλθει ισορροπία στο σύστημα.

Διαδικασία:

Για το μόλυβδο ισχύει: σε 50ml πρότυπου διαλύματος μολύβδου [$Pb(NO_3)_2$], συγκέντρωσης 50 mg/L και pH= 4, προστέθηκε ατταπουλγιτική άργιλος σε συγκέντρωση 10 g/L. Έπειτα από ανάδευση 5, 30, 60, 90, 120 min σε σταθερή θερμοκρασία 22°C, τα δείγματα που προέκυψαν από την ανάμιξη, διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το pH και η θερμοκρασία τους, και τέλος αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα σε σκοπό τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του Pb. Η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα 5.

Για το χαλκό ισχύει: σε 50ml πρότυπου διαλύματος χαλκού [Cu(NO3)2*3H2O], συγκέντρωσης 50 mg/L και pH= 4, προστέθηκε ατταπουλγιτική άργιλος σε συγκεντρώσεις 15 g/L. Έπειτα από ανάδευση 5, 30, 60, 90, 120 min σε σταθερή θερμοκρασία 25°C, τα δείγματα που προέκυψαν από την ανάμιξη, διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το pH και η θερμοκρασία τους, και τέλος αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα σε σκοπό τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του Cu. Η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα 5.

Επίδραση ιοντικής ισχύος

Σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας, ήταν να εξεταστεί η επίδραση που έχει η ιοντική ισχύς, στην ικανότητα προσρόφησης κατιόντων μετάλλων.

Διαδικασία:
Για το μόλυβδο ισχύει: σε 50ml πρότυπου διαλύματος μολύβδου [$Pb(NO_3)_2$], συγκέντρωσης 50 mg/L και pH= 4, προστέθηκε ατταπουλγιτική άργιλος θερμικά τροποποιημένη και μη, σε συγκέντρωση 10 g/L και $NaNO_3$ σε συγκεντρώσεις 0,01/ 0,1/ 0,5 mol/L. Έπειτα από ανάδευση 2h σε σταθερή θερμοκρασία 22°C, τα δείγματα που προέκυψαν από την ανάμιξη, διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το pH και η θερμοκρασία τους, και τέλος αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα σε σκοπό τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του Pb. Η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα 6.

Για το χαλκό ισχύει: σε 50ml πρότυπου διαλύματος χαλκού [Cu(NO3)2*3H2O], συγκέντρωσης 50 mg/L και pH= 4, προστέθηκε ατταπουλγιτική άργιλος θερμικά τροποποιημένη και μη, σε συγκέντρωση 15 g/L και $NaNO_3$ σε συγκεντρώσεις 0,01/ 0,1/ 0,5 mol/L. Έπειτα από ανάδευση 2h σε σταθερή θερμοκρασία 25°C, τα δείγματα που προέκυψαν από την ανάμιξη, διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το

pH και η θερμοκρασία τους, και τέλος αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα σε σκοπό τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του Cu. Η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα 6.

Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης

Διαδικασία:
Για το μόλυβδο ισχύει: σε 50ml πρότυπου διαλύματος μολύβδου [$Pb(NO_3)_2$], συγκέντρωσης 25, 50, 75, 100 mg/L και pH= 4, προστέθηκε ατταπουλγιτική άργιλος θερμικά τροποποιημένη και μη, σε συγκέντρωση 10 g/L. Έπειτα από ανάδευση 2h σε σταθερή θερμοκρασία 22°C, τα δείγματα που προέκυψαν από την ανάμιξη, διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το pH και η θερμοκρασία τους, και τέλος αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα σε σκοπό τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του Pb. Η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα 7.

Για το χαλκό ισχύει: σε 50ml πρότυπου διαλύματος χαλκού [Cu(NO3)2*3H2O], συγκέντρωσης 25, 50, 75, 100 mg/L και pH= 4 , προστέθηκε ατταπουλγιτική άργιλος θερμικά τροποποιημένη και μη, σε συγκέντρωση 10 g/L. Έπειτα από ανάδευση 2h σε σταθερή θερμοκρασία 25°C, τα δείγματα που προέκυψαν από την ανάμιξη, διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το pH και η θερμοκρασία τους, και τέλος αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα σε σκοπό τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του Cu. Η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα 7.

3.4 Προσδιορισμός pH και θ των υδατικών διαλυμάτων

Το pH είναι ένας συντελεστής που ορίζει τον όξινο ή βασικό χαρακτήρα ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη και ισούται με: pH= -log[H_3O^+]. Με τον προσδιορισμό του μετράται η ενεργός συγκέντρωση (ενεργότητα), η οποία εξαρτάται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων. Το pH μετράται σε κλίμακα από 0 – 14, με ουδέτερο σημείο την τιμή 7, όπου τα ιόντα υδρογόνου και υδροξυλίου βρίσκονται σε ίσες συγκεντρώσεις. Ύδατα με τιμές pH μικρότερες από 7 ορίζονται ως όξινα και με τιμές μεγαλύτερες από 7, ως αλκαλικά. Η τιμή του pH στα ύδατα:

- είναι σε άμεση συνάρτηση με το είδος των χημικών ουσιών που περιέχονται σε αυτά
- ρυθμίζει τους μηχανισμούς των αντιδράσεων
- επιταχύνει ή παρεμποδίζει τις βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα.

Η μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας των υδατικών διαλυμάτων, πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια εξειδικευμένου οργάνου που ονομάζεται pH-μετρο. Και οι δύο παραπάνω παράμετροι μετριούνταν πριν και μετά την ανάμιξη του υδατικού διαλύματος με την ατταπουλγιτική άργιλο, με σκοπό με

ερευνήσουμε το αν μεταβάλλεται και πόσο το pH των υδατικών διαλυμάτων έπειτα από τη προσθήκη της αργίλου.

3.5 Μέτρηση συγκεντρώσεων με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS)

Η αναλυτική τεχνική AAS, είναι η πλέον διαδεδομένη για τη μέτρηση συγκεντρώσεων κατιόντων ιχνοστοιχείων σε διαλύματα, η οποία βασίζεται στην απορρόφηση από ελεύθερα άτομα ακτινοβολούμενης ενέργειας. Το προς ανάλυση διάλυμα, μετατρέπεται αρχικά σε αεροζόλ, στο σύστημα εκνεφέλωσης έτσι ώστε να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια του και να διευκολυνθεί η εξάτμιση του. Στη συνέχεια οδηγείται στη φλόγα, όπου ατομοποιείται, διέρχεται μέσα από μια ακτίνα φωτός κατάλληλου μήκους κύματος και διεγείρει τα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου κατά την απορρόφηση του από αυτά. Η μετρούμενη απορρόφηση της φωτεινής ακτίνας συγκρίνεται με την απορρόφηση που προκύπτει από standard βαθμονόμησης γνωστής συγκέντρωσης και κατ' αυτό τον τρόπο προσδιορίζεται η συγκέντρωση του αναλυτή στο δείγμα [48].

3.6 Προσδιορισμός ορυκτολογικής σύστασης ατταπουλγιτικής αργίλου (XRD)

Η μέθοδος του περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ χρησιμοποιήθηκε για τον ποιοτικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων, στη παρούσα εργασία. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία ακτίνων-Χ, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και η μονάδα μικροϋπολογιστή. Τα προς ανάλυση δείγματα τοποθετήθηκαν σε μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου, σε ποσότητα περίπου 1g το κάθε ένα. Το επίπεδο παρασκεύασμα που προκύπτει σε κάθε περίπτωση τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ. Το επίπεδο του παρασκευάσματος είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Ταυτόχρονα ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2θ/min και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min, ώστε ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος όπως και στο σημείο εξόδου των ακτίνων-Χ της λυχνίας. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων-Χ προερχόμενων από τη λυχνία, ώστε να ισχύει για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων hkl η εξίσωση του BRAGG. Κατά την περιφορά του απαριθμητή των

ακτίνων-Χ με σταθερή ταχύτητα είναι δυνατό να καταγραφούν επακριβώς οι ανακλάσεις και οι εντάσεις αυτών, που προέρχονται από πλεγματικά επίπεδα διαφόρων d [34].

3.7 Προσδιορισμός μικροδομής ατταπουλγιτικής αργίλου (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος με την οποία μας δίνεται η δυνατότητα να προσδιορίσουμε την ακριβή δομή του πετρώματος σε υπομικροσκοπική κλίμακα. Πρόκειται για μια μέθοδο υψηλής ανάλυσης η οποία χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια, ενώ τα πλεονεκτήματα της μεθόδου σε σχέση με την οπτική μικροσκοπία έγκεινται στη μεγαλύτερη μεγέθυνση (έως 100.000x) και το μεγαλύτερο βάθος πεδίου δράσης, αφού επιτρέπεται η οπτική παρατήρηση των δειγμάτων σε κλίμακα mm έως μm. Στα πλεονεκτήματα επίσης, περιλαμβάνονται η πολύ απλή προετοιμασία του δείγματος και το γεγονός ότι δεν απαιτείται συλλογή πλήθους δεδομένων [17].

Η ένταση της δέσμης των ανακλώμενων ηλεκτρονίων είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού των στοιχείων του δείγματος και της πυκνότητάς του. Ανάλογα με τον σκοπό της παρατήρησης μπορεί να προκύψει μια μικροσκοπική εικόνα ή μια στοιχειακή κατανομή του δείγματος.

Η παρατήρηση της μορφολογίας των τροποποιημένων θερμικά και μη, δειγμάτων ατταπουλγίτη, πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Πετρολογίας & Οικονομικής Γεωλογίας, με τη χρήση ηλεκτρονικού μμικροσκοπίου σάρωσης τύπου JEOL JSM-5400 εξοπλισμένο με σύστημα στοιχειακής μικροανάλυσης ακτίνων-Χ διασπειρόμενης ενέργειας (EDS, Oxford Energy Dispersive X-ray), το οποίο είναι κατάλληλο για ποιοτική στοιχειακή ανάλυση (element mapping). Τα είδη των παρασκευασμάτων που εξετάστηκαν ήταν:

- Επιχρυσωμένα παρασκευάσματα για τη μελέτη της μορφολογίας της ελεύθερης επιφάνειας τεμαχών του πρωτογενούς υλικού
- Επιχρυσωμένα παρασκευάσματα για τη μελέτη της μορφολογίας ελεύθερων επιφανειών κόκκων προσκολλημένων σε αγώγιμο αυτοκόλλητο
- Στιλπνές επιγραφιτωμένες τομές αργιλικών κόκκων εντός ρητίνης για την εκτέλεση μικροαναλύσεων και διαπίστωση παρουσίας πρόσθετων ορυκτολογικών φάσεων στο αργιλικό υλικό.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής μελέτης του προσροφητικού υλικού και επίδραση της θερμικής τροποποίησης

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις / μικροαναλύσεις της ατταπουλγιτικής αργίλου πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του ΕΚΠΑ με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), με τη χρήση οργάνου τύπου SIEMENS D5005 X-RAY DIFFRACTOMETER και με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM), με τη χρήση οργάνου Jeol JSM-5600, εξοπλισμένο με μικροαναλυτή διασποράς ενέργειας ακτίνων Χ, τύπου Oxford Link ISIS 300.

4.1.1 Ορυκτολογικές αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD)

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε 9 δείγματα ατταπουλγιτικής αργίλου:

- μη θερμικά τροποποιημένης (δείγμα ΑΗ)
- θερμικά τροποποιημένης σε θερμοκρασίες 130, 230, 330, 400, 500, 600, 700, 800°C (δείγματα ΑΗ-130, ΑΗ-230, ΑΗ-330, ΑΗ-400, ΑΗ-500, ΑΗ-600, ΑΗ-700 και ΑΗ-800)

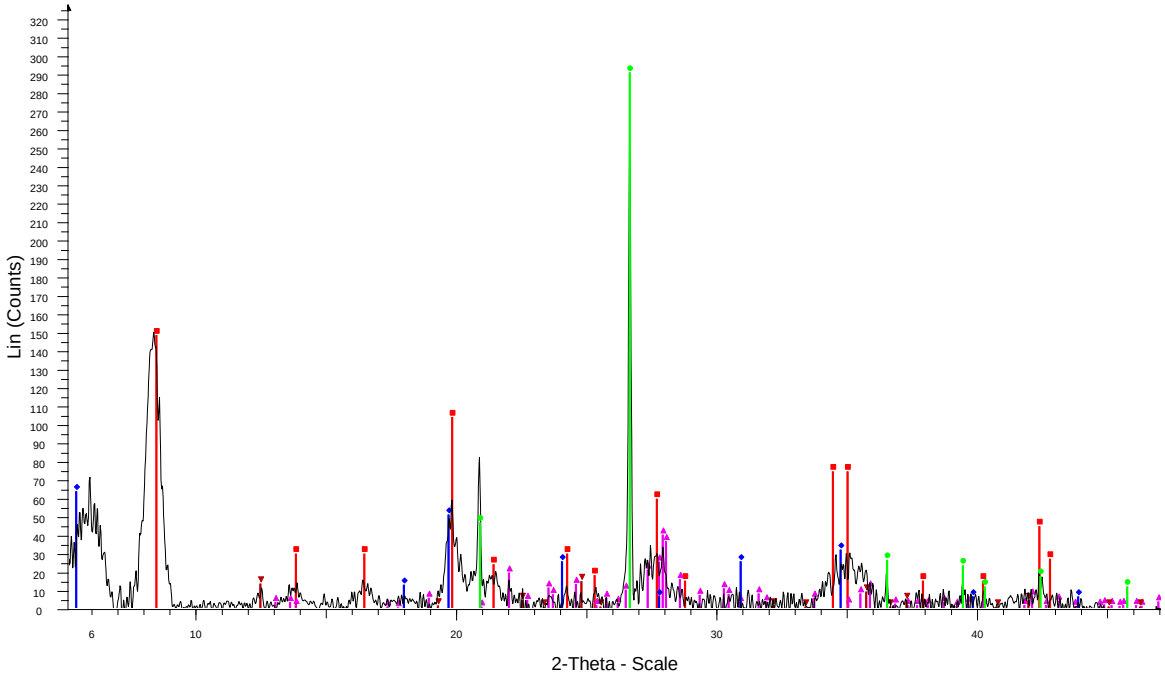
Στον **Πίνακα 4.1.1** παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές φάσεις, που προσδιορίσθηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα.

Πίνακας 4.1.1: Ορυκτολογικές φάσεις δειγμάτων θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	ΔΕΙΓΜΑΤΑ								
	ΑΗ	ΑΗ 130	ΑΗ 230	ΑΗ 330	ΑΗ 400	ΑΗ 500	ΑΗ 600	ΑΗ 700	ΑΗ 800
Palygorskite, Mg5Si8O20(OH)2*8H2O	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Quartz, syn- SiO2	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Anorthite, ordered CaAl2Si2O8	X	X	X						
Saponite, Mg,Al,Fe)3(Al,Si)4O10(OH)2	X	X	X						
Serpentine, 3MgO*2 SiO2*2H2O	X								
Dolomite, CaMg(CO3)2		X							

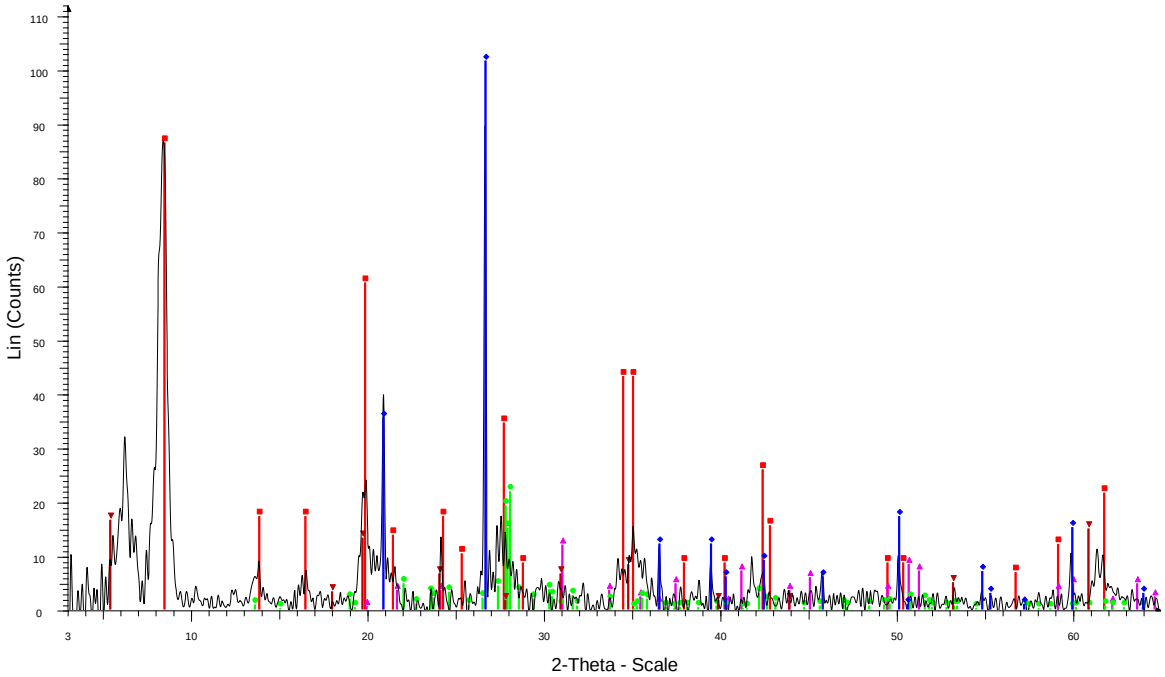
Ακολουθούν τα φάσματα των ακτινοδιαγραμμάτων:

AH



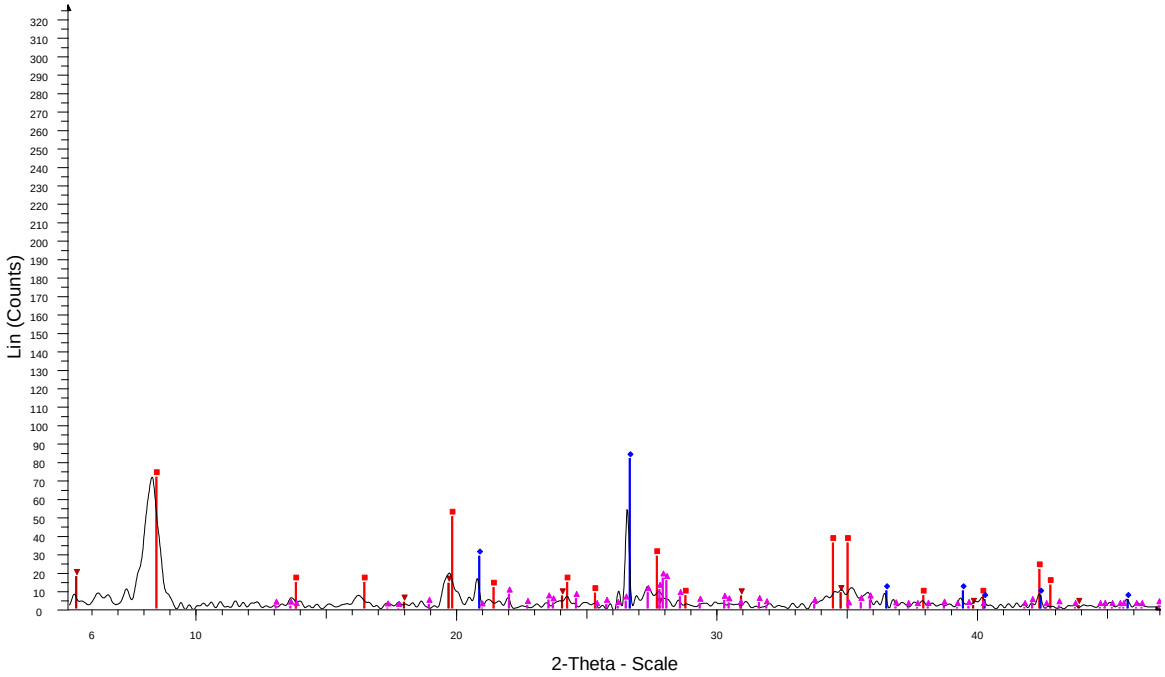
AH - File: AH.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000000 ° - End: 45.000000 ° - Step: 0.020000 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 3.000000 ° - Theta: 1.500000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi:
Operations: Fourier 20.000 x 1 | Background 1.000,1.000 | Import
00-020-0688 (D) - Palygorskite - Mg5Si8O20(OH)2·8H2O - Y: 45.37 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 88.98 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4 -
00-020-0020 (D) - Anorthite, ordered - CaAl2Si2O8 - Y: 12.23 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-002-0360 (D) - Serpentine - 3MgO·2SiO2·2H2O - Y: 4.51 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-011-0056 (D) - Saponite - (Mg,Al,Fe)3(Al,Si)4O10(OH)2 - Y: 19.41 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

AH130



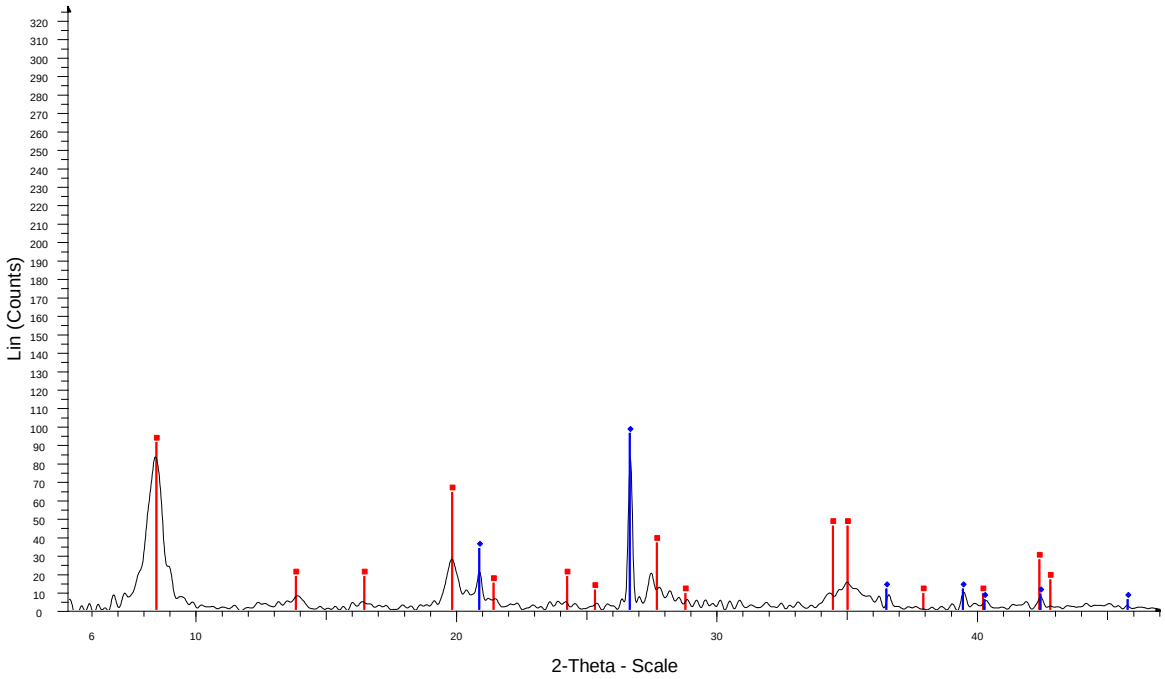
AH130 - File: AH130.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000000 ° - End: 65.000000 ° - Step: 0.020000 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 17 s - 2-Theta: 3.000000 ° - Theta: 1.500000 ° - Chi: 0.00
Operations: Fourier 9.863 x 1 | Fourier 22.314 x 1 | Fourier 20.000 x 1 | Background 1.000,1.000 | Import
00-020-0688 (D) - Palygorskite - Mg5Si8O20(OH)2·8H2O - Y: 77.53 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-005-0490 (D) - Quartz, low - SiO2 - Y: 91.11 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.6 -
00-002-0767 (D) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 10.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-041-1486 (*) - Anorthite, ordered - CaAl2Si2O8 - Y: 19.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 0.4 -
00-011-0056 (D) - Saponite - (Mg,Al,Fe)3(Al,Si)4O10(OH)2 - Y: 14.88 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

AH230



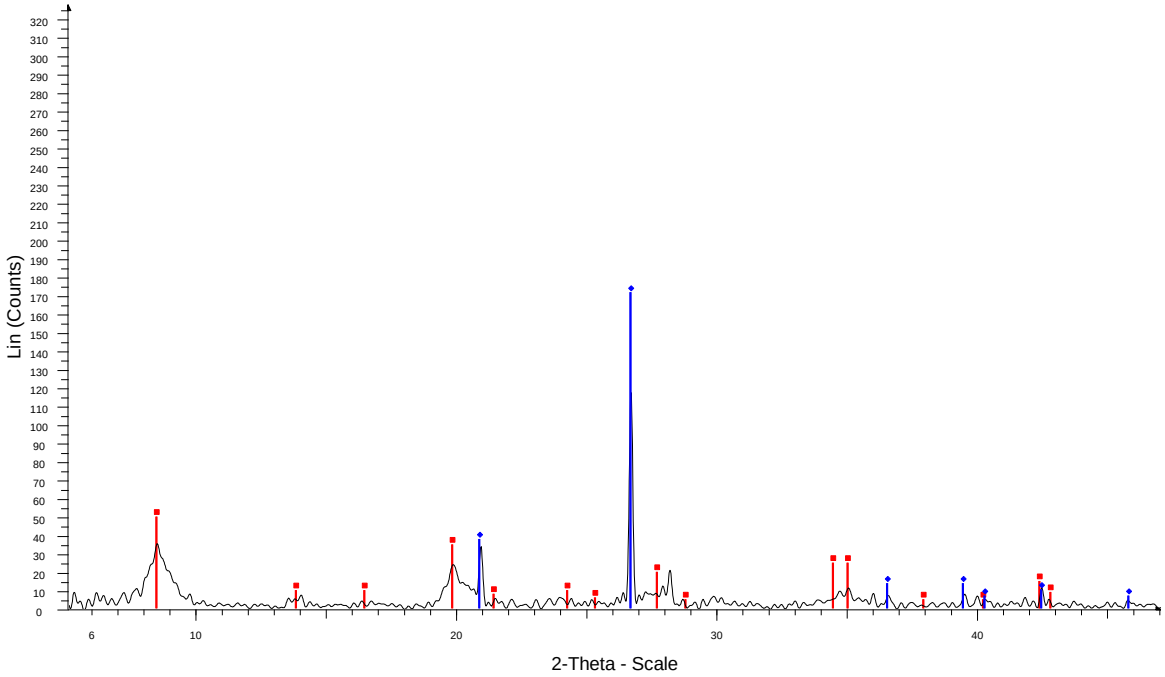
AH230 - File: AH230.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000000 ° - End: 65.000000 ° - Step: 0.020000 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 14 s - 2-Theta: 3.000000 ° - Theta: 1.500000 ° - Chi: 0.00
Operations: Fourier 6.860 x 1 | Fourier 20.000 x 1 | Background 1.000,1.000 | Import
00-020-0688 (D) - Palygorskite - Mg5Si8O20(OH)2·8H2O - Y: 70.95 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-005-0490 (D) - Quartz, low - SiO2 - Y: 80.96 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.6 -
00-020-0020 (D) - Anorthite, ordered - CaAl2Si2O8 - Y: 16.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-011-0056 (D) - Saponite - (Mg,Al,Fe)3(Al,Si)4O10(OH)2 - Y: 17.27 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

AH-330

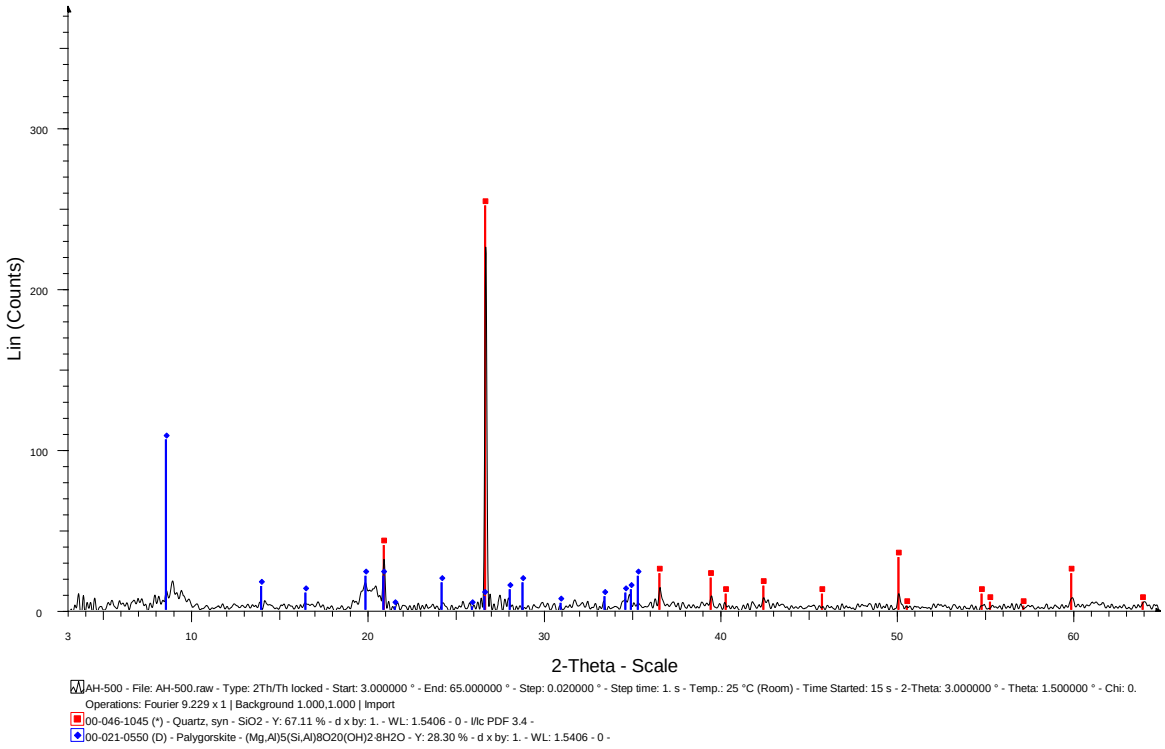


AH-330 - File: AH-330.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000000 ° - End: 65.000000 ° - Step: 0.020000 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 14 s - 2-Theta: 3.000000 ° - Theta: 1.500000 ° - Chi: 0.
Operations: Fourier 6.641 x 1 | Background 1.000,1.000 | Import
00-020-0688 (D) - Palygorskite - Mg5Si8O20(OH)2·8H2O - Y: 60.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-005-0490 (D) - Quartz, low - SiO2 - Y: 63.86 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.6 -

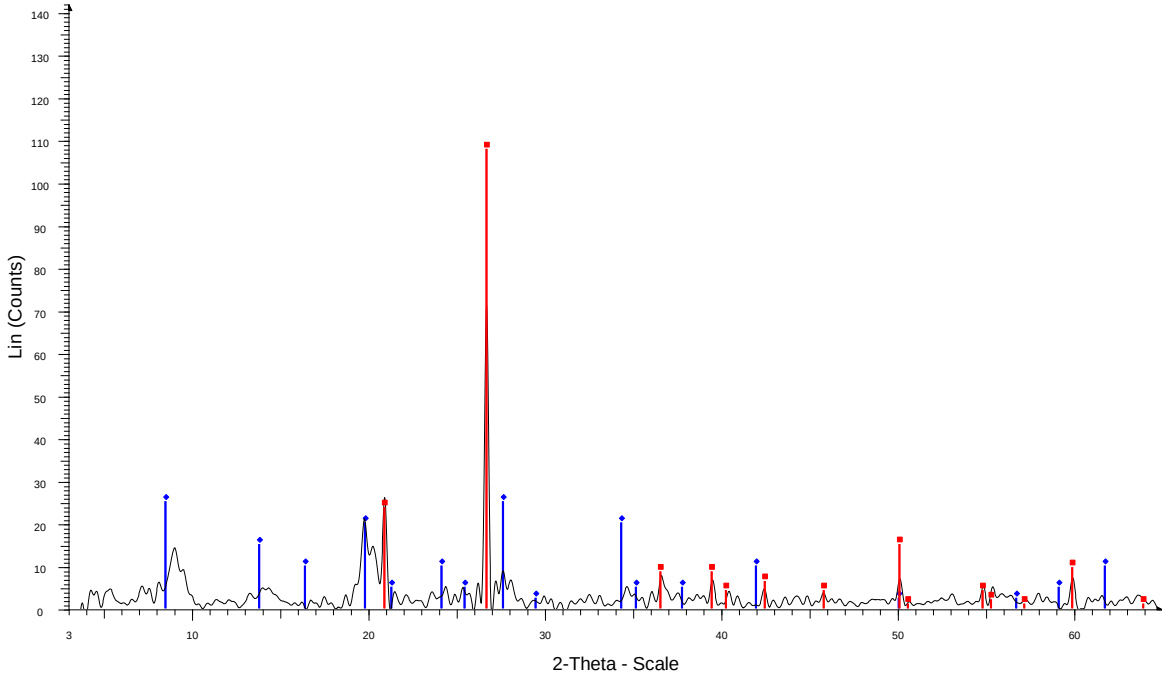
AH-400


Lin (Counts)
2-Theta - Scale
AH-400 - File: AH-400.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000000 ° - End: 65.000000 ° - Step: 0.020000 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 14 s - 2-Theta: 3.000000 ° - Theta: 1.500000 ° - Chi: 0.
Operations: Fourier 7.715 x 1 | Fourier 20.000 x 1 | Background 1.000,1.000 | Import
00-020-0688 (D) - Palygorskite - Mg5Si8O20(OH)2·8H2O - Y: 34.67 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 119.65 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.6 -

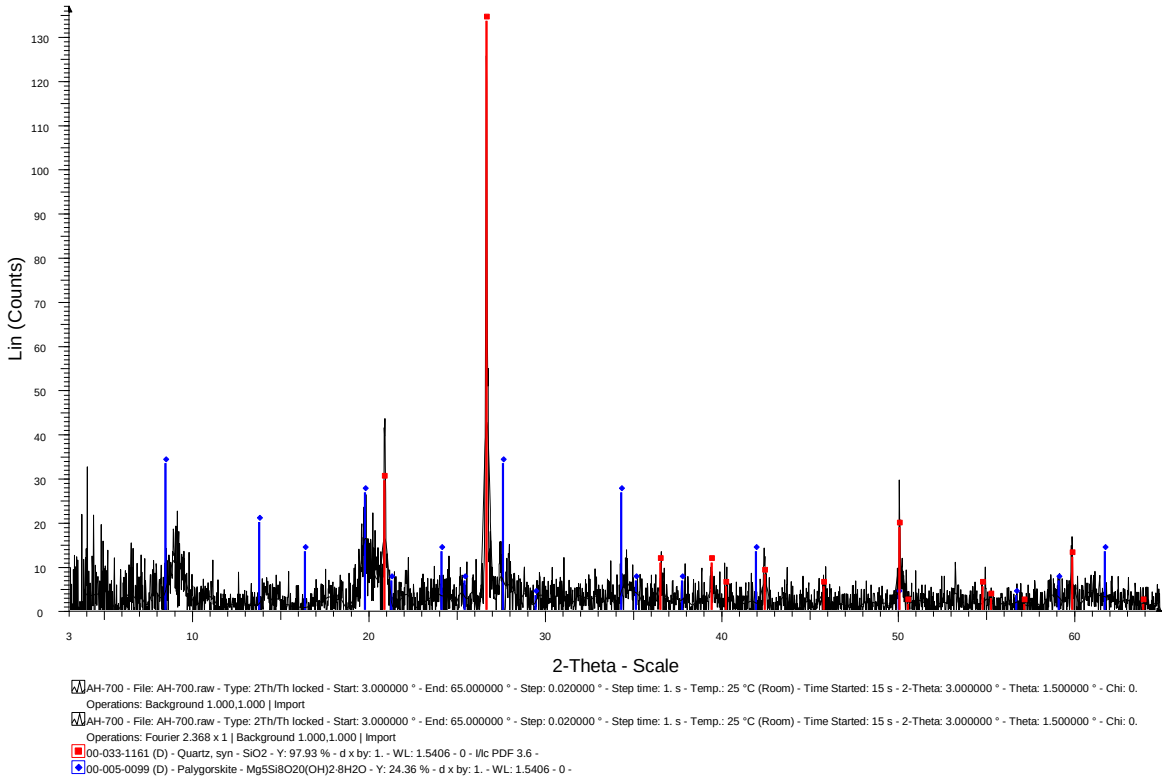
AH-500

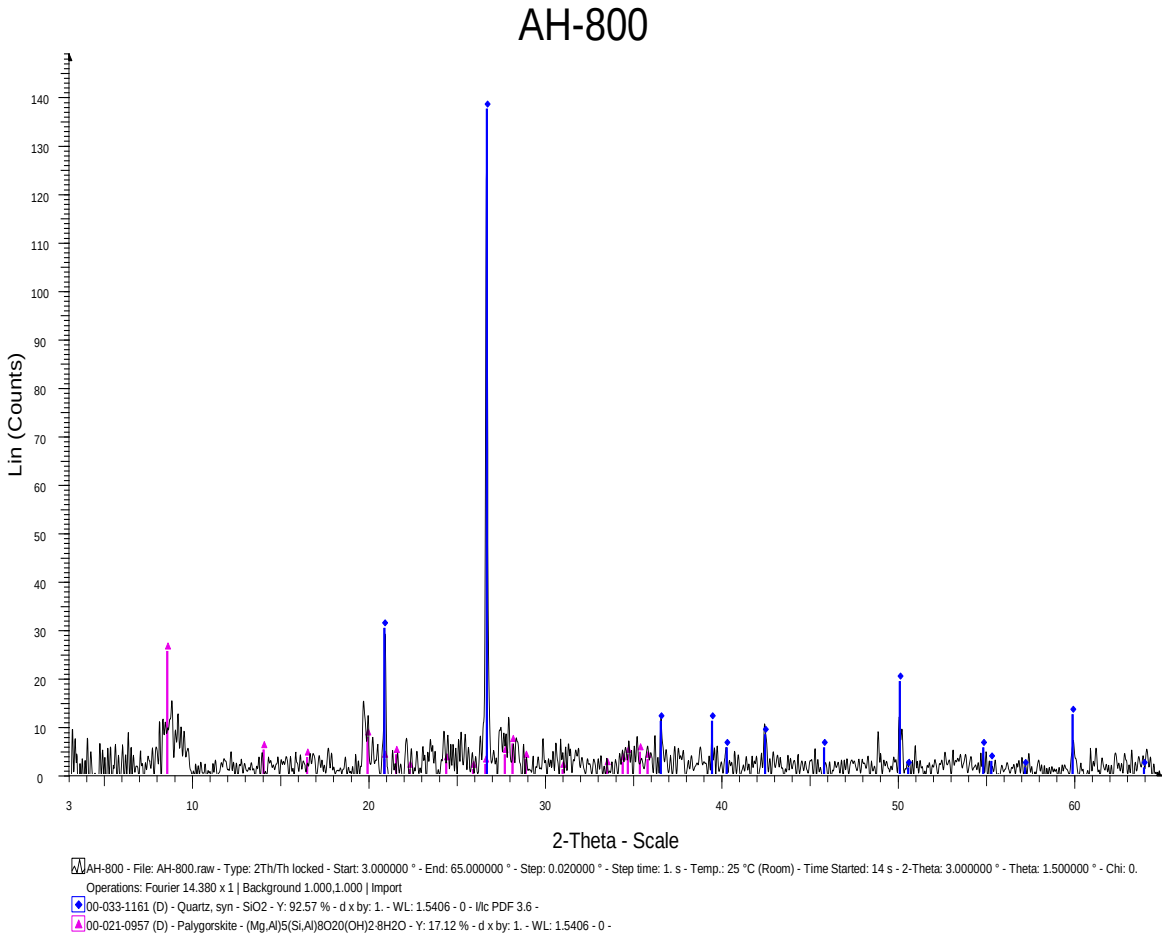

Lin (Counts)
2-Theta - Scale
AH-500 - File: AH-500.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000000 ° - End: 65.000000 ° - Step: 0.020000 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 3.000000 ° - Theta: 1.500000 ° - Chi: 0.
Operations: Fourier 9.229 x 1 | Background 1.000,1.000 | Import
00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 67.11 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4 -
00-021-0550 (D) - Palygorskite - (Mg,Al)5(Si,Al)8O20(OH)2·8H2O - Y: 28.30 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

AH-600


Lin (Counts)
2-Theta - Scale
AH-600 - File: AH-600.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000000 ° - End: 65.000000 ° - Step: 0.020000 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 14 s - 2-Theta: 3.000000 ° - Theta: 1.500000 ° - Chi: 0.
Operations: Fourier 4.297 x 1 | Background 1.000,1.000 | Import
00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 76.28 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.6 -
00-005-0099 (D) - Palygorskite - Mg5Si8O20(OH)2·8H2O - Y: 17.80 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

AH-700


Lin (Counts)
2-Theta - Scale
AH-700 - File: AH-700.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000000 ° - End: 65.000000 ° - Step: 0.020000 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 3.000000 ° - Theta: 1.500000 ° - Chi: 0.
Operations: Background 1.000,1.000 | Import
AH-700 - File: AH-700.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000000 ° - End: 65.000000 ° - Step: 0.020000 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 3.000000 ° - Theta: 1.500000 ° - Chi: 0.
Operations: Fourier 2.368 x 1 | Background 1.000,1.000 | Import
00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 97.93 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.6 -
00-005-0099 (D) - Palygorskite - Mg5Si8O20(OH)2·8H2O - Y: 24.36 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

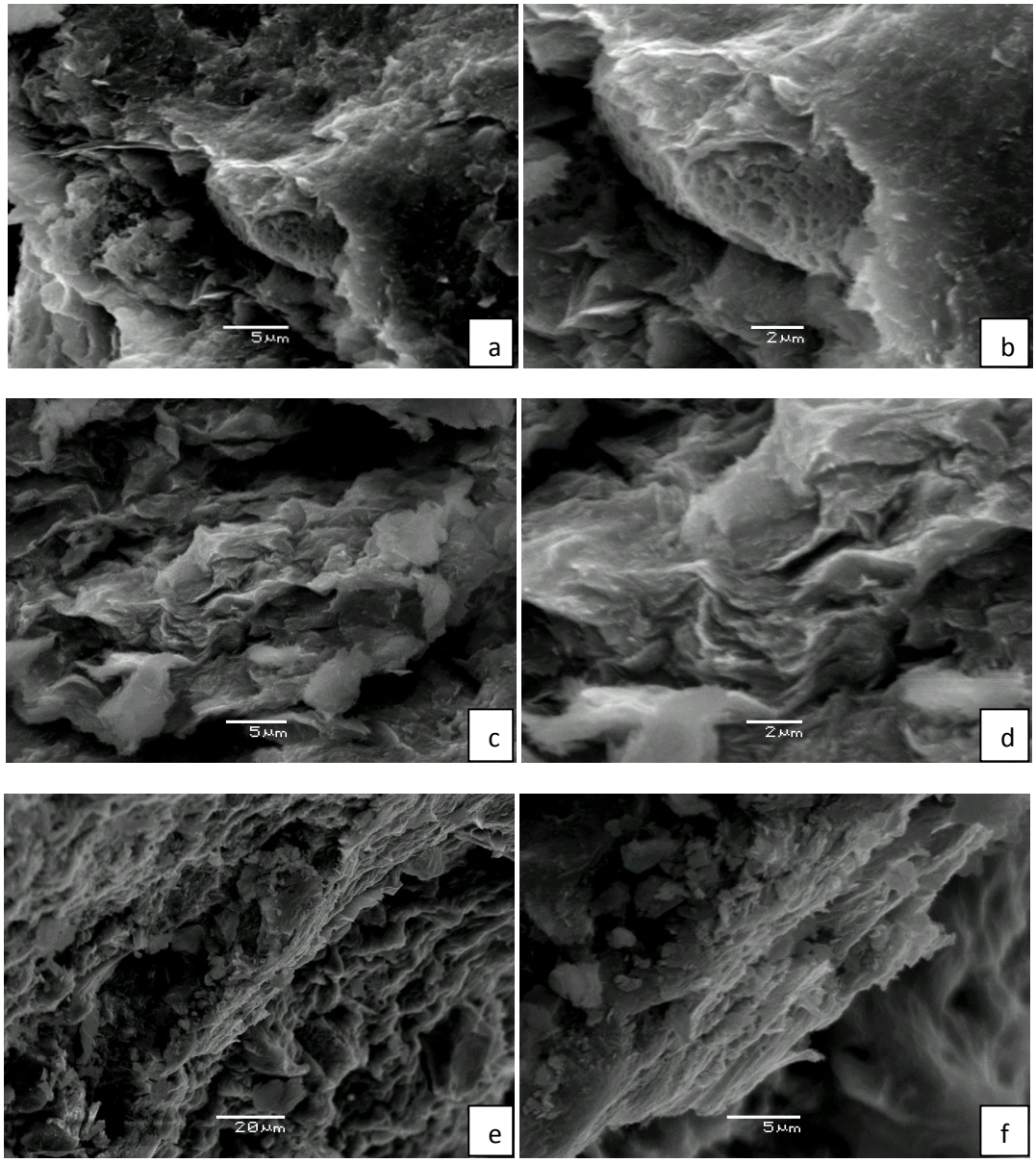


Οι ορυκτολογικές φάσεις που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο XRD περιλαμβάνουν τα ορυκτά palygorskite, quartz, plagioclase (anorthite ordered), saponite, serpentine, dolomite. Στο αρχικό, μη θερμικά τροποποιημένο δείγμα AH παρατηρούμε τις εξής ορυκτολογικές φάσεις: χαλαζίας και ανορθίτης, τα οποία χαρακτηρίζονται ως αδρανή, καθώς επίσης ατταπουλγίτης, σαπωνίτης και σερπεντίνης, δραστικά υλικά με προσροφητική ικανότητα. Με την συνεχώς αυξανόμενη θερμοκρασία, παρατηρούμε ότι τα δείγματα AH-330, AH-400, AH-500, AH-600, AH-700, AH-800, αποτελούνται αποκλειστικά από ατταπουλγίτη και χαλαζία. Η απουσία των σαπωνίτη, σερπεντίνη και δολομίτη, πιθανότατα οφείλεται στη καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος των ορυκτών και των χημικών δεσμών μεταξύ των στοιχείων από τα οποία αποτελούνται. Χαρακτηριστική επίσης είναι ή ελάττωση της έντασης των κορυφών του ατταπουλγίτη από τη θερμοκρασία των 330°C. Μεταξύ των δύο ορυκτών, ατταπουλγίτη και χαλαζία που παραμένουν στα θερμικά τροποποιημένα δείγματα, το μόνο με ικανότητα προσρόφησης είναι ο ατταπουλγίτης, ο οποίος αποτελεί το κύριο ορυκτό δράσης.

4.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία και μικροαναλύσεις (SEM)

Στα πλαίσια πληρότητας της ορυκτολογικής μελέτης και με στόχο την εξέταση της δομής της ατταπουλγιτικής αργίλου, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS) και πραγματοποιήθηκαν σημειακές μικροαναλύσεις.

- Επιχρυσωμένα παρασκευάσματα για τη μελέτη της μορφολογίας της ελεύθερης επιφάνειας τεμαχών του πρωτογενούς υλικού

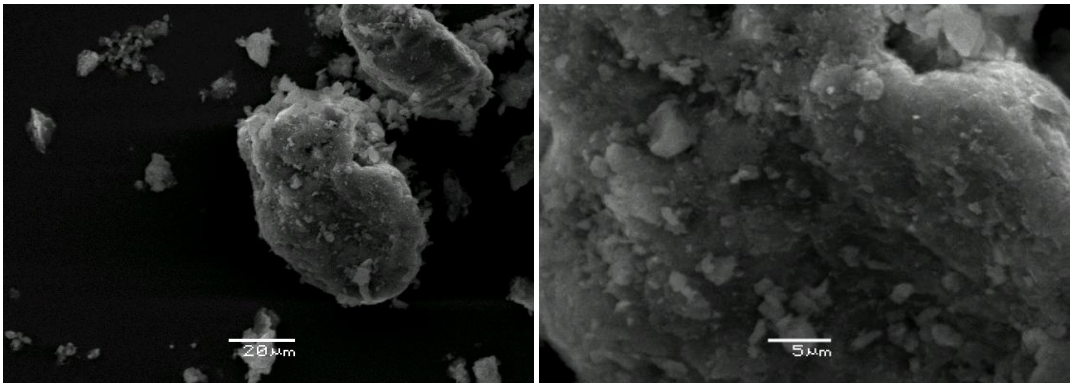


Εικόνα 4.1.2.1: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται τεμάχη του πρωτογενούς αργιλικού υλικού

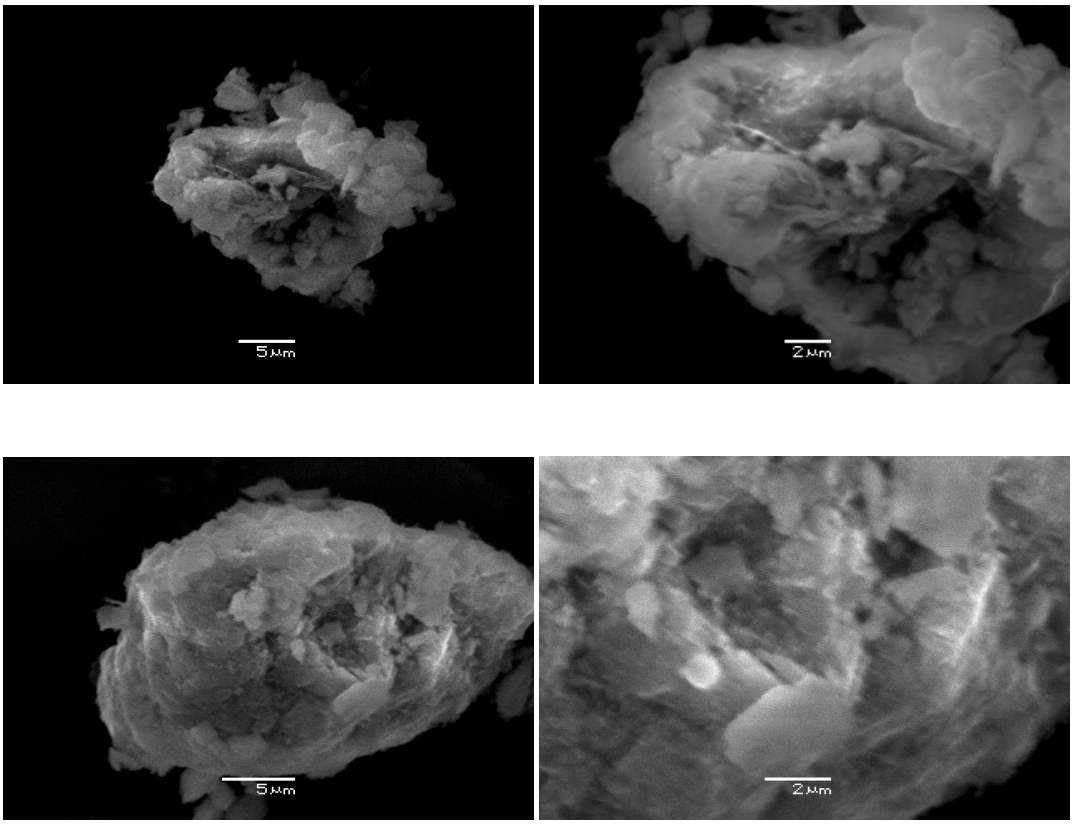
Τα δείγματα που εξετάστηκαν αποτελούν ανεπεξέργαστο υλικό του ορυχείου (**Εικόνα 4.1.2.1)**. Στις εικόνες που λήφθηκαν (a-b) το υλικό φαίνεται να εμφανίζει σπογγώδη δομή, ενώ στις εικόνες (c-f) διακρίνεται η χαρακτηριστική φυλλώδης

αργιλική δομή. Γενικά, δεν διακρίνεται η ινώδης δομή του ατταπουλγίτη πιθανόν λόγω του μικροσκοπικού μεγέθους των ινών <1-2 μm, που είναι η διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), οπότε το συγκεκριμένο ορυκτό μπορεί να χαρακτηριστεί ως κρυπτοκρυσταλλικό. Ωστόσο διακρίνεται υψηλό μικροπορώδες του αργιλικού υλικού.

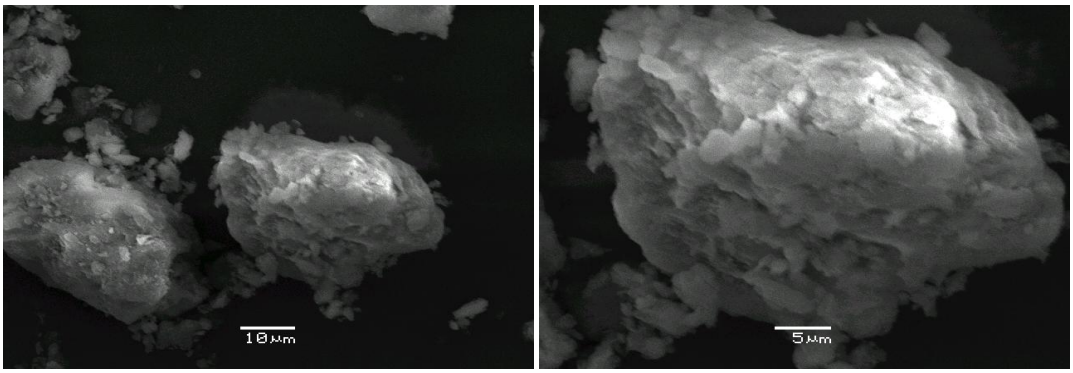
- Επιχρυσωμένα παρασκευάσματα για τη μελέτη της μορφολογίας ελεύθερων επιφανειών κόκκων προσκολλημένο σε αγώγιμο αυτοκόλλητο



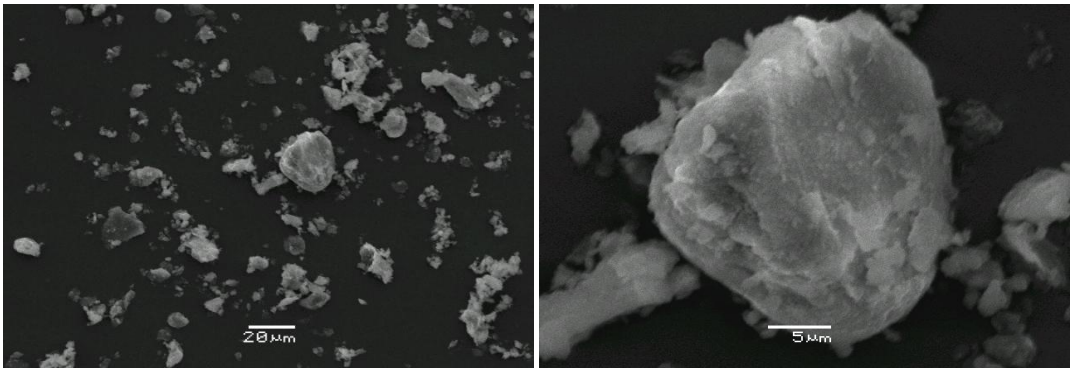
Εικόνα 4.1.2.2: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι ακατέργαστου-μη θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη



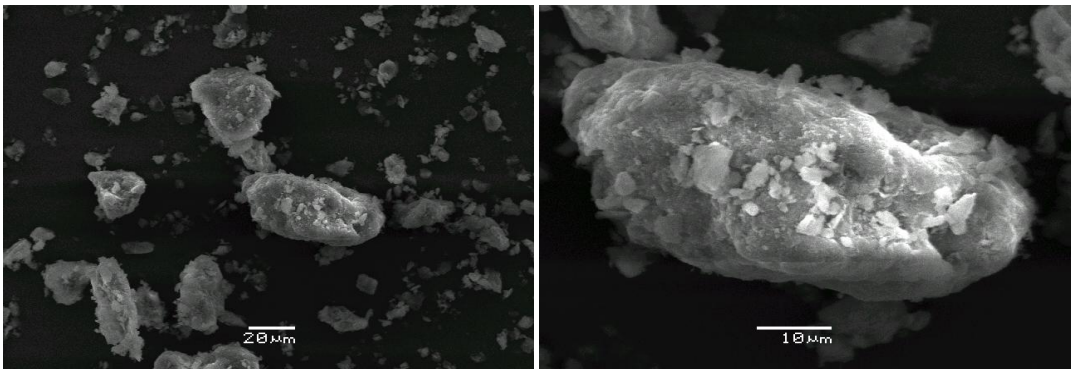
Εικόνα 4.1.2.3 : Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 130°C

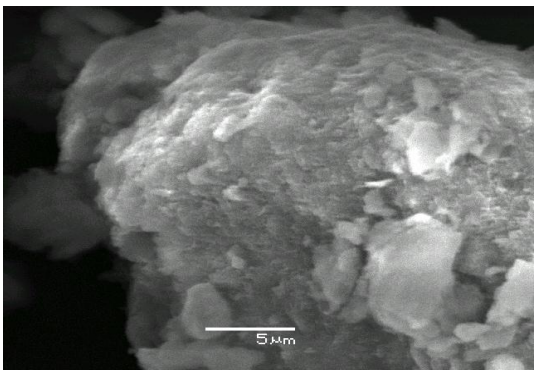


Εικόνα 4.1.2.4: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 230°C

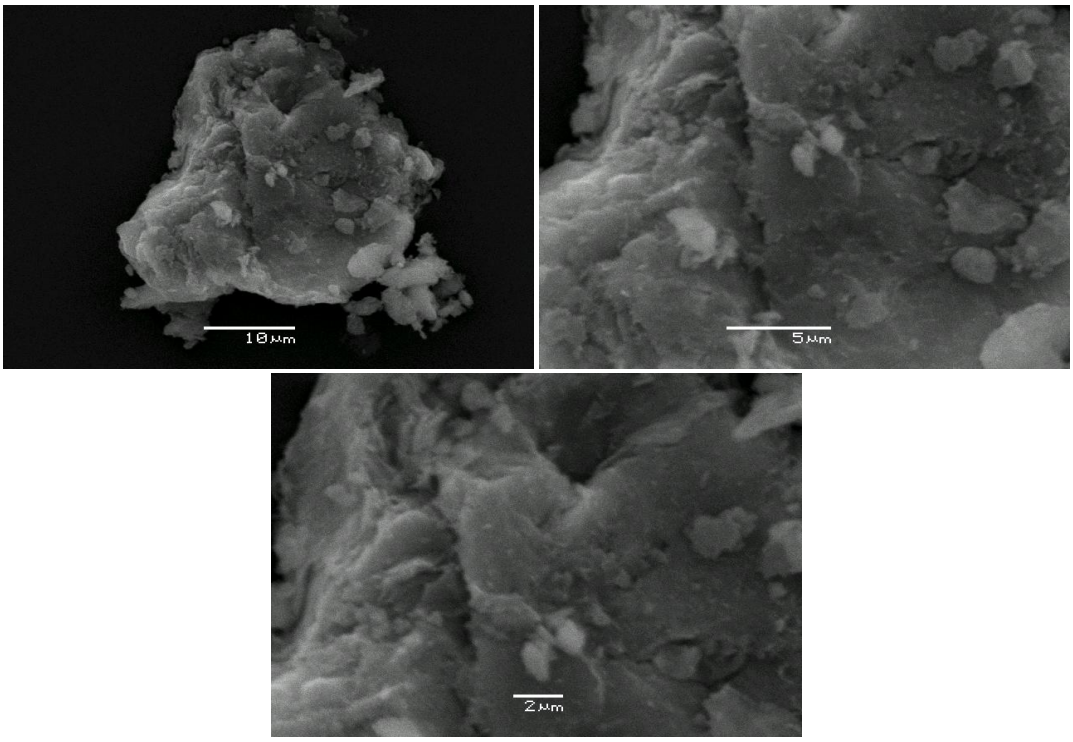


Εικόνα 4.1.2.5: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 330°C

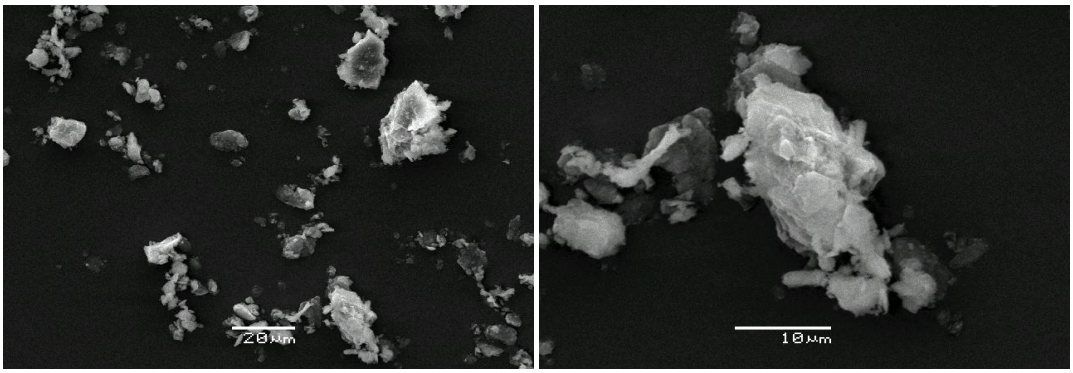


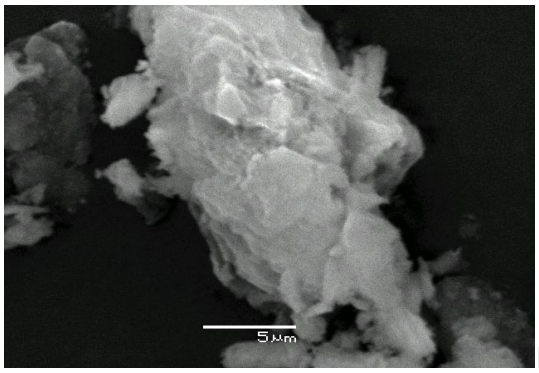


Εικόνα 4.1.2.6: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 400°C

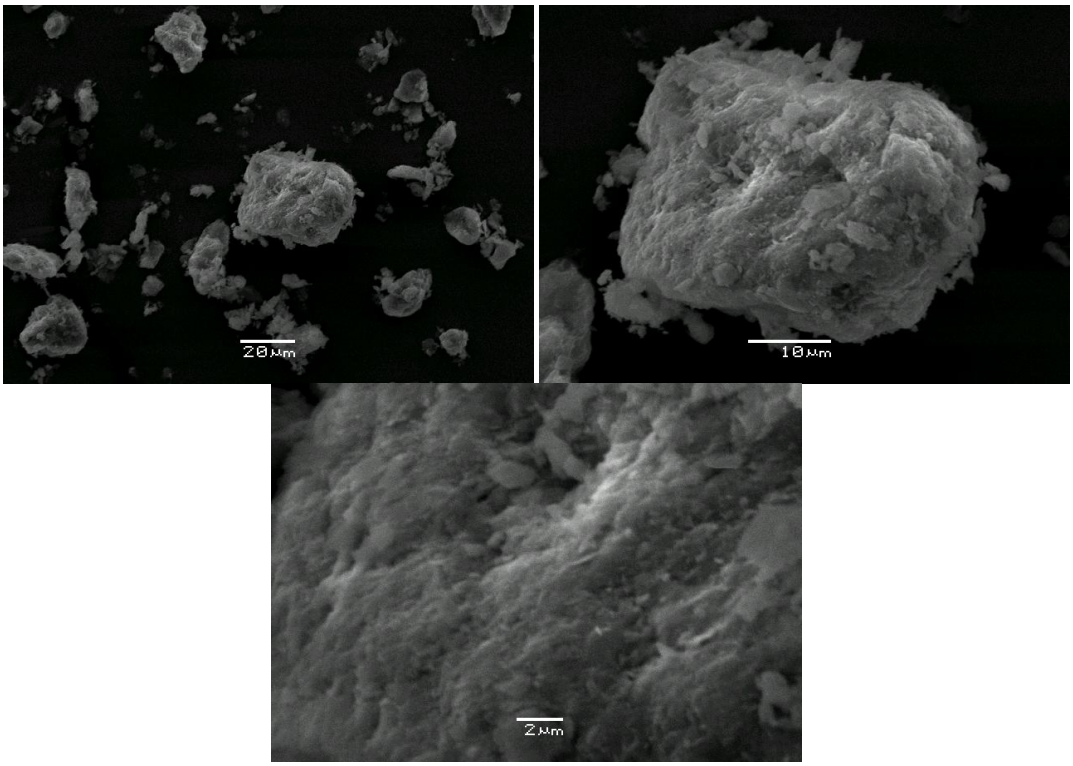


Εικόνα 4.1.2.7: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 500°C

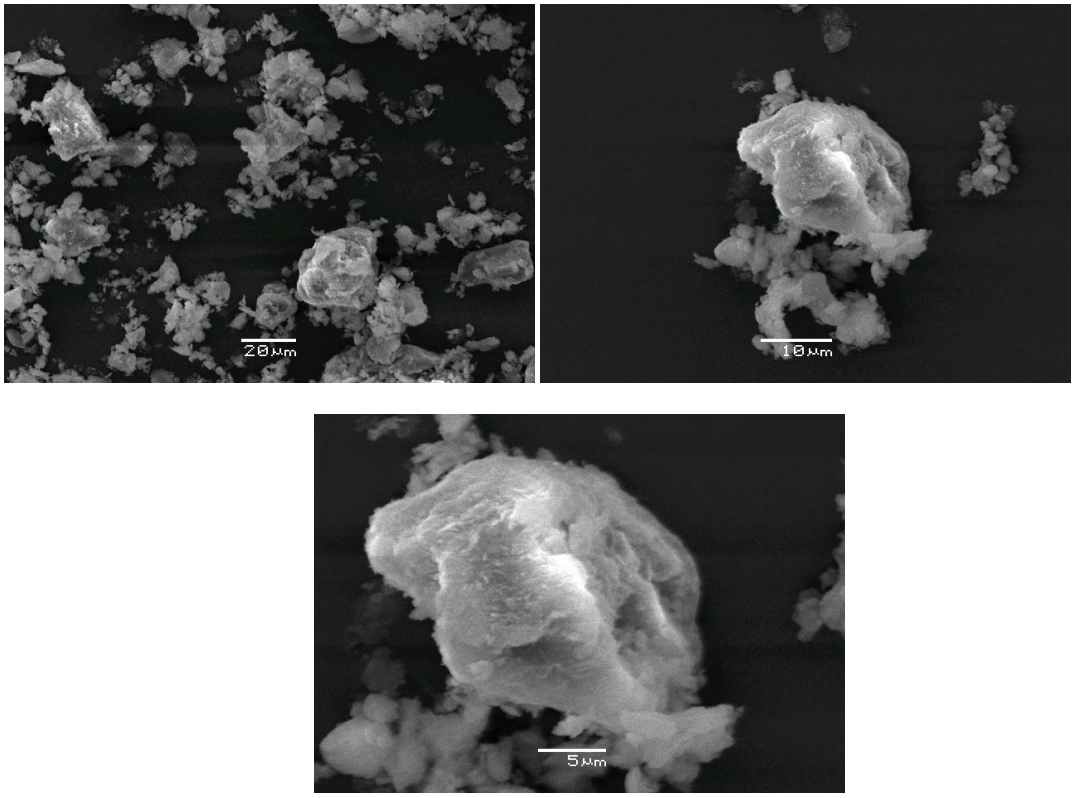




Εικόνα 4.1.2.8: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 600°C



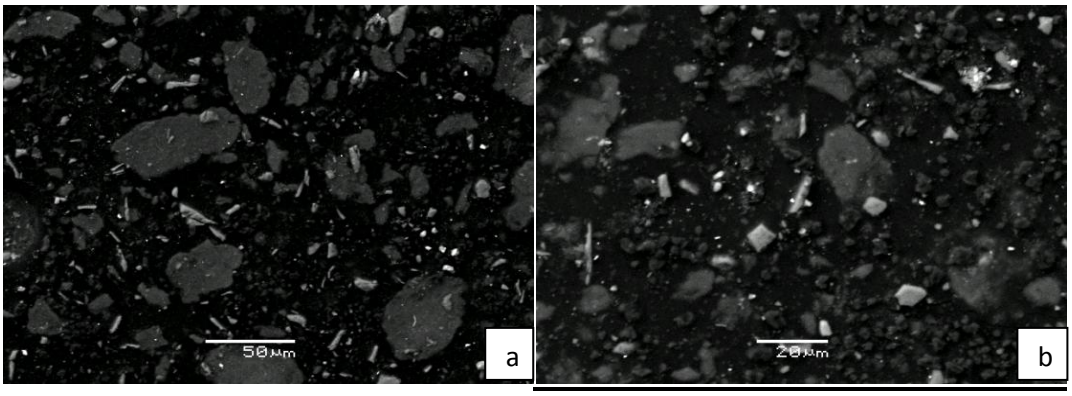
Εικόνα 4.1.2.9: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 700°C

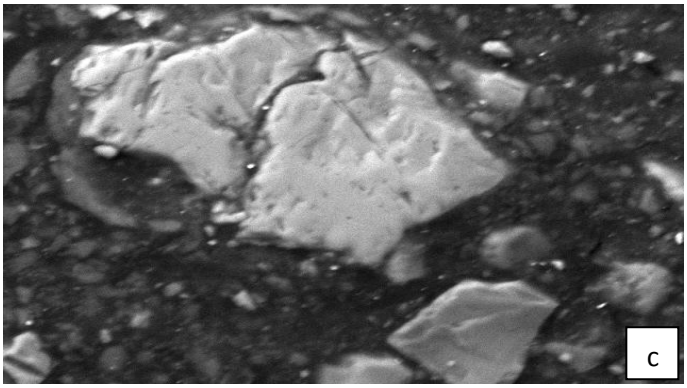


Εικόνα 4.1.2.10: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 800°C

Τα δείγματα που εξετάστηκαν αποτελούν ακατέργαστο- μη θερμικά τροποποιημένο υλικό (**Εικόνα 4.1.2.2)** και θερμικά επεξεργασμένο υλικό σε θερμοκρασίες 130, 230, 330, 400, 500, 600, 700, 800°C (**Εικόνα 4.1.2.3-10)**, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη πειραματική διαδικασία. Οι εικόνες δε φαίνεται να παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, παρατηρείται όμως σταδιακή «συμπαγοποίηση» του υλικού με δημιουργία συσσωμάτων καθώς επίσης και μείωση του πορώδους όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τροποποίησης του.

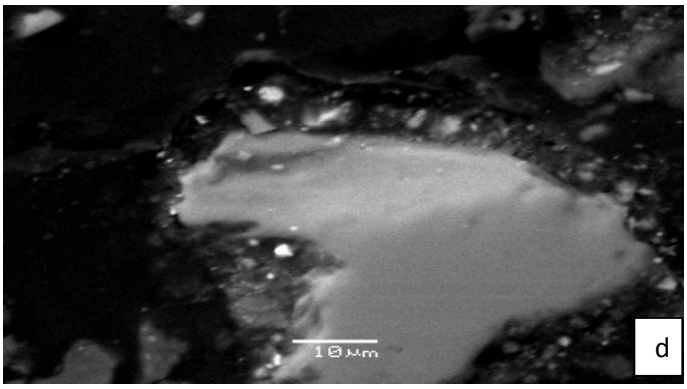
- Στιλπνή επιγραφιτωμένη τομή





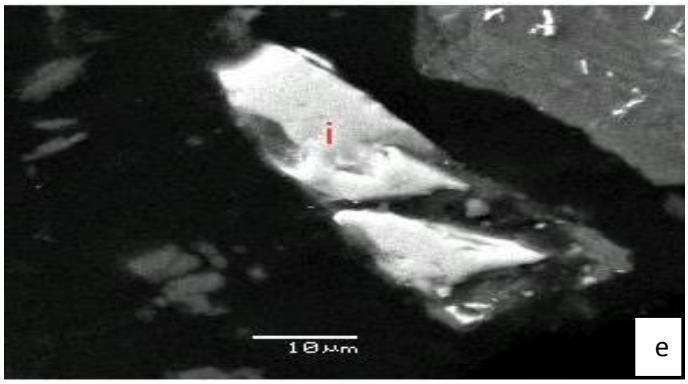
Πλαγιόκλαστο
AH2_5i

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %		Compound %	Nos. of ions
Al K	ED	13.55	11.35	Al2O3	25.61	4.51
Si K	ED	18.72	15.06	SiO2	40.06	5.99
Ca K	ED	17.55	9.89	CaO	24.56	3.93
Fe K	ED	8.24	3.33	FeO	10.60	1.33
O		42.75	60.37			24.00
Total		100.83	100.00		100.83	
					Cation sum	15.76



AH2_8

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %		Compound %	Nos. of ions
Si K	ED	52.82	33.33	SiO2	113.00	12.00
O		60.18	66.67			24.00
Total		113.00	100.00		113.00	
					Cation sum	12.00



Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %		Compound %	Nos. of ions
Mg K	ED	4.42	5.58	MgO	7.32	2.33
Al K	ED	8.88	10.10	Al2O3	16.77	4.23
Cr K	ED	32.69	19.30	Cr2O3	47.78	8.08
Fe K	ED	13.94	7.67	FeO	17.94	3.21
O		29.88	57.35			24.00
Total		89.81	100.00		89.81	
					Cation sum	17.85

Εικόνα 4.1.2.11: Μικροφωτογραφίες SEM οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων στις οποίες διακρίνεται ποικιλία ορυκτολογικών φάσεων σε δείγματα του πρωτογενούς αργιλικού υλικού

Εξετάστηκαν επιγραφιτωμένα παρασκευάσματα στιλπνών τομών τεμαχών αρχικού υλικού μετά από εμβάπτιση σε ρητίνη (**Εικόνα 4.1.2.3)**. Οι εικόνες που ελήφθησαν αντιστοιχούν στη λειτουργία του μικροσκοπίου σε κατάσταση ακτινοβολίας οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων κατά την οποία η φωτεινότητα της εικόνας είναι ανάλογη του ειδικού βάρους των χημικών στοιχείων του δείγματος. Κατ' αυτό το τρόπο, μπορούν να διακριθούν εύκολα διάφορες ορυκτολογικές φάσεις λόγω της φωτεινότητας τους. Στις εικόνες a-b παρουσιάζονται οι διάφορες ορυκτολογικές φάσεις από τις οποίες αποτελείται το αρχικό αργιλικό υλικό. Από αυτές τις φάσεις διακρίνουμε ενδεικτικά το πλαγιόκλαστο (c), το χαλαζία (d) και το χρωμίτη (e).

4.2 Αποτελέσματα δοκιμών ενός σταδίου

4.2.1 Ποιοτικός έλεγχος αποτελεσμάτων

Ο ποιοτικός έλεγχος στη παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε μέσω του προσδιορισμού της επαναληψιμότητας των μετρήσεων, η οποία αποτελεί ποσοτικοποίηση των τυχαίων σφαλμάτων της μέτρησης και εκφράζεται με την τυπική απόκλιση μιας σειράς επαναλαμβανόμενων μετρήσεων. Η επαναληψιμότητα της αναλυτικής μεθόδου, προσδιορίστηκε με εκτέλεση των αναλύσεων των δοκιμίων σε τριπλέτες, υπολογισμό του μέσου όρου των μετρήσεων και της τυπικής απόκλισης. Οι τυπικές αποκλίσεις των τριπλών μετρήσεων παραθέτονται στους αντίστοιχους των αποτελεσμάτων των επιμέρους πειραμάτων στις επόμενες παραγράφους.

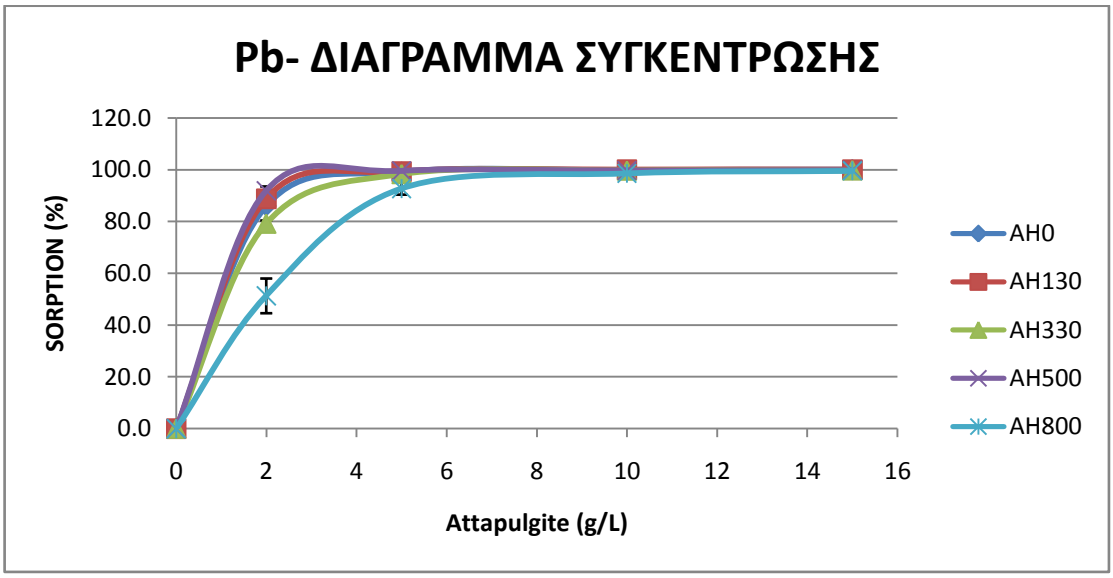
4.2.2 Επίδραση συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού

Πειραματικά αποτελέσματα:
Στον **Πίνακα 4.2.2** παρατίθενται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας. Τα αναλυτικά αποτελέσματα της ατομικής απορρόφησης, παρουσιάζονται στο Παράρτημα 3.

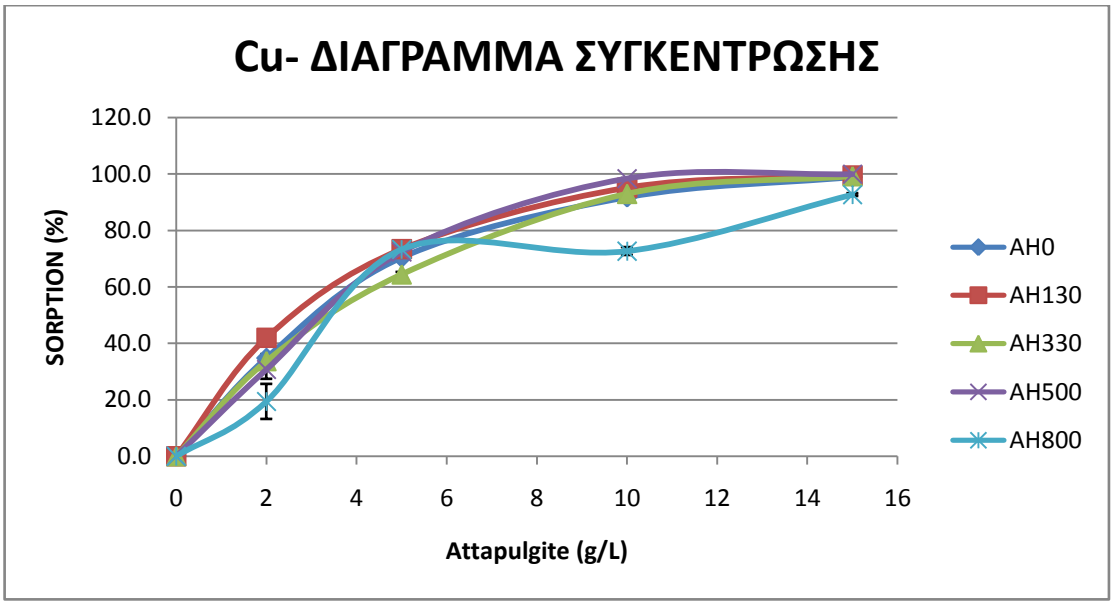
Σχολιασμός αποτελεσμάτων:
Από τα πειραματικά δεδομένα (**Πίνακας 4.2.2**) και τα αντίστοιχα διαγράμματα (**Εικόνα 4.2.2. α, β**) που κατασκευάστηκαν, παρατηρούμε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στο διάλυμα, προκύπτει μείωση στη συγκέντρωση των μετάλλων που μελετώνται. Το αποτέλεσμα αυτό, είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στο ότι η αύξηση των στερεών σωματιδίων οδηγεί σε περισσότερες διαθέσιμες θέσεις για την προσρόφηση των μετάλλων, με αποτέλεσμα να απομακρύνεται περισσότερη συνολική συγκέντρωση μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα.

Πίνακας 4.2.2: Πειραματικά αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης- επίδραση συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού

	Attapulgite (g/ L)	Pb SORPTION (%)	Pb ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)	Cu SORPTION (%)	Cu ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)
AH0	0	0,0	0	0	0
	2	86,0	0,9	34,8	1,4
	5	99,2	0,3	70,4	0,9
	10	99,9	0,1	91,7	1,6
	15	100,0	0,1	98,9	0,2
AH130	0	0	0	0	0
	2	88,8	2,3	41,9	2,8
	5	99,3	0,2	73,3	0,4
	10	100	0	95,1	0,2
	15	100	0	99,4	0,1
AH330	0	0	0	0	0
	2	79,2	1,2	33,7	0,4
	5	98,3	0,1	64,4	0,8
	10	99,7	0,1	92,9	0,2
	15	99,8	0	99,2	0
AH500	0	0	0	0	0
	2	91,8	1,7	30,7	3,3
	5	99,5	0,1	72,3	0,5
	10	99,7	0,1	98,3	0,2
	15	99,8	0	99,9	0
AH800	0	0	0	0	0
	2	51,3	6,7	19,4	6,2
	5	92,7	2,3	73,3	0,4
	10	98,6	1,2	72,7	1,4
	15	99,5	0,1	92,7	0,5



Εικόνα 4.2.2.α: Επίδραση της συγκέντρωσης του ατταπουλγίτη στην απομάκρυνση μολύβδου από το υδατικό διάλυμα.



Εικόνα 4.2.2.β: Επίδραση της συγκέντρωσης του ατταπουλγίτη στην απομάκρυνση του χαλκού από το υδατικό διάλυμα.

Συμπερασματικά, με την αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού που προστίθεται στην υγρή φάση δημιουργείται αύξηση του αριθμού των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης για τον ίδιο όγκο υγρής φάσης με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μεγάλη αύξηση της συνολικής απόδοσης του συστήματος ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων.

Για την περαιτέρω διενέργεια των πειραμάτων προσρόφησης μολύβδου, επιλέγεται η προσθήκη του ατταπουλγίτη σε συγκεντρώσεις 10g/L, καθώς όπως φαίνεται, από τα παραπάνω αποτελέσματα και διαγράμματα, επιτυγχάνεται πολύ

σημαντική απομάκρυνση του μετάλλου. Δεν επιλέχθηκε η συγκέντρωση 15g/L για οικονομικού λόγους, καθώς έχει αντίστοιχα αποτελέσματα με τη συγκέντρωση 10g/L, χωρίς να παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στη προσροφητική ικανότητα.

Για την περαιτέρω διενέργεια των πειραμάτων προσρόφησης χαλκού, επιλέγεται η προσθήκη του ατταπουλγίτη σε συγκεντρώσεις 15g/L, καθώς όπως φαίνεται, από τα παραπάνω αποτελέσματα και διαγράμματα, με τη συγκεκριμένη ποσότητα επιτυγχάνεται πολύ σημαντική απομάκρυνση του μετάλλου.

4.2.3 Επίδραση pH

Πειραματικά αποτελέσματα:

Στον **Πίνακα 4.2.3** παρατίθενται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας. Τα αναλυτικά αποτελέσματα της ατομικής απορρόφησης, παρουσιάζονται στο Παράρτημα 4. Η συνολική απομάκρυνση του μετάλλου και η προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού μέσου υπολογίζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

- ΠΟΣΟΣΤΟ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ (%)= $[(C_{τυφλού}- C_{τελικό}) /C_{τυφλού}]*100$, πρόκειται για το ποσοστό του μετάλλου που προσροφήθηκε από το ορυκτό
- ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ: $X/M= [(C_{τυφλού}- C_{τελικό})*V] /M$, πρόκειται για τη ποσότητα του μετάλλου που έχει προσροφηθεί από τα σωματίδια του ορυκτού

Όπου: $C_{τυφλού}$: η συγκέντρωση του χρωμίου στο αρχικό διάλυμα πριν την απομάκρυνση σε mg/L

$C_{τελικό}$: η συγκέντρωση του χρωμίου στο τελικό διάλυμα μετά την απομάκρυνση του χρωμίου σε mg/L

M : η μάζα του προσροφητικού σε g

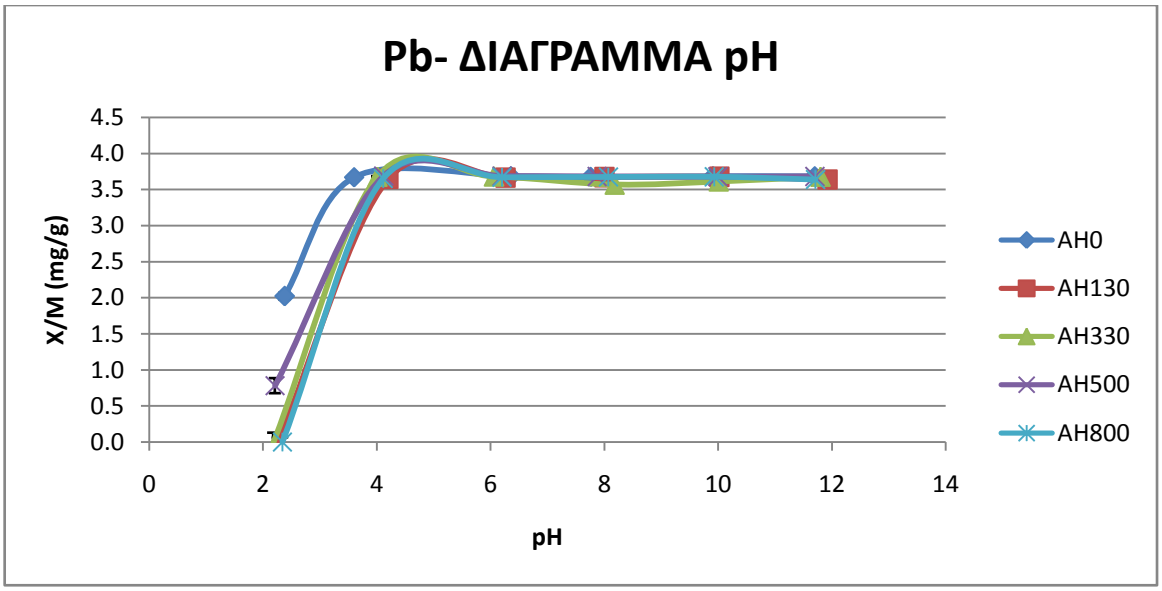
V : ο όγκος του διαλύματος σε L

Σχολιασμός αποτελεσμάτων: Από τα πειραματικά δεδομένα (**Πίνακας 4.2.3**) και τα αντίστοιχα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν (**Εικόνα 4.2.3 α, β**), παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση των μετάλλων μέσω ενός προσροφητικού υλικού, εξαρτάται από την επίδραση του pH του υδατικού διαλύματος, το οποίο φιλοξενεί τα μεταλλικά ιόντα. Είναι γνωστό ότι η αύξησή του pH ευνοεί τη δέσμευση θετικά φορτισμένων σωματιδίων στις ενεργές θέσεις των υποστρωμάτων εξαιτίας της ανάπτυξης και επικράτησης αρνητικού φορτίου στις θέσεις μεταβλητού φορτίου [11].

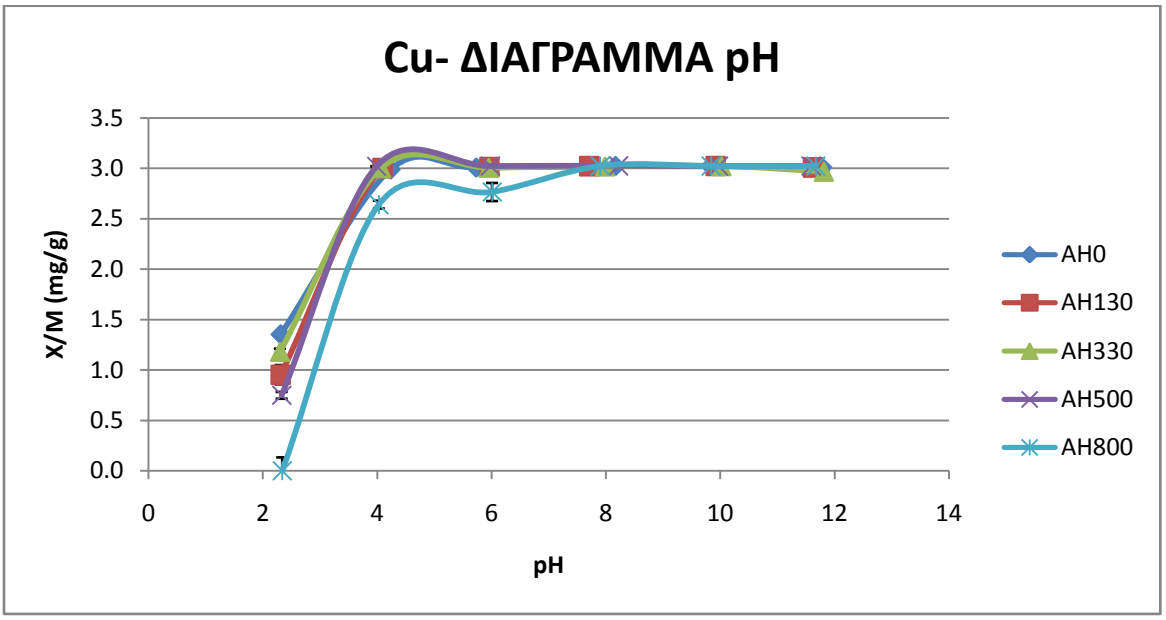
Πίνακας 4.2.3: Πειραματικά αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης- επίδραση pH υδατικού διαλύματος

	Pb pH	Pb X/M (mg/g)	Pb ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)	Cu pH	Cu X/M (mg/g)	Cu ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)
AH0	2,38	2,0	0,05	2,31	1,4	0,02
	3,6	3,7	0,01	4,23	3,0	0,00
	6,36	3,7	0,01	5,73	3,0	0,00
	7,76	3,7	0,01	8,17	3,0	0,00
	9,91	3,7	0,01	9,83	3,0	0,00
	11,7	3,7	0,00	11,78	3,0	0,00
AH130	2,26	0,0	0,07	2,31	1,0	0,10
	4,2	3,6	0,01	4,09	3,0	0,00
	6,26	3,7	0,01	5,96	3,0	0,00
	8	3,7	0,01	7,71	3,0	0,00
	10,02	3,7	0,01	9,92	3,0	0,00
	11,92	3,6	0,01	11,62	3,0	0,00
AH330	2,18	0,0	0,13	2,3	1,2	0,03
	4,01	3,7	0,01	4,07	3,0	0,00
	6,06	3,7	0,01	5,95	3,0	0,00
	8,18	3,6	0,08	7,98	3,0	0,00
	10,01	3,6	0,05	10,02	3,0	0,00
	11,8	3,7	0,00	11,81	3,0	0,02
AH500	2,21	0,8	0,10	2,33	0,7	0,03
	4,12	3,7	0,01	3,99	3,0	0,00
	6,2	3,7	0,00	5,98	3,0	0,00
	7,87	3,7	0,01	8,22	3,0	0,00
	9,99	3,7	0,01	9,97	3,0	0,00
	11,7	3,7	0,00	11,59	3,0	0,00
AH800	2,34	0,0	0,07	2,34	0	0,13
	4,11	3,7	0,01	4,03	2,6	0,04
	6,2	3,7	0,00	6,01	2,8	0,09
	8,07	3,7	0,01	7,9	3,0	0,00
	9,93	3,7	0,01	9,84	3,0	0,00
	11,71	3,6	0,01	11,67	3,0	0,00

Επιπλέον το pH επιδρά στη μορφή των μετάλλων (metal speciation) και τη σύνδεσή τους με ανόργανους υποκαταστάτες όπως τα OH^-, δημιουργώντας σύμπλοκα. Σε τιμές pH<4, παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση των μετάλλων από το υδατικό διάλυμα είναι μικρή και αυτό μπορεί να οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ των υδρογονοκατιόντων και των μεταλλικών ιόντων για τις ίδιες ενεργές θέσεις προσρόφησης. Γενικά, η ελάχιστη προσρόφηση σε χαμηλές τιμές pH είναι δυνατόν να οφείλεται στην παρουσία των υψηλών συγκεντρώσεων και κινητικότητας υδρογονοκατιόντων H^+, τα οποία ευνοούνται κατά την προσρόφηση σε σύγκριση με τα μεταλλικά ιόντα. Δηλαδή, σε χαμηλό pH η επιφάνεια προσρόφησης περιβάλλεται από υδρογονοκατιόντα H^+ και με αυτό τον τρόπο εμποδίζεται η προσρόφηση βαρέων μετάλλων από τον ατταπουλγίτη. Από την άλλη πλευρά, όταν το pH αυξάνεται, η επιφάνεια προσρόφησης γίνεται λιγότερο θετική λόγω της αύξησης OH^- με αποτέλεσμα, η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου να αυξάνεται. Η απομάκρυνση των μετάλλων είναι μεγαλύτερη όταν το pH των διαλυμάτων των μετάλλων παίρνει τιμές 4-8. Είναι πολύ σημαντικό να σημειωθεί ότι όταν το pH των υδατικών διαλυμάτων γίνεται βασικό, δηλαδή παίρνει τιμές >8, τότε παρατηρείται καθίζηση των μεταλλικών στοιχείων που επικρατούν στο διάλυμα. Για τιμές pH= 8-10, τα μεταλλικά στοιχεία καθιζάνουν με μορφή υδροξειδίων [$Pb(OH)_2$ & $Cu(OH)_2$]. Για τιμές pH >10, οι κύριες μορφές μολύβδου και χαλκού που επικρατούν στα αντίστοιχα υδατικά διαλύματα είναι [$Pb(OH)_3^-$ & $Cu(OH)_3^-$], οι οποίες είναι λιγότερο προσροφήσιμες από την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του ατταπουλγίτη και γι' αυτό λόγο παρατηρούμε ότι η προσροφητική ικανότητα της αργίλου μειώνεται [27]. Συμπερασματικά, η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ατταπουλγίτη εμφανίζεται σε τιμές pH= 4-8 του υδατικού διαλύματος, ενώ σε τιμές pH>8 επικρατεί κυρίως η καθίζηση των μετάλλων και όχι η προσρόφηση τους από την άργιλο.



Εικόνα 4.2.3.α: Επίδραση pH στην απομάκρυνση μολύβδου από το υδατικό διάλυμα



Εικόνα 4.2.3.β: Επίδραση pH στην απομάκρυνση χαλκού από το υδατικό διάλυμα

4.2.4 Επίδραση χρόνου επαφής

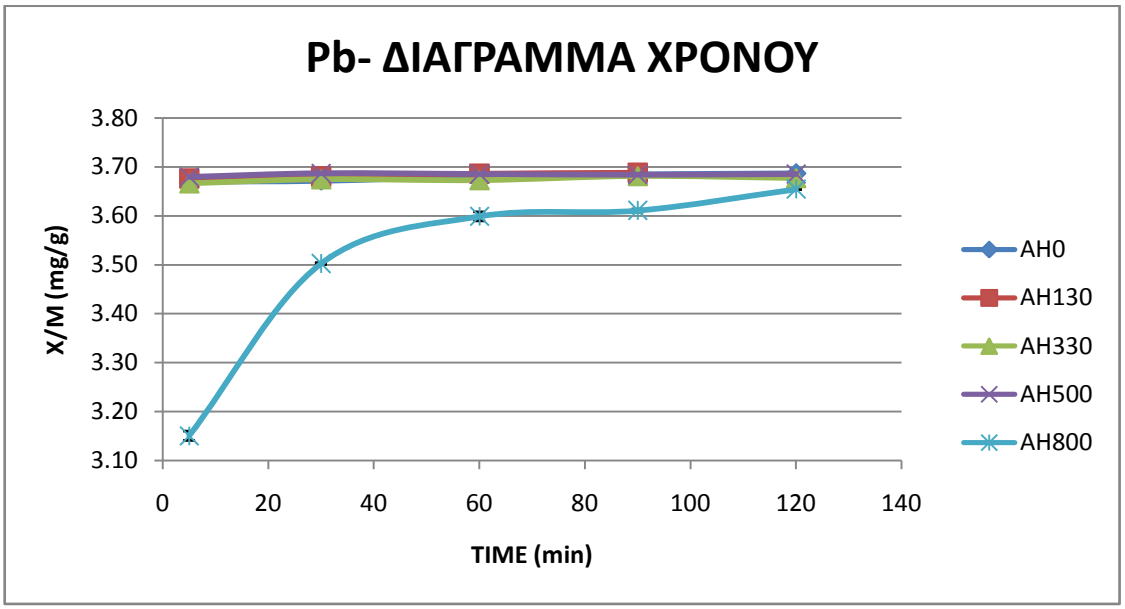
Πειραματικά αποτελέσματα:
Στον **Πίνακα 4.2.4** παρατίθενται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας. Τα αναλυτικά αποτελέσματα της ατομικής απορρόφησης, παρουσιάζονται στο Παράρτημα 5.

Σχολιασμός αποτελεσμάτων:

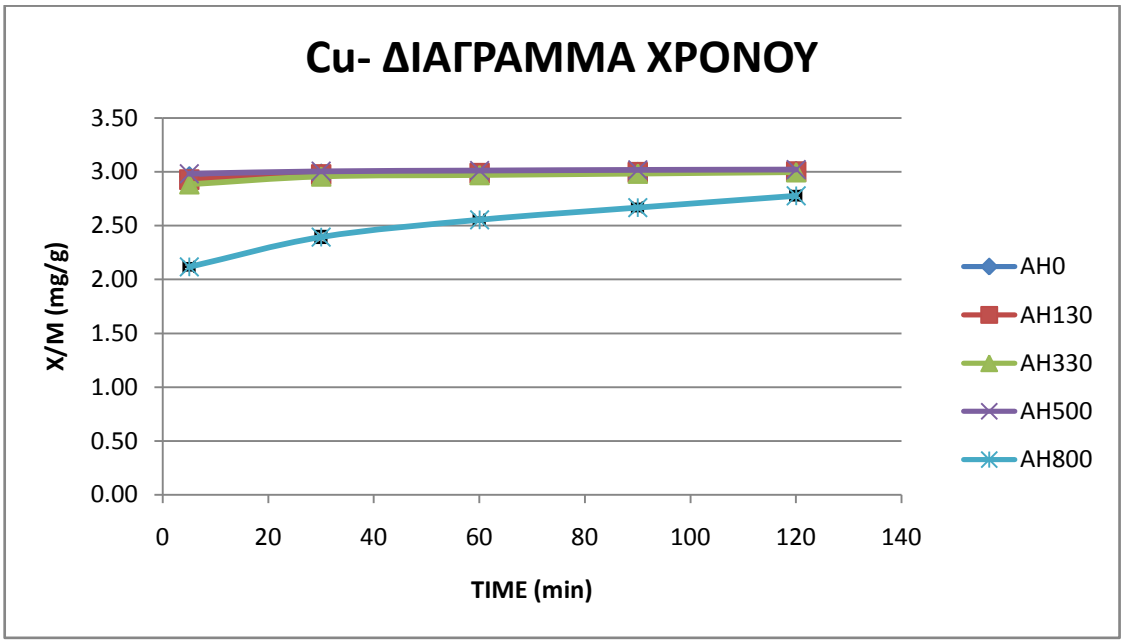
Από τα πειραματικά δεδομένα (**Πίνακας 4.2.4**) και τα αντίστοιχα διαγράμματα (**Εικόνα 4.2.4 α, β**) που κατασκευάστηκαν, παρατηρείται ραγδαία προσρόφηση των μετάλλων από το μη τροποποιημένο αργιλικό ορυκτό, αλλά και από τα θερμικά τροποποιημένα σε θερμοκρασίες 130, 330 και 500°C εντός των 5min. Μετά το χρονικό διάστημα των 5min, παρατηρείται ότι έχει ήδη επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Το φαινόμενο οφείλεται στη διαθεσιμότητα των ενεργών θέσεων προσρόφησης που βρίσκονται στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του ορυκτού. Για το θερμικά τροποποιημένο δείγμα στους 800°C, παρατηρείται μία πιο σταδιακή προσρόφηση χωρίς να έχει επέλθει ισορροπία στα 120min, με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων όμως να έχουν μειωθεί πολύ σημαντικά.

Πίνακας 4.2.4: Πειραματικά αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης- επίδραση χρόνου επαφής

	Pb t (min)	Pb X/M (mg/ g)	Pb ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)	Cu X/M (mg/ g)	Cu ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)
AH0	5	3,67	0,01	2,96	0,00
	30	3,67	0,00	2,98	0,00
	60	3,68	0,01	2,98	0,01
	90	3,68	0,00	3,00	0,00
	120	3,69	0,00	3,00	0,00
AH130	5	3,68	0,01	2,93	0,01
	30	3,68	0,01	2,97	0,01
	60	3,69	0,01	2,99	0,00
	90	3,69	0,01	3,00	0,00
	120	-	-	3,00	0,00
AH330	5	3,67	0,01	2,88	0,01
	30	3,67	0,01	2,96	0,01
	60	3,67	0,00	2,97	0,00
	90	3,68	0,00	2,98	0,01
	120	3,68	0,01	3,00	0,00
AH500	5	3,68	0,00	2,98	0,01
	30	3,69	0,00	3,00	0,01
	60	3,69	0,00	3,01	0,01
	90	3,68	0,01	3,02	0,00
	120	3,69	0,00	3,02	0,00
AH800	5	3,15	0,10	2,12	0,03
	30	3,50	0,03	2,39	0,05
	60	3,60	0,03	2,55	0,02
	90	3,61	0,03	2,67	0,03
	120	3,65	0,00	2,78	0,04



Εικόνα 4.2.4.α: Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση μολύβδου από το υδατικό διάλυμα



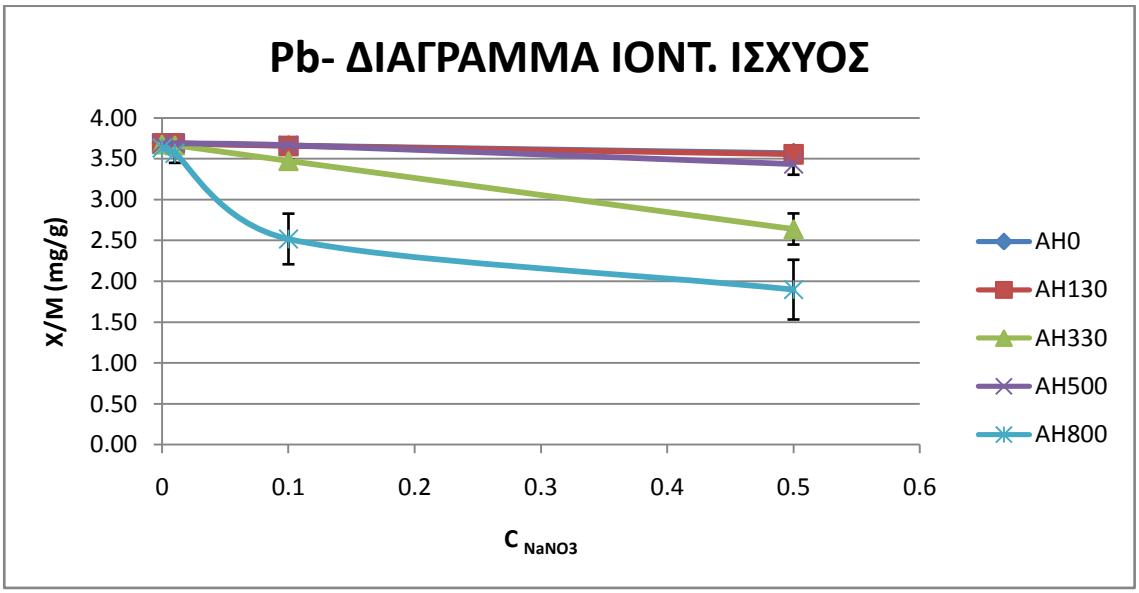
Εικόνα 4.2.4.β: Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση χαλκού από το υδατικό διάλυμα

4.2.5 Επίδραση ιοντικής ισχύος

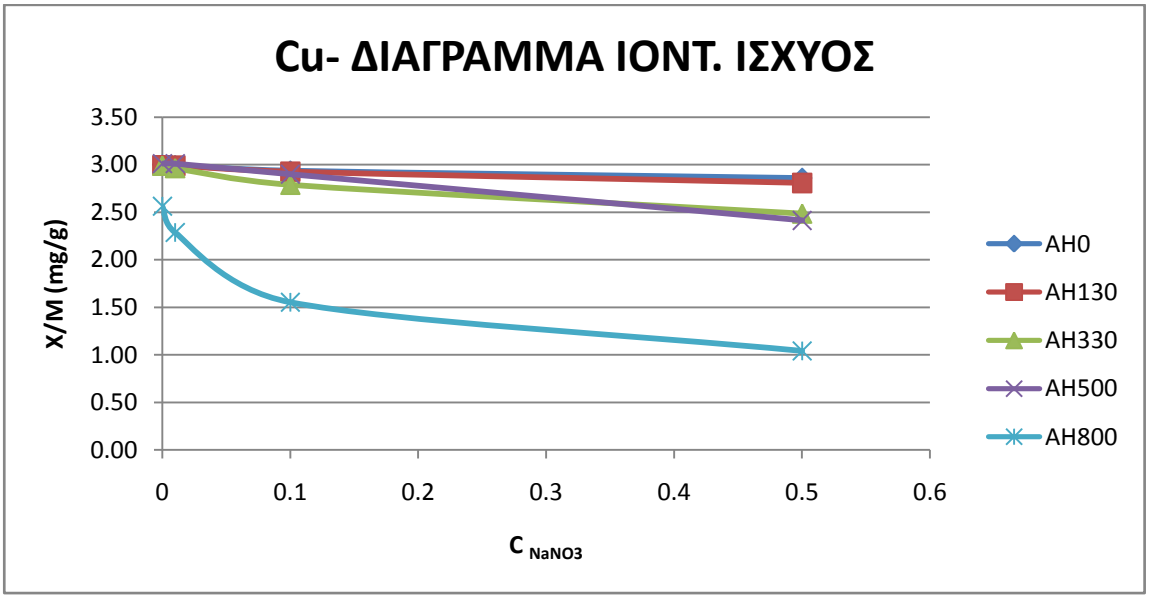
Πειραματικά αποτελέσματα:
Στον **Πίνακα 4.2.5** παρατίθενται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας. Τα αναλυτικά αποτελέσματα της ατομικής απορρόφησης, παρουσιάζονται στο Παράρτημα 6.

Πίνακας 4.2.5: Πειραματικά αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης-επίδραση ιοντικής ισχύος

	C_{NaNO3} (mol/L)	Pb X/M (mg/g)	Pb ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)	Cu X/M (mg/g)	Cu ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)
AH0	0	3,69	0,0	3,00	0,0
	0,01	3,69	0,0	2,99	0,0
	0,1	3,66	0,0	2,94	0,0
	0,5	3,57	0,0	2,86	0,0
AH130	0	3,69	0,0	2,99	0,0
	0,01	3,69	0,0	2,99	0,0
	0,1	3,66	0,0	2,93	0,0
	0,5	3,56	0,0	2,81	0,0
AH330	0	3,68	0,0	2,99	0,0
	0,01	3,67	0,0	2,96	0,0
	0,1	3,47	0,0	2,79	0,0
	0,5	2,64	0,2	2,49	0,0
AH500	0	3,68	0,0	3,01	0,0
	0,01	3,69	0,0	3,01	0,0
	0,1	3,67	0,0	2,90	0,0
	0,5	3,44	0,1	2,41	0,0
AH800	0	3,63	0,0	2,56	0,0
	0,01	3,57	0,1	2,29	0,0
	0,1	2,52	0,3	1,55	0,1
	0,5	1,90	0,4	1,04	0,1



Εικόνα 4.2.5.α: Επίδραση ιοντικής ισχύς στην απομάκρυνση μολύβδου από το υδατικό διάλυμα



Εικόνα 4.2.5.β: Επίδραση ιοντικής ισχύς στην απομάκρυνση χαλκού από το υδατικό διάλυμα

Σχολιασμός αποτελεσμάτων:

Από τα πειραματικά δεδομένα (**Πίνακας 4.2.5)** και τα αντίστοιχα διαγράμματα (**Εικόνα 4.2.5 α, β)** που κατασκευάστηκαν, παρατηρείται ότι η ιοντική ισχύς της υδατικής φάσης επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την έκταση της ρόφησης ενός ιόντος

από μία επιφάνεια. Για τα σωματίδια με μόνιμο φορτίο, όπως τα 2:1 αργιλικά ορυκτά, τα κατιόντα που περιβάλλονται από μόρια νερού (ενυδατωμένα κατιόντα) συνδέονται στην επιφάνεια του σωματιδίου με δεσμούς ανάμεσα στα μόρια του νερού και στις εκτεθειμένες στην επιφάνεια δραστικές ομάδες. Αυτός ο τύπος συμπλόκων ονομάζεται σύμπλοκα με εξωτερική σφαίρα συναρμογής και έχουν πολύ ασθενείς δεσμούς, ενώ τα ιόντα στην εξωτερική σφαίρα συναρμογής ανταλλάσσονται πολύ εύκολα με τα ιόντα του διαλύματος [12]. Στη περίπτωση μας, τα ενυδατωμένα κατιόντα του μολύβδου και του χαλκού στην επιφάνεια της ατταπουλγιτικής αργίλου ανταλλάσσονται με μεγάλη ευκολία με τα κατιόντα νατρίου που φιλοξενούνται στο υδατικό διάλυμα. Συγκεκριμένα, η αύξηση της ιοντικής ισχύος έχει αρνητική επίδραση στο φαινόμενο της προσρόφησης Pb και Cu εμποδίζοντας και μειώνοντας τη δέσμευση των μετάλλων εξαιτίας της ανταγωνιστικής σχέσης που αναπτύσσεται μεταξύ αυτών και του κατιόντος του άλατος ($NaNO_3$), για την κατάληψη των διαθέσιμων ενεργών θέσεων του υποστρώματος. Επιπλέον η μεγάλη συγκέντρωση κατιόντων των αλάτων στις περιοχές γύρω από τα σωματίδια της αργίλου εμποδίζει την προσέγγιση της επιφάνειας από τα μεταλλικά κατιόντα (προάσπιση) [10]. Συμπερασματικά, όσο αυξάνει η συγκέντρωση του άλατος στο υδατικό διάλυμα, τόσο μειώνεται η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων από τον ατταπουλγίτη, λόγω του ανταγωνισμού που επικρατεί από τα ιόντα Na^+ [8], [13]. Το παραπάνω αποτελεί ένδειξη δημιουργίας συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας συναρμογής μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και της αργίλου. Το φαινόμενο είναι εντονότερο για τα δείγματα αργίλου τροποποιημένων σε υψηλές θερμοκρασίες.

4.2.6 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης - Επίδραση της θερμοκρασίας τροποποίησης

Πειραματικά αποτελέσματα:

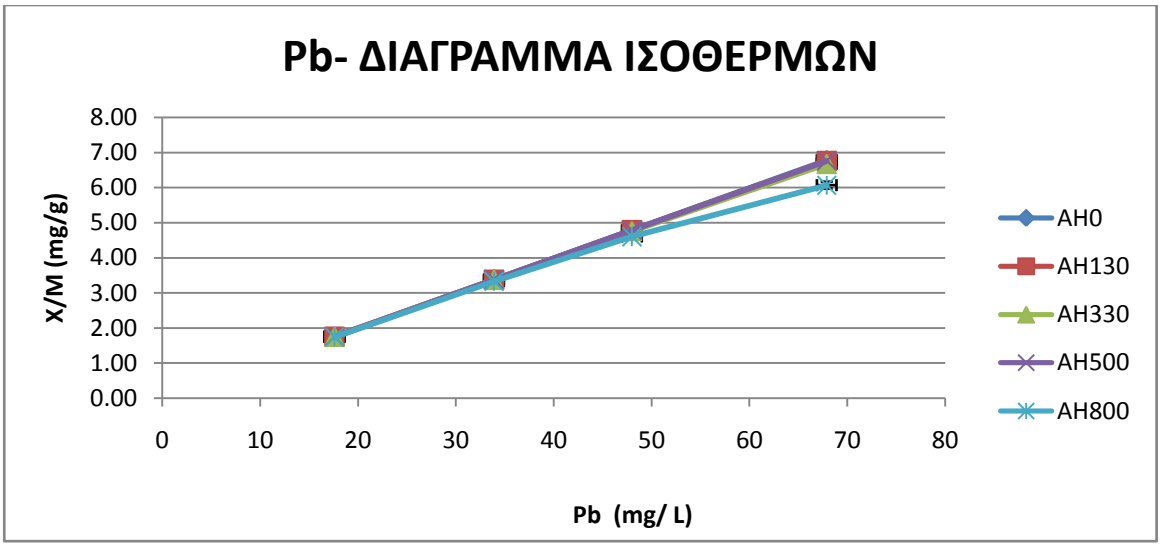
Στον **Πίνακα 4.2.6** παρατίθενται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας. Τα αναλυτικά αποτελέσματα της ατομικής απορρόφησης, παρουσιάζονται στο Παράρτημα 7.

Σχολιασμός αποτελεσμάτων:

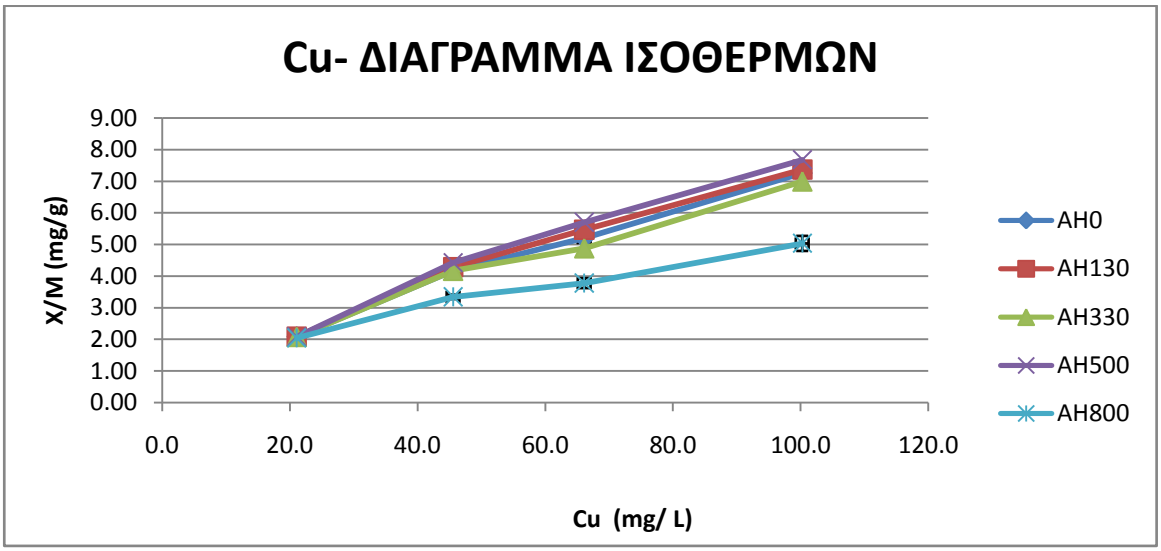
Από τα πειραματικά δεδομένα (**Πίνακας 4.2.6)** και τα αντίστοιχα διαγράμματα (**Εικόνα 4.2.6 α, β)** που κατασκευάστηκαν, παρατηρείται ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στα υδατικά διαλύματα σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και pH, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της κατακρατούμενης ποσότητας των μετάλλων ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στην αύξηση της κινητήριας δύναμης μάζας, γεγονός που καθιστά δυνατή τη μεταφορά μεγαλύτερου αριθμού ιόντων μετάλλων από το διάλυμα στην επιφάνεια προσρόφησης.

Πίνακας 4.2.6: Πειραματικά αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης- επίδραση συγκέντρωσης μετάλλου στο υδατικό διάλυμα

	C_{Pb} (mg/L)	X/M (mg/g)	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΛΚΙΣΗ (SD)	C_{Cu} (mg/L)	X/M (mg/g)	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)
AH0	17,6	1,75	0,00	21,1	2,09	0,01
	33,9	3,38	0,00	45,6	4,17	0,01
	48	4,78	0,01	66,1	5,20	0,01
	67,9	6,78	0,00	100,3	7,25	0,03
AH130	17,6	1,75	0,0	21,1	2,09	0,0
	33,9	3,37	0,0	45,6	4,29	0,0
	48	4,78	0,0	66,1	5,47	0,0
	67,9	6,75	0,0	100,3	7,37	0,1
AH330	17,6	1,75	0,0	21,1	2,08	0,0
	33,9	3,37	0,0	45,6	4,17	0,0
	48	4,76	0,0	66,1	4,88	0,1
	67,9	6,68	0,0	100,3	6,99	0,1
AH500	17,6	1,75	0,0	21,1	2,09	0,0
	33,9	3,37	0,0	45,6	4,42	0,0
	48	4,78	0,0	66,1	5,70	0,1
	67,9	6,76	0,0	100,3	7,68	0,1
AH800	17,6	1,74	0,0	21,1	2,05	0,0
	33,9	3,33	0,0	45,6	3,34	0,1
	48	4,60	0,0	66,1	3,78	0,2
	67,9	6,06	0,1	100,3	5,03	0,2



Εικόνα 4.2.6.α: Ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης μολύβδου



Εικόνα 4.2.6.β: Ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης χαλκού

Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης που κατασκευάστηκαν για τα δύο μέταλλα, ανήκουν στη κατηγορία τύπου C (βλ. Εικόνα 2.4.1). Το ότι οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και των δύο μετάλλων κατατάσσονται στη κατηγορία τύπου C, σημαίνει ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στα υδατικά διαλύματα είναι ανάλογη με αύξηση της προσροφημένης ποσότητας των μετάλλων ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου. Είναι γνωστό ότι η συγκέντρωση του μεταλλικού κατιόντος επηρεάζει την ρόφησή του από την άργιλο και ο γενικός κανόνας είναι ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου προκαλεί την ρόφηση μεγαλύτερων συγκεντρώσεων αυτού. Αυτό βέβαια δεν γίνεται συνεχώς όσο η συγκέντρωση του μετάλλου ολοένα αυξάνεται, διότι ο ρυθμός ρόφησης ελαττώνεται, καθώς επέρχεται σταδιακά κορεσμός του προσροφητικού υλικού. Η ελάττωση του ρυθμού εμφανίζεται ως περιοχή πλατώ στις γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τις συγκεντρώσεις που δεσμεύτηκαν από το υπόστρωμα ως προς τη συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει στην υδατική φάση.

Στη συγκεκριμένη εργασία και με βάση τις συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στα υδατικά διαλύματα που επιλέχθηκαν να εξεταστούν, δεν παρατηρείται ελάττωση του ρυθμού ρόφησης, η οποία θα εμφανιζόταν ως περιοχή πλατώ στις γραφικές παραστάσεις. Οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι δεν έχει επέλθει ακόμα κορεσμός του προσροφητικού υλικού και θα είχε μεγάλο ενδιαφέρον να εξεταστεί το πώς θα μεταβληθούν οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και των δύο μετάλλων αν αυξηθούν περαιτέρω οι αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα υδατικά διαλύματα. Ωστόσο, η επιλογή των συγκεκριμένων μέγιστων συγκεντρώσεων μετάλλων στα πρότυπα υδατικά διαλύματα που παρασκευάστηκαν βασίστηκε στο γεγονός ότι αυτές είναι σύμφωνες με υδατο-εκχυλίσιμες συγκεντρώσεις που έχουν παρατηρηθεί σε προηγούμενες έρευνες ρυπασμένων εδαφών.

Οι διεργασίες αφυδάτωσης (<150^{0}C) και αφυδροξυλίωσης (350-500^{0}C) του ατταπουλγίτη μέσω της θερμικής επεξεργασίας του, είναι ικανή να προκαλέσει μεταβολές στις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα και τα αντίστοιχα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν, παρατηρούμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας τροποποίησης του προσροφητικού μέσου, είχε θετική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης. Η προσροφητική ικανότητα του υλικού αυξάνει ως μια μέγιστη τιμή με την συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης στους 500^{0}C και στη συνέχεια παρατηρείται μικρή μείωση της προσρόφησης με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 800^{0}C. Αυτό οφείλεται στο ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης συνεπάγεται αύξηση της ειδικής επιφάνειας του προσροφητικού μέσου, ενώ ταυτόχρονα απομακρύνεται νερό που βρίσκεται προσροφημένο στην επιφάνεια του ορυκτού και ζεολιθικό νερό, το οποίο βρίσκεται ασθενώς δεσμευμένο σε κανάλια. Επιπλέον, η αφυδάτωση της αργίλου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ναννοπορώδους του ορυκτού και κατ' επέκταση την αύξηση της προσροφητική του ικανότητας. Καθώς η θερμοκρασία πύρωσης υπερβαίνει τους 500^{0}C και φτάνει τους 800^{0}C, η επιφάνεια επαφής μεταξύ των σωματιδίων ατταπουλγίτη και των διαλυμάτων μειώνεται, προφανώς λόγω παραμόρφωσης και καταστροφής της κρυσταλλικής δομής του ορυκτού, οι οποίες οδηγούν στη μείωση της προσροφητικής του ικανότητας.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 Συμπεράσματα

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται συνοπτικά τα τελικά συμπεράσματα που εξάχθηκαν βάσει των αποτελεσμάτων της πειραματικής διαδικασίας. Η συγκεκριμένη εργασία έδωσε χρήσιμα αποτελέσματα, τα οποία σε συνδυασμό με άλλα προηγούμενων μελετών μπορούν να συμβάλλουν στη δημιουργία μιας ολοκληρωμένης εικόνας για τη κατανομή κατιόντων μολύβδου και χαλκού μεταξύ υδατικών διαλυμάτων και ατταπουλγιτικής αργίλου. Με την εφαρμογή του ατταπουλγίτη σε πρότυπα μονοστοιχειακά υδατικά διαλύματα, έγινε μια προσπάθεια να ερευνηθεί εκτός από την αποδοτικότητα του υλικού ως δεσμευτικός παράγοντας βαρέων μετάλλων που είναι ήδη γνωστή, η επίδραση που έχει η θερμική επεξεργασία στη προσροφητική ικανότητα του υλικού και να γίνει σύγκριση της προσροφητικής απόδοσης μεταξύ των θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων, καθώς επίσης η επίδραση παραμέτρων όπως η συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου, το pH του υδατικού μέσου, ο χρόνος της αλληλεπίδρασης, η ιοντική ισχύς του διαλύματος και η συγκέντρωση του μεταλλικού στοιχείου στο διάλυμα, στη προσροφητική ικανότητα της ατταπουλγιτικής αργίλου.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι η ατταπουλγιτική άργιλος, είτε είναι θερμικά τροποποιημένη είτε όχι, μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά μεταλλικά ιόντα Pb^{2+} και ιόντα Cu^{2+}. Η υψηλή προσροφητική ικανότητα σε κατιόντα βαρέων μετάλλων του ατταπουλγίτη, αποδίδεται τόσο στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνειά του όσο και στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας του κατόπιν θερμικής κατεργασίας.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα, παρατηρούμε ότι:

- ο ατταπουλγίτης αποτελεί το κύριο ορυκτό δράσης, τη μόνη ουσία με προσροφητική ικανότητα
- με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στο διάλυμα, προκύπτει μείωση στη συγκέντρωση μολύβδου και χαλκού, αποτέλεσμα που πολύ πιθανό να οφείλεται στην αύξηση στερεών σωματιδίων η οποία οδηγεί σε περισσότερες διαθέσιμες θέσεις για την προσρόφηση των μετάλλων, με αποτέλεσμα να απομακρύνεται περισσότερη συνολική συγκέντρωση μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα. Για το μόλυβδο, η πιο αποτελεσματική συγκέντρωση ατταπουλγίτη, η οποία επιφέρει και τη μέγιστη απομάκρυνση του μετάλλου από το υδατικό διάλυμα είναι 10 g/L, ενώ για το χαλκό 15 g/L.
- η απομάκρυνση των μετάλλων μέσω ενός προσροφητικού υλικού, εξαρτάται από την επίδραση του pH του υδατικού διαλύματος, το οποίο φιλοξενεί τα μεταλλικά ιόντα. Σε τιμές pH<4, παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση των μετάλλων από το υδατικό διάλυμα είναι μικρή πιθανόν λόγω ανταγωνισμού μεταξύ των υδροξωνίων $H3O^{+}$ και των μεταλλικών ιόντων για τις ίδιες ενεργές θέσεις προσρόφησης. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ατταπουλγίτη εμφανίζεται σε τιμές pH= 4-8 του υδατικού διαλύματος, ενώ σε τιμές pH>8

επικρατεί κυρίως η καθίζηση των μετάλλων και όχι η προσρόφηση τους από την άργιλο.

- ραγδαία προσρόφηση των μετάλλων από το μη τροποποιημένο αργιλικό ορυκτό, αλλά και από τα θερμικά τροποποιημένα σε θερμοκρασίες 130, 330 και 500°C εντός των 5min. Μετά τα 5min παρατηρείται ότι έχει ήδη επέλθει ισορροπία στο σύστημα, φαινόμενο που οφείλεται στη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων προσρόφησης που βρίσκονται στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του ορυκτού. Για το θερμικά τροποποιημένο δείγμα στους 800°C, παρατηρείται μία πιο σταδιακή προσρόφηση χωρίς να έχει επέλθει ισορροπία στα 120 min, με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων όμως να έχουν μειωθεί πολύ σημαντικά.
- η αύξηση της ιοντική ισχύος έχει αρνητική επίδραση στο φαινόμενο της ρόφησης εμποδίζοντας και μειώνοντας τη δέσμευση των μετάλλων εξαιτίας της ανταγωνιστικής σχέσης που αναπτύσσεται μεταξύ του προς δέσμευση μεταλλικού ιόντος και του κατιόντος του άλατος ($NaNO_3$), για την κατάληψη των διαθέσιμων ενεργών θέσεων των υποστρωμάτων. Όσο αυξάνει η συγκέντρωση του άλατος στο υδατικό διάλυμα, τόσο μειώνεται η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων από τον ατταπουλγίτη, λόγω του ανταγωνισμού που επικρατεί από τα ιόντα Na^{+}.
- η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στα υδατικά διαλύματα σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και pH, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της κατακρατούμενης ποσότητας των μετάλλων ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου. Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης που κατασκευάστηκαν για τα δύο μέταλλα, ανήκουν στη κατηγορία τύπου C, που σημαίνει ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στα υδατικά διαλύματα είναι ανάλογη με αύξηση της προσροφημένης ποσότητας των μετάλλων ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου, ενώ οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι δεν έχει επέλθει ακόμα κορεσμός του προσροφητικού υλικού.
- αύξηση της θερμοκρασίας τροποποίησης του προσροφητικού μέσου, είχε θετική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης πιθανότατα λόγω αύξησης της ειδικής επιφάνειας του προσροφητικού μέσου και ταυτόχρονη απομάκρυνση νερού, καθώς επίσης και λόγω αύξησης του ναννοπορώδους του ορυκτού με αποτέλεσμα την αύξηση της προσροφητική του ικανότητας. Η προσροφητική ικανότητα του υλικού αυξάνει ως μια μέγιστη τιμή με την συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης στους 500^{0}C, ενώ στη συνέχεια μειώνεται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 800^{0}C, πιθανόν λόγω παραμόρφωσης και καταστροφής της κρυσταλλικής δομής του ορυκτού.

Από τα αποτελέσματα της έρευνας, γίνεται εμφανές ότι ο ατταπουλγίτης έχει τη δυνατότητα να λειτουργεί ως δεσμευτικός παράγοντας βαρέων μετάλλων που υπάρχουν σε υδατικά διαλύματα, λόγω της προσροφητικής του ικανότητας ενώ η θερμική τροποποίηση του είναι ικανή να αυξήσει την προσροφητική του απόδοση.

5.2 Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

Για τη συνέχιση της έρευνας που έχει ως αντικείμενο την απόδοση θερμικά τροποποιημένης ατταπουλγιτικής αργίλου στην απορρόφηση μολύβδου και χαλκού από υδατικά διαλύματα, προτείνεται:

- Ολοκλήρωση των ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης και εξέταση των συνθηκών στις οποίες επέρχεται κορεσμός της ατταπουλγιτικής αργίλου.
- Εξέταση πιθανής εκρόφησης των προσροφημένων από την ατταπουλγιτική άργιλο έπειτα από μεταβολή των φυσικοχημικών συνθηκών.
- Επέκταση της έρευνας με τη μελέτη της ικανότητας προσρόφησης και άλλων στοιχείων- μετάλλων εκτός από αυτά που εξετάστηκαν (Pb, Cu),όπως Zn, Cd, Ni, As, με τη χρήση ατταπουλγίτη ή άλλων αργιλικών ορυκτών ή ακόμα και μίγματος αργίλων.
- Εκτός από τη μέθοδο της θερμικής τροποποίησης της ατταπουλγιτικής αργίλου, θα μπορούσε να εξεταστεί η προσροφητική ικανότητα του ορυκτού έπειτα από χημική τροποποίηση.
- Προσδιορισμός στην προσροφητική ικανότητα του ατταπουλγίτη από την επίδραση πρόσθετων παραγόντων (π.χ. κοκκομετρία)
- Εφαρμογή της μεθοδολογίας εκτός από πρότυπα υδατικά διαλύματα, σε φυσικά υδατικά διαλύματα (πολυστοιχειακά) τα οποία έχουν υποστεί ρύπανση από βαρέα μέταλλα (π.χ. βιομηχανικά απόβλητα)
- Επέκταση της έρευνας εκτός από ρυπασμένα υδατικά διαλύματα από βαρέα μέταλλα, σε ρυπασμένα εδαφικά δείγματα από βαρέα μέταλλα
- Τέλος, προτείνεται η χρήση και άλλων αργιλικών ορυκτών ή μίγμα αυτών για τη προσρόφηση μετάλλων και μελέτη των αποτελεσμάτων, ώστε να επιλεχθεί το καταλληλότερο (μέγιστη προσροφητική ικανότητα- μικρό οικονομικό κόστος - απλή μεθοδολογία- εύκολη εφαρμογή).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Aisa, C., Alvarez- Puebla, R. A., Blasco, J., Echeverria, J. C., Garrido, J. J., (2005) “Combining DLS, XRD, SEM- EDAX and EXAFS in the study of Zn (II) retention on paligorskitic clay”, Clay Minerals 40, 205-212.

[2] Alvarez-Ayuso, E. and García- Sánchez, A. (2003), “Palygorskite as a Feasible Amendment to Stabilize Metal Polluted Soils”, Environmental Pollution, 125.

[3] Alvarez-Ayuso, E. and García- Sánchez, A. (2007), “Removal of cadmium from aqueous solutions by palygorskiteJournal of Hazardous Materials , 147, 594-600.

[4] Awadh, S. M. and Towfik, S. M. (2013) “Sorption mechanism and capacity evaluation of palygorskite from Ipaq to remove Pb from aqueous solution”. Geology and Geosciences, Vol. 2, Issue 3.

[5] Bone, B.D., Barnard, L.H., Boardman, D.I., Carey, P.J., Hills, C.D., Jones, H.M., MacLeod, C.L., Tyler, M., (2004) “Review of Scientific Literature on the Use of Stabilization/ Solidification for the Treatment of Contaminated Soil, Solid Waste and Sludges”, Science Report SC980003/sr2, Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West.

[6] Brigatti, M.F., Lugli, C., Poppi, L., (2000) “Kinetics of heavy- metal and recovery in sepiolite”, Modena, Italy. Clay Minerals 16, 45-57.

[7] Brown, M.J., Lester, J.N., (1979) “Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymers”, Water Research, 13, 817-837.

[8] Chang, P., Wang, X., Yu, S., Wu, W., (2007) “Sorption of Ni (II) on Na-rectorite from aqueous solution : effect of pH, ion strength and temperature”. Colloids Surf., A302, 75-81.

[9] Chiari, G., Giustetto, R., Ricchiardi, G., (2003) “Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modelling and powder synchrotron diffraction”. Eur. J. Mineral, 15, 21-33.

[10] Doula, M., and Ioannou, A., (2003) “The effect of electrolyte anion on Cu adsorption–desorption by clinoptilolite”, Microp. Mesop. Mat. 58, 115-130.

[11] Doula, M., Ioannou, A., and Dimirkou, A., (2002) “Copper adsorption and Si, Al, Ca, Mg, and Na release from clinoptilolite”, J. Colloid Interf. Sci., 245, 237-250.

[12] Eby, G.N., (2003) “Principles of Environmental Geochemistry”.

[13] Echeverria, J., Indurain, J., Churio, E., Garrido, J., (2003) “Simultaneous effect of pH, temperature, ion strength and initial concentration on the retention of Ni on illite”. Colloids Surf. A 218, 175-187.

[14] El-mofty, S.E., Ashour, F.H., El-Shall, H., (2008) “Adsorption Mechanism of Toxic Metal Ions by Clay (Attapulgite)”, Twelfth International Water Technology Conference, IWTC12 2008, Alexandria, Egypt.

[15] Fan, Q.H., Shao, D.D., Hu, J., Wu, W.S., Wang, X.K., (2008) “Comparison of Ni^{+2} sorption to bare and ACT- graft attapulgites: Effect of pH, temperature and foreign ions” Lanzhou, China. Surface Science 602, 778-785.

[16] Fan, Q., Li, Z., Zhao, H., Jia, Z., Xu, J., Wu, W., (2009) “Adsortion of Pb (II) on palygorskite from aqueous solution: Effects of Ph, ionic strength and temperature” Lanzhou, China. Clay Science 45, 111-116.

[17] Flewitt P. E., and Wild R. K., (1994) “Physical Methods for Materials Characterisation”, Institute of Physics Publishing.

[18] Freundlich, H.M.F., (1906) “Uber die adsorption in lisungen”. Z. Phys. Chem., 57, 385-470.

[19] Galan, E., (1996) “Properties and Applications of Palygorskite- Sepiolite Clays”, Clay Minerals, 31.

[20] Gan, F., Zhou, J., Wang, H., Du, C., Chen, X., (2009) “Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite”. Water research 43, 2907-2915.

[21] Giustetto, R., Xamena, F.X.L., Ricchiardi, G., Borgiga, S., Danim, A., Gobetto, R., Chirotii, M.R., (2005) “Maya Blue: a computational and spectroscope study”. J. Phys. Chem., B 109, 19.360-19.368.

[22] Ivanov, I. D., Licari, L., Birtollini, R., (2004) “Health and the Environment in the WHO European Region: situation and policy at the beginning of the 21st century”.

[23] Kastritis, I.D., Kacandes, G.H., Mposkos, E., (2003) “The palygkorskite and Mg-Fe Smectite Clay Deposits of the Ventzia Basin, Western Macedonia, Greece”, Mineral Exploration and Sustainable Development.

[24] Langmuir, I., (1918) “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”. J. Phys. Chem., 40, 1.361-1.403.

[25] Li, Z., Yin, L., and He, K., (2006), "Iron-rich palygorskite : A potential clay material for contaminated environment remediation", Chinese Journal of Geochemistry, Volume 25, Supplement 1.

[26] Murray, H.H., (2000) “Traditional and new applications for kaoline, smectite and palygorskite: a general overview”. Appl. Clay Sci., 17, 207-211.

[27] Neaman, A., Singer, A., (2000) “Rheological Properties of Aqueous Suspensions of Paligorskite”. Soil Sci. Soc. Am. J., 64, 427-436.

[28] Noll K.E., Gounaris V., Hou W., (1992) “Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control”, Thomas and Clark, USA.

[29] O'Day, P., and Vlassopoulos, D., (2010) "Mineral-based amendments for remediation", *Elements*, 6, 375-381.

[30] Potgieter, J.H., Potgieter-Vermaak, S.S. and Kalibantonga, P.D., (2006), "Heavy metals removal from solution by palygorskite clay", Minerals Engineering 19, 463–470.

[31] Rashed, M. N., (2001) "Lead removal from contaminated water using mineral adsorbents", The Environmentalist, 21:187-195.

[32] Sánchez del Río, M., Suárez, M., García Romero, E., Alianelli, L., Felici, R., Martinetto, P., Dooryhée, E., Reyes-Valerio, C., Borgatti, F., Doyle, B., Giglia, A., Mahne, N., Pedio M., Nannarone S., (2005) "Mg K-edge XANES of sepiolite and palygorskite".

[33] Shirvani, M., Kalbasi, M., Shariatmadari, H., Nourbakhsh,F., and Najafi, B., (2006), "Sorption–desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite and calcite suspensions: Isotherm hysteresis", Chemosphere 65, 2178–2184.

[34] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., (2002) «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

[35] Sparks, D.L., (1995) "Environmental soil chemistry", Academic Press, San Diego.

[36] Suarez, M., and Garcia-Romero, E., (2011) "Advances in the Crystal Chemistry of Sepiolite and Palygorskite". In: Developments in Clay Science – Volume 3 Developments in Palygorskite-Sepiolite Research (E. Galan and A. Singer Eds.), Elsevier, Amsterdam, p.35.

[37] Thanos, A.G., Katsou, E., Malamis, S., Psarra, K., Pavlatou, E.A., Haralambous, K.J., (2012) "Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions". Chemical Engineering Journal 211-212, 77-88.

[38] Thompson, A.F.B., Jackson, K.J., (1996) "Reactive transport in heterogeneous system: an overview. In: Lichtner, P.C., Steefel, C.I., Oelkes, E.H., (Eds), "Reactive transport of porous media", Vol. 34. Mineralogical Society of America, pp. 269-310.

[39] Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., (2009a) "Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials", Chemical Engineering Journal 148, 354–364.

[40] Volesky, B., (1990), "Biosorption of heavy metals", CRC Press.

[41] Wang, M., Liao, L., Zhang, X., Li, Z., (2011) "Adsorption of low concentration humic acid from water by palygorskite", Clay Science xxx, xxx-xxx.

[42] Wang, W., Chen, H., Wang, A., (2007) "Adsorption characteristics of Cd (II) from aqueous solutions onto activated palygorskite ", Separation and Purification Technology 55, 157-164.

[43] Winkels, H.J., Krooneberg, S.B., Lychagin, M.Y., Marin, G., Rusakov, G.V., Kasimov, N.S., (1998) “Geochronology of priority pollutans in sedimentation zones of the Volga and Danube delta in comparison with the Rhine delta”. Applied Geochemistry 13, 581-591.

[44] Ye, H., Chen, F., Sheng, Y., Sheng,G. and Fu, J. (2006), "Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites", Separation and Purification Technology 50, 83–290.

[45] Zhang, M., Pu, J., (2011) “Mineralmaterials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils” Journal of Environmental Science 23 (4), 607-615.

[46] Zotiadis, V. and Argyraki, A. (2013) “Development of innovative environmental applications of attapulgite clay”. Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XLVII, Proceedings of the 13th International Congress Chania, Sept. 2013 (in press).

[47] Zotiadis, V., Argyraki, A., & Theologou, E. (2012) “A Pilot Scale Application of Attapulgitic Clay for Stabilization of Toxic Elements in Contaminated Soil”. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 138, No. 5, May 1, 2012, ©ASCE.

[48] Αργυράκη, Α., (2013) Αναλυτική Γεωχημεία, ΕΚΠΑ, Αθήνα.

[49] Γιαννακάς, Α., (2009) “Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων καινοτόμων νανοσύνθετων υλικών PS, PE-αργίλων”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

[50] Γιαννακόπουλος, Ε., (2007) “Φυσικοχημική μελέτη αλληλεπιδράσεων οργανικών ρύπων και βαρέων μετάλλων στην διεπιφάνεια υγρού – στερεού”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

[51] Θεολόγου, Ε., (2008) “Απορρύπανση εδαφών από τοξικά βαρέα μέταλλα με τη χρήση καινοτόμων φυσικών υλικών υψηλής προσροφητικής ικανότητας”. Διπλωματική Εργασία Ειδίκευσης, ΠΜΣ Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία, ΕΚΠΑ, Αθήνα.

[52] Κατερινόπουλος Α., Σταματάκης, Μ., (2005) «Εφαρμοσμένη Πετρολογία και Βιομηχανικά Ορυκτά», ΕΚΠΑ, Αθήνα.

[53] Κελεπερτζής, Α., (2000) «Εφαρμοσμένη Γεωχημεία», Μακεδονικές Εκδόσεις, Αθήνα.

[54] Λέκκας Δ.Θ., (1996) «Περιβαλλοντικη Μηχανική Ι Διαχείριση Υδατικών Πόρων», Technograph, Αθήνα.

[55] Λοισίου-Περράκη, Θ., (1987) “Συμβολή στη γνώση των ορυκτολογικών και τεχνολογικών χαρακτηριστικών των χρησιμοποιούμενων στην κεραμική αργίλων περιοχών της Αττικής, της Χαλκίδας και της Βοιωτίας”, ΕΜΠ.

[56] Μέγας, Γ.Α., (1964) Ζητήματα ελληνικής λαογραφίας.

[57] Μέλλιος, Γ., (2007) “Θεωρητική και πειραματική διερεύνηση των εκπομπών αναθυμιάσεων υδρογονανθράκων από σύγχρονα βενζινοκίνητα οχήματα”, ΑΠΘ.

[58] Περράκη, Θ., (1996) Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα, Σημειώσεις ΕΜΠ.

[59] Τσιραμπίδης, Α., (2006) Πετρολογία Ιζηματογενών Πετρωμάτων, ΑΠΘ.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

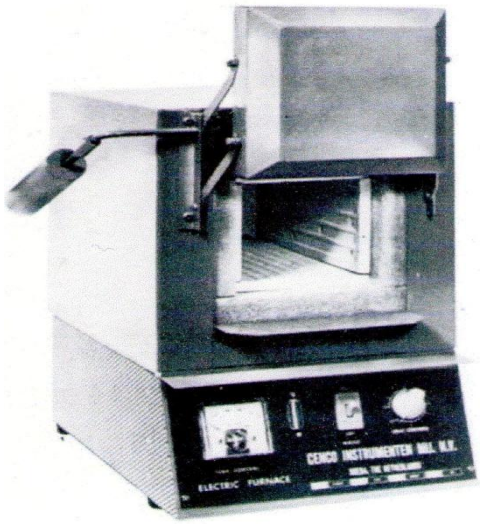
Παράρτημα 1: Θερμική επεξεργασία ατταπουλγίτη ως τεχνική τροποποίησης του προσροφητικού υλικού

α) Εργαστηριακά σκεύη

1) πυρίμαχο σκεύος

2) φούρνος υψηλών θερμοκρασιών

3) ξηραντήρας



ΦΟΥΡΝΟΣ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ

β) Διαδικασία:

1) Ζύγιση 50g ατταπουλγιτικής αργίλου και τοποθέτηση της σε πυρίμαχο σκεύος
2) Τοποθέτηση του αργιλικού υλικού στο φούρνο και πύρωση του σε θερμοκρασίες 130, 330, 500, 800^{0}C για 4h
3) Παραμονή του υλικού εντός του φούρνου για 24h με κλειστό θερμοστάτη, ώστε να επιτευχθεί σταδιακή ψύξη
4) Τοποθέτηση του αργιλικού υλικού σε ξηραντήρα μέχρι τη χρήση του

Παράρτημα 2: Παρασκευή πρότυπων υδατικών διαλυμάτων μολύβδου και χαλκού

- Για το υδατικό διάλυμα του μολύβδου συγκέντρωσης 50mg*L^{-1} ισχύει:

α) Εργαστηριακά σκεύη

1) ογκομετρική φιάλη των 1000ml

2) ζυγός ακριβείας

3) νιτρικός μόλυβδος $Pb(NO_3)_2$

4) υδροβολέας με απεσταγμένο νερό

β) Διαδικασία:

1) ζύγιση 0,08g $Pb(NO_3)_2$ και τοποθέτηση τους σε ογκομετρική φιάλη των 1000ml

2) προσθήκη απεσταγμένου νερού με τη χρήση υδροβολέα έως τη χαραγή της φιάλης

3) πολύ καλή ανακίνηση του διαλύματος ώστε να διαλυθεί τελείως η ουσία

- Για το υδατικό διάλυμα του χαλκού συγκέντρωσης 50mg*L^{-1} ισχύει:

α) Εργαστηριακά σκεύη

1) ογκομετρική φιάλη των 1000ml

2) ζυγός ακριβείας

3) νιτρικός χαλκός $Cu(NO_3)_2$ *$3H_2O$

4) υδροβολέας με απεσταγμένο νερό

β) Διαδικασία:

1) ζύγιση 0,19g $Cu(NO_3)_2$*$3H_2O$ και τοποθέτηση τους σε ογκομετρική φιάλη των 1000ml

2) προσθήκη απεσταγμένου νερού με τη χρήση υδροβολέα έως τη χαραγή της φιάλης

3) πολύ καλή ανακίνηση του διαλύματος ώστε να διαλυθεί τελείως η ουσία

Παράρτημα 3: Επίδραση συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού

- Για το υδατικό διάλυμα του μολύβδου συγκέντρωσης 50mg*L^{-1} ισχύει:

α) Εργαστηριακά σκεύη

1) κωνικές φιάλες

2) ζυγός ακριβείας

3) τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης

4) πλαστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες

5) ογκομετρικοί κύλινδροι

6) σύστημα διήθησης υπό κενό

7) πλαστικά σταγονόμετρα

8) θερμοθάλαμος

9) pH-μετρο

β) Διαδικασία

1) ζύγιση 0/ 0,1/ 0,25/ 0,5/ 0,75g ατταπουλγιτικής αργίλου, θερμικά τροποποιημένης σε θερμοκρασίες 0, 130, 330, 500, 800^{0}C και τοποθέτηση τους σε κωνικές φιάλες

2) προσθήκη 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου $Pb(NO_3)_2$ συγκέντρωσης 50mg*L^{-1}

3) τοποθέτηση των δειγμάτων σε θερμοθάλαμο σε σταθερή θερμοκρασία 22^{0}C και ανάδευση τους σε τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης για 2h

4) διήθηση των δειγμάτων υπό κενό και τοποθέτηση των διαλυμάτων σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες

5) μέτρηση των παραμέτρων pH και θερμοκρασία με τη χρήση pH-μετρου

6) ανάλυση των δειγμάτων με τη χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS)

- Για το υδατικό διάλυμα του χαλκού συγκέντρωσης 50mg*L^{-1} ισχύει:

α) Εργαστηριακά σκεύη

1) κωνικές φιάλες

2) ζυγός ακριβείας

3) τράπεζα μηχανικής ανάδευσης

4) πλαστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες

5) ογκομετρικοί κύλινδροι

6) σύστημα διήθησης υπό κενό

7) πλαστικά σταγονόμετρα

8) pH-μετρο

β) Διαδικασία

1) ζύγιση 0/ 0,1/ 0,25/ 0,5/ 0,75g ατταπουλγιτικής αργίλου, θερμικά τροποποιημένης σε θερμοκρασίες 0, 130, 330, 500, 800^{0}C και τοποθέτηση τους σε κωνικές φιάλες

2) προσθήκη 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού χαλκού $Cu(NO_3)_2$*$3H_2O$ συγκέντρωσης 50mg*L^{-1}

3) ανάδευση των δειγμάτων σε τράπεζα μηχανικής ανάδευσης για 2h σε θερμοκρασία 25^{0}C

4) διήθηση των δειγμάτων υπό κενό και τοποθέτηση των διαλυμάτων σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες

5) μέτρηση των παραμέτρων pH και θερμοκρασία με τη χρήση pH-μετρου

6) ανάλυση των δειγμάτων με τη χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS)

Πειραματικά αποτελέσματα:

	ΑΤΤ (g/L)	ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ (g)	pH	θ^0	AAS (mg/L)	ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ (g)	pH	θ^0	AAS (mg/L)
AH0	0	Pb(NO3)2	0	5,7	13,8	33,85	Cu(NO3)2*3H2O	0	5,12	23,8	44,65
	0	Pb(NO3)2	0	5,94	13,1	34,65	Cu(NO3)2*3H2O	0	5,08	23,5	43,1
	0	Pb(NO3)2	0	5,68	16,3	35,1	Cu(NO3)2*3H2O	0	5	23,5	41,,4
	2	Pb(NO3)2	0,1005	5,91	15,1	4,59	Cu(NO3)2*3H2O	0,1003	5,19	23,4	28,8
	2	Pb(NO3)2	0,1014	5,94	15,1	4,76	Cu(NO3)2*3H2O	0,1005	5,24	23,4	27,95
	2	Pb(NO3)2	0,1011	5,88	15	5,17	Cu(NO3)2*3H2O	0,1003	5,25	23,6	29,1
	5	Pb(NO3)2	0,2528	6,74	15	0,14	Cu(NO3)2*3H2O	0,2508	5,46	23,7	13,42
	5	Pb(NO3)2	0,2533	6,74	15	0,36	Cu(NO3)2*3H2O	0,2504	5,17	23,7	12,9
	5	Pb(NO3)2	0,25	6,77	15,2	0,28	Cu(NO3)2*3H2O	0,251	5,07	23,6	12,66
	10	Pb(NO3)2	0,5002	7,16	16,4	0,01	Cu(NO3)2*3H2O	0,5005	5,18	23,4	4,41
	10	Pb(NO3)2	0,5018	7,08	16,3	0,04	Cu(NO3)2*3H2O	0,5007	5,34	23,4	3,31
	10	Pb(NO3)2	0,5003	7,25	16,2	0,09	Cu(NO3)2*3H2O	0,5004	5,58	23,3	3,16
	15	Pb(NO3)2	0,7515	7,45	16,4	0,02	Cu(NO3)2*3H2O	0,7506	5,29	23,7	0,5
	15	Pb(NO3)2	0,7509	7,48	16,3	0,01	Cu(NO3)2*3H2O	0,7504	6,32	23,7	0,56
	15	Pb(NO3)2	0,7516	7,42	16,2	-0,03	Cu(NO3)2*3H2O	0,7509	6,42	23,9	0,42
AH130	0	Pb(NO3)2	0	5	22,4	34,65	Cu(NO3)2*3H2O	0	5,2	25	43,7
	0	Pb(NO3)2	0	5,15	21,7	34,1	Cu(NO3)2*3H2O	0	5,17	25	45,7
	0	Pb(NO3)2	0	5,27	22,1	36,2	Cu(NO3)2*3H2O	0	5,12	25	47,7
	2	Pb(NO3)2	0,1006	5,79	21,9	4,3	Cu(NO3)2*3H2O	0,1003	5,14	25	27,95
	2	Pb(NO3)2	0,1017	5,83	21,9	4,47	Cu(NO3)2*3H2O	0,1005	5,17	25	26,15
	2	Pb(NO3)2	0,1005	5,94	22,1	3,02	Cu(NO3)2*3H2O	0,1006	5,2	25	25,5
	5	Pb(NO3)2	0,2511	6,67	21,9	0,35	Cu(NO3)2*3H2O	0,2507	5,37	25	12,34
	5	Pb(NO3)2	0,2502	6,83	21,9	0,22	Cu(NO3)2*3H2O	0,2503	5,4	25	12
	5	Pb(NO3)2	0,251	6,76	22	0,21	Cu(NO3)2*3H2O	0,2504	5,4	25	12,2
	10	Pb(NO3)2	0,5008	7,29	18,1	0	Cu(NO3)2*3H2O	0,5005	5,77	25	2,36
	10	Pb(NO3)2	0,5013	7,4	18	0	Cu(NO3)2*3H2O	0,5009	5,75	25	2,17
	10	Pb(NO3)2	0,5011	7,51	17,9	0	Cu(NO3)2*3H2O	0,5003	5,73	25	2,18
	15	Pb(NO3)2	0,7522	7,66	17,6	0	Cu(NO3)2*3H2O	0,7502	6,38	25	0,33
	15	Pb(NO3)2	0,7508	7,45	17,9	0	Cu(NO3)2*3H2O	0,751	6,44	25	0,24
	15	Pb(NO3)2	0,7506	7,52	17,5	0	Cu(NO3)2*3H2O	0,7503	6,47	25	0,23
AH330	0	Pb(NO3)2	0	6,11	20,9	34,45	Cu(NO3)2*3H2O	0	4,99	24,9	41,1
	0	Pb(NO3)2	0	5,86	20,7	37,35	Cu(NO3)2*3H2O	0	5,07	25	41,05
	0	Pb(NO3)2	0	5,67	20,9	38,35	Cu(NO3)2*3H2O	0	5,12	25	42,05
	2	Pb(NO3)2	0,1013	5,43	17,8	7,72	Cu(NO3)2*3H2O	0,1007	4,88	25	27,6
	2	Pb(NO3)2	0,1021	5,43	18	8,05	Cu(NO3)2*3H2O	0,1004	4,86	24,9	27,25
	2	Pb(NO3)2	0,1015	5,58	17,9	7,17	Cu(NO3)2*3H2O	0,1012	4,91	24,8	27,5
	5	Pb(NO3)2	0,2511	5,96	17,7	0,66	Cu(NO3)2*3H2O	0,251	5,03	24,8	15,1
	5	Pb(NO3)2	0,252	5,96	17,6	0,6	Cu(NO3)2*3H2O	0,2506	5	24,8	14,7
	5	Pb(NO3)2	0,2517	5,97	17,7	0,58	Cu(NO3)2*3H2O	0,2512	5,12	24,6	14,4
	10	Pb(NO3)2	0,5005	6,45	17,6	0,13	Cu(NO3)2*3H2O	0,5007	5,36	24,7	2,89
	10	Pb(NO3)2	0,5008	6,53	17,3	0,11	Cu(NO3)2*3H2O	0,5008	5,35	24,6	3,02

	10	Pb(NO3)2	0,5018	6,43	17,5	0,08	Cu(NO3)2*3H2O	0,5005	5,32	24,7	2,85
	15	Pb(NO3)2	0,7509	6,66	17,4	0,08	Cu(NO3)2*3H2O	0,7505	5,69	24,7	0,34
	15	Pb(NO3)2	0,7514	6,65	17,3	0,1	Cu(NO3)2*3H2O	0,7511	5,77	24,5	0,32
	15	Pb(NO3)2	0,7505	6,67	17,4	0,08	Cu(NO3)2*3H2O	0,751	5,8	24,7	0,33
AH500	0	Pb(NO3)2	0	5,91	24	38,7	Cu(NO3)2*3H2O	0	5,15	25	44,25
	0	Pb(NO3)2	0	5,69	23,9	39,4	Cu(NO3)2*3H2O	0	5,15	25	48,2
	0	Pb(NO3)2	0	5,52	24	39,85	Cu(NO3)2*3H2O	0	5,19	25	50,35
	2	Pb(NO3)2	0,1009	5,61	21,6	3,73	Cu(NO3)2*3H2O	0,1005	5,08	25	32,65
	2	Pb(NO3)2	0,1009	5,71	21,7	3,43	Cu(NO3)2*3H2O	0,1002	5,09	25	31,6
	2	Pb(NO3)2	0,1014	5,77	21,8	2,46	Cu(NO3)2*3H2O	0,1006	5,06	25	34,7
	5	Pb(NO3)2	0,251	6,48	21,9	0,22	Cu(NO3)2*3H2O	0,2504	5,33	25	13,06
	5	Pb(NO3)2	0,2516	6,6	21,8	0,16	Cu(NO3)2*3H2O	0,2510	5,33	25	13,44
	5	Pb(NO3)2	0,2506	6,63	21,9	0,16	Cu(NO3)2*3H2O	0,2507	5,25	25	13,02
	10	Pb(NO3)2	0,5018	6,98	21,9	0,16	Cu(NO3)2*3H2O	0,5004	5,85	25	0,91
	10	Pb(NO3)2	0,5005	6,86	22	0,07	Cu(NO3)2*3H2O	0,5005	5,89	25	0,73
	10	Pb(NO3)2	0,5011	7,09	22	0,13	Cu(NO3)2*3H2O	0,5004	5,86	25	0,77
	15	Pb(NO3)2	0,752	7,09	21,9	0,06	Cu(NO3)2*3H2O	0,7503	6,36	25	0,08
	15	Pb(NO3)2	0,7506	7,15	22	0,08	Cu(NO3)2*3H2O	0,7509	6,42	25	0,06
	15	Pb(NO3)2	0,7518	6,98	22	0,05	Cu(NO3)2*3H2O	0,7505	6,45	25	0,04
AH800	0	Pb(NO3)2	0	6,37	18,8	35,3	Cu(NO3)2*3H2O	0	5,22	25	43,6
	0	Pb(NO3)2	0	6,16	18,6	37,95	Cu(NO3)2*3H2O	0	5,23	25	42,15
	0	Pb(NO3)2	0	5,97	18,6	37,8	Cu(NO3)2*3H2O	0	5,21	25	40,55
	2	Pb(NO3)2	0,1005	5,01	22,6	15,56	Cu(NO3)2*3H2O	0,1006	5,42	25	31,05
	2	Pb(NO3)2	0,1013	5,41	22,7	18,02	Cu(NO3)2*3H2O	0,1008	5,41	25	34,6
	2	Pb(NO3)2	0,1014	5,01	22,8	20,52	Cu(NO3)2*3H2O	0,1007	5,43	25	36,15
	5	Pb(NO3)2	0,2508	5,81	22,7	3,69	Cu(NO3)2*3H2O	0,2508	5,56	25	11,1
	5	Pb(NO3)2	0,2512	6,07	22,7	2,11	Cu(NO3)2*3H2O	0,251	5,58	25	11,22
	5	Pb(NO3)2	0,2512	5,99	22,8	2,3	Cu(NO3)2*3H2O	0,2507	5,61	25	11,42
	10	Pb(NO3)2	0,5014	6,48	22,7	0,32	Cu(NO3)2*3H2O	0,5003	5,79	25	10,94
	10	Pb(NO3)2	0,5013	6,63	22,8	0,23	Cu(NO3)2*3H2O	0,5006	5,77	25	11,47
	10	Pb(NO3)2	0,5004	6,1	22,8	1,03	Cu(NO3)2*3H2O	0,5009	5,77	25	12,11
	15	Pb(NO3)2	0,751	6,43	22,9	0,22	Cu(NO3)2*3H2O	0,7508	6,01	25	3,26
	15	Pb(NO3)2	0,7509	6,54	22,9	0,16	Cu(NO3)2*3H2O	0,7508	6,03	25	2,86
	15	Pb(NO3)2	0,7512	6,83	23,1	0,12	Cu(NO3)2*3H2O	0,7509	6,05	25	3,14

Παράρτημα 4: Επίδραση pH του υδατικού διαλύματος

- Για το υδατικό διάλυμα του μολύβδου συγκέντρωσης 50mg*L^{-1} ισχύει:

α) Εργαστηριακά σκεύη

1) κωνικές φιάλες

2) ζυγός ακριβείας

3) τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης

4) πλαστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες

5) ογκομετρικοί κύλινδροι

6) σύστημα διήθησης υπό κενό

7) πλαστικά σταγονόμετρα

8) θερμοθάλαμος

9) pH-μετρο

β) Διαδικασία

1) ζύγιση 0,5g ατταπουλγιτικής αργίλου, θερμικά τροποποιημένης σε θερμοκρασίες 0, 130, 330, 500, 800^{0}C και τοποθέτηση τους σε κωνικές φιάλες

2) προσθήκη 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου $Pb(NO_3)_2$ συγκέντρωσης 50mg*L^{-1}, του οποίου το pH έχει ρυθμιστεί σε τιμές 2-12, με τη χρήση διαλυμάτων HNO_3 0.1N & NaOH 0.1M

3) τοποθέτηση των δειγμάτων σε θερμοθάλαμο σε σταθερή θερμοκρασία 22^{0}C και ανάδευση τους σε τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης για 2h

4) διήθηση των δειγμάτων υπό κενό και τοποθέτηση των διαλυμάτων σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες

5) μέτρηση των παραμέτρων pH και θερμοκρασία με τη χρήση pH-μετρου

6) ανάλυση των δειγμάτων με τη χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS)

- Για το υδατικό διάλυμα του χαλκού συγκέντρωσης 50mg*L^{-1} ισχύει:

α) Εργαστηριακά σκεύη

1) κωνικές φιάλες

2) ζυγός ακριβείας

3) τράπεζα μηχανικής ανάδευσης

4) πλαστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες

5) ογκομετρικοί κύλινδροι

6) σύστημα διήθησης υπό κενό

7) πλαστικά σταγονόμετρα

8) pH-μετρο

β) Διαδικασία

1) ζύγιση 0,75g ατταπουλγιτικής αργίλου, θερμικά τροποποιημένης σε θερμοκρασίες 0, 130, 330, 500, 800^{0}C και τοποθέτηση τους σε κωνικές φιάλες

2) προσθήκη 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού χαλκού $Cu(NO_3)_2$*$3H_2O$ συγκέντρωσης 50mg*L^{-1}, του οποίου το pH έχει ρυθμιστεί σε τιμές 2-12, με τη χρήση διαλυμάτων HNO_3 0.1N & NaOH 0.1M

3) ανάδευση των δειγμάτων σε τράπεζα μηχανικής ανάδευσης για 2h σε θερμοκρασία 25^{0}C

4) διήθηση των δειγμάτων υπό κενό και τοποθέτηση των διαλυμάτων σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες

5) μέτρηση των παραμέτρων pH και θερμοκρασία με τη χρήση pH-μετρου

6) ανάλυση των δειγμάτων με τη χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS)

Πειραματικά αποτελέσματα:

	ATT (g/L)	ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ (g)	pH	θ^0	AAS (mg/L)	ATT (g/L)	ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ (g)	pH	θ^0	AAS (mg/L)
AH0	0	BLANK	-	6,16	17,7	0,23	0	BLANK	-	6,12	23,5	0,03
	0	BLANK	-	5,97	17,5	0,08	0	BLANK	-	5,74	23,4	0,02
	0	BLANK	-	6,4	17,6	0,05	0	BLANK	-	5,63	23	0,04
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,5025	2,96	20,4	16,72	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH2	0,7508	2,81	23	25,48
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,505	2,91	20,4	17,06	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH2	0,7507	2,79	22,9	24,84
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,5023	2,93	20,3	16,18	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH2	0,7508	2,78	22,9	24,96
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,502	6,55	20,6	0,09	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH4	0,7504	5,6	22,9	0,59
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,5045	6,84	20,3	0,12	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH4	0,7505	5,9	23	0,56
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,5018	6,94	20,1	0,11	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH4	0,751	5,89	22,9	0,54
	10	Pb(NO3)2-pH6	0,5009	6,93	17,4	0,07	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH6	0,7509	6,1	22,9	0,32
	10	Pb(NO3)2-pH6	0,5008	7,09	17,6	0,03	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH6	0,7504	6,17	22,7	0,32
	10	Pb(NO3)2-pH6	0,5031	7,2	17,5	0,04	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH6	0,7503	6,21	22,6	0,38
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,504	7,48	17,6	0,04	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH8	0,7506	7,45	22,8	0,04
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,5033	7,58	17,5	0,05	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH8	0,7502	7,49	22,7	0,03
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,5019	7,58	17,5	0,01	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH8	0,7506	7,52	22,6	0,03
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5013	7,64	17,6	0,05	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH10	0,7507	7,63	22,8	0,02
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5013	7,57	17,6	0,02	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH10	0,7505	7,66	22,7	0,02
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5025	7,64	17,6	0,05	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH10	0,7504	7,83	22,8	0,02
	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5011	10,52	19,7	0,12	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH12	0,7507	10,54	22,5	0,25
	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5013	10,45	19,7	0,06	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH12	0,7504	10,59	22,1	0,14
	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5005	10,44	20,1	0,16	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH12	0,7509	10,65	22	0,19
	0	Pb(NO3)2	-	5,72	21,5	37	0	Cu(NO3)2*3H2O	-	4,94	23	39,85
	0	Pb(NO3)2	-	5,38	21,5	38,05	0	Cu(NO3)2*3H2O	-	5,12	22,8	40,75
							0	Cu(NO3)2*3H2O	-	5,19	22,9	40,9
AH130	0	BLANK	-	6	22,5	0,05	0	BLANK	-	5,89	25	0,01
	0	BLANK	-	5,79	22,3	0,07	0	BLANK	-	5,96	25	0
	0	BLANK	-	5,71	22,5	0,06	0	BLANK	-	5,89	25	0,02
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,5038	2,54	22,4	37,8	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH2	0,7507	2,77	25	29,6
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,5032	2,53	22,3	36,76	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH2	0,751	2,76	25	31,24
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,502	2,52	22,4	36,56	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH2	0,751	2,73	25	32,44
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,5014	6,72	22,5	0,35	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH4	0,7508	6,03	25	0,35
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,5025	6,83	22,5	0,51	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH4	0,7506	6,14	25	0,32
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,5013	7,05	22,7	0,38	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH4	0,7505	6,19	25	0,33

	10	Pb(NO3)2-pH6	0,5021	7,03	22,7	0,19	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH6	0,7504	6,43	25	0,18
	10	Pb(NO3)2-pH6	0,502	7,21	22,6	0,26	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH6	0,7504	6,48	25	0,17
	10	Pb(NO3)2-pH6	0,5016	7,22	22,4	0,19	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH6	0,7506	6,46	25	0,18
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,5008	7,5	22,1	0,29	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH8	0,7508	7,6	25	0,03
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,5014	7,48	21,9	0,14	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH8	0,7507	7,81	25	0,02
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,502	7,62	22,2	0,11	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH8	0,7508	7,78	25	0,03
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5011	7,78	22	0,31	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH10	0,7508	7,92	25	0,01
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5009	7,45	22,2	0,11	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH10	0,7503	7,96	25	0,01
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5005	7,74	22,3	0,11	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH10	0,7505	7,91	25	0,01
	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5004	11,68	22	0,67	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH12	0,7505	10,5	25	0,18
	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5012	11,75	21,7	0,54	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH12	0,7504	10,56	25	0,29
	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5011	11,7	22	0,47	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH12	0,7507	10,6	25	0,25
	0	Pb(NO3)2	-	5,66	22,6	35,3	0	Cu(NO3)2*3H2O	-	5,39	25	41,2
	0	Pb(NO3)2	-	5,24	22,9	37,95	0	Cu(NO3)2*3H2O	-	5,36	25	48,9
							0	Cu(NO3)2*3H2O	-	5,3	25	51,7
AH330	0	BLANK	-	6,09	19,9	0,06	0	BLANK	-	5,83	23,3	0,01
	0	BLANK	-	5,96	20,1	0,18	0	BLANK	-	5,8	23,2	0,01
	0	BLANK	-	5,86	20	0,06	0	BLANK	-	5,87	23,3	0
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,5017	2,9	17,8	29,12	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH2	0,751	2,8	23,4	28,2
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,5003	2,87	18,5	26,92	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH2	0,7508	2,77	23,4	27,36
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,5028	2,83	19,1	26,68	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH2	0,7505	2,78	23,3	27,48
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,5013	5,76	19,6	0,14	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH4	0,7505	5,37	23,4	0,55
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,5017	6,1	19,4	0,12	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH4	0,751	5,42	23,3	0,49
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,5003	6,21	19,4	0,11	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH4	0,7505	5,6	23,1	0,45
	10	Pb(NO3)2-pH6	0,5017	6,43	19,7	0,14	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH6	0,7507	5,78	23,3	0,25
	10	Pb(NO3)2-pH6	0,5007	6,47	19,5	0,11	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH6	0,7509	5,84	23,3	0,28
	10	Pb(NO3)2-pH6	0,5008	6,38	19,6	0,1	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH6	0,7506	5,85	23,2	0,24
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,5009	7,09	21	2,19	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH8	0,7505	7,17	23,7	0,06
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,5009	7,14	20,8	0,75	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH8	0,751	7,28	23,5	0,05
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,5008	7,1	20,8	0,81	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH8	0,7508	7,37	23,5	0,05
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5008	7,27	20,9	1,31	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH10	0,7505	7,23	23,9	0,04
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5023	7,29	20,5	0,13	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH10	0,7509	7,51	24	0,06
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5009	7,31	20,9	0,9	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH10	0,751	7,43	23,8	0,07
	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5009	10,54	19,7	0,12	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH12	0,751	10,79	23,3	0,56
	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5009	10,69	21,2	0,15	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH12	0,7504	10,82	23,1	1,11

	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5008	10,73	20	0,14	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH12	0,7509	10,79	23,2	0,84
	0	Pb(NO3)2	-	5,86	20,7	37,35	0	Cu(NO3)2*3H2O	-	5,94	24,2	37,05
	0	Pb(NO3)2	-	5,67	20,9	38,35	0	Cu(NO3)2*3H2O	-	5,72	24,2	41,6
							0	Cu(NO3)2*3H2O	-	5,6	24,1	42,6
AH500	0	BLANK	-	6,02	21,5	0,02	0	BLANK	-	6,22	25	0,00
	0	BLANK	-	5,77	21,5	0,02	0	BLANK	-	5,9	25	0,01
	0	BLANK	-	5,91	21,5	0,06	0	BLANK	-	5,88	25	0,00
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,5014	2,83	21,5	30,36	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH2	0,7506	3,64	25	33,72
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,5005	2,86	21,5	28,44	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH2	0,7505	3,62	25	34,08
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,501	2,83	21,4	28,72	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH2	0,7505	3,64	25	34,72
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,5014	6,67	21,6	0,12	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH4	0,7505	6,05	25	0,09
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,5007	6,75	21,6	0,03	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH4	0,7503	6,17	25	0,06
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,5008	6,8	21,6	0,02	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH4	0,7508	6,24	25	0,06
	10	Pb(NO3)2-pH6	0,502	6,94	21,7	0,05	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH6	0,7507	6,47	25	0,03
	10	Pb(NO3)2-pH6	0,5005	7,05	21,7	0,1	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH6	0,7506	6,53	25	0,02
	10	Pb(NO3)2-pH6	0,50012	7,04	21,7	0,11	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH6	0,751	6,49	25	0,02
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,5011	7,18	23,5	0,1	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH8	0,7509	7,38	25	0,01
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,501	7,13	23,3	0,06	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH8	0,7502	7,5	25	0,00
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,5015	7,33	23,5	0,14	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH8	0,7506	7,55	25	0,00
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5009	7,36	23,5	0,08	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH10	0,7509	7,67	25	0,00
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5008	7,44	23,4	0,16	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH10	0,7511	7,63	25	0,00
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5009	7,41	23,6	0,2	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH10	0,751	7,62	25	0,01
	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5013	10,54	23,9	0,1	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH12	0,7504	10,31	25	0,04
	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5009	10,53	23,8	0,07	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH12	0,751	10,31	25	0,04
	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5012	10,49	23,9	0,14	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH12	0,7503	10,29	25	0,03
	0	Pb(NO3)2	-	5,91	24	38,7	0	Cu(NO3)2*3H2O	-	5,64	25	43,3
	0	Pb(NO3)2	-	5,69	23,9	39,4	0	Cu(NO3)2*3H2O	-	5,48	25	51,5
	0	Pb(NO3)2	-	5,52	24	39,85	0	Cu(NO3)2*3H2O	-	5,35	25	51,25
AH800	0	BLANK	-	5,73	21,7	0,05	0	BLANK	-	5,9	25	0
	0	BLANK	-	5,67	21,6	0,07	0	BLANK	-	5,87	25	0,01
	0	BLANK	-	5,81	21,7	0,06	0	BLANK	-	5,86	25	0
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,5015	2,67	22,2	37,8	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH2	0,7505	3,31	25	52,8
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,5005	2,72	22	36,76	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH2	0,7507	3,35	25	50
	10	Pb(NO3)2-pH2	0,5016	2,7	22	36,56	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH2	0,7505	3,27	25	53,84
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,5004	5,97	22,2	0,35	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH4	0,7509	5,66	25	6,42
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,5011	6,1	22,6	0,51	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH4	0,7503	5,7	25	5,49
	10	Pb(NO3)2-pH4	0,5013	5,73	22,6	0,38	15	Cu(NO3)2*3H2O -pH4	0,7504	5,79	25	5,41

	10	Pb(NO3)2-pH6	0,5014	6,38	22,7	0,19	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH6	0,751	5,99	25	2,56
	10	Pb(NO3)2-pH6	0,5004	6,37	22,7	0,26	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH6	0,7505	5,96	25	3,82
	10	Pb(NO3)2-pH6	0,5017	6,64	22,8	0,19	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH6	0,7507	5,92	25	5,27
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,5016	7,11	19	0,29	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH8	0,7508	7,95	25	0,02
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,5003	7,08	19,2	0,14	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH8	0,7508	8,09	25	0,01
	10	Pb(NO3)2-pH8	0,5012	7,13	19	0,11	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH8	0,7502	8,11	25	0
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5007	7,61	19,1	0,31	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH10	0,7509	8,55	25	0
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5012	7,41	19,1	0,11	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH10	0,7506	8,7	25	0,01
	10	Pb(NO3)2-pH10	0,5006	7,57	19,1	0,11	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH10	0,751	8,63	25	0,01
	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5008	10,78	19,1	0,67	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH12	0,7506	11,05	25	0,03
	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5004	10,78	19,1	0,54	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH12	0,7511	11,07	25	0,02
	10	Pb(NO3)2-pH12	0,5011	10,77	18,9	0,47	15	Cu(NO3)2*3H2O-pH12	0,7506	10,89	25	0,03
	0	Pb(NO3)2	-	6,37	18,8	35,3	0	Cu(NO3)2*3H2O	-	5,44	25	53,7
	0	Pb(NO3)2	-	6,16	18,6	37,95	0	Cu(NO3)2*3H2O	-	5,29	25	57,9
	0	Pb(NO3)2	-	5,97	18,6	37,8	0	Cu(NO3)2*3H2O	-	5,45	25	55,6

Παράρτημα 5: Επίδραση χρόνου επαφής

- Για το υδατικό διάλυμα του μολύβδου συγκέντρωσης 50mg*L^{-1} ισχύει:

α) Εργαστηριακά σκεύη

1) κωνικές φιάλες

2) ζυγός ακριβείας

3) τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης

4) πλαστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες

5) ογκομετρικοί κύλινδροι

6) σύστημα διήθησης υπό κενό

7) πλαστικά σταγονόμετρα

8) θερμοθάλαμος

9) pH-μετρο

β) Διαδικασία

1) ζύγιση 0,5g ατταπουλγιτικής αργίλου, θερμικά τροποποιημένης σε θερμοκρασίες 0, 130, 330, 500, 800^{0}C και τοποθέτηση τους σε κωνικές φιάλες

2) προσθήκη 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου $Pb(NO_3)_2$ συγκέντρωσης 50mg*L^{-1}, στο οποίο έχει ρυθμιστεί το pH =4

3) τοποθέτηση των δειγμάτων σε θερμοθάλαμο σε σταθερή θερμοκρασία 22^{0}C και ανάδευση τους σε τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης για 5, 30, 60, 90, 120 min

4) διήθηση των δειγμάτων υπό κενό και τοποθέτηση των διαλυμάτων σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες

5) μέτρηση των παραμέτρων pH και θερμοκρασία με τη χρήση pH-μετρου

6) ανάλυση των δειγμάτων με τη χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS)

- Για το υδατικό διάλυμα του χαλκού συγκέντρωσης 50mg*L^{-1} ισχύει:

α) Εργαστηριακά σκεύη

1) κωνικές φιάλες

2) ζυγός ακριβείας

3) τράπεζα μηχανικής ανάδευσης

4) πλαστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες

5) ογκομετρικοί κύλινδροι

6) σύστημα διήθησης υπό κενό

7) πλαστικά σταγονόμετρα

8) pH-μετρο

β) Διαδικασία

1) ζύγιση 0,75g ατταπουλγιτικής αργίλου, θερμικά τροποποιημένης σε θερμοκρασίες 0, 130, 330, 500, 800^{0}C και τοποθέτηση τους σε κωνικές φιάλες

2) προσθήκη 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού χαλκού $Cu(NO_3)_2$*$3H_2O$ συγκέντρωσης 50mg*L^{-1}, στο οποίο έχει ρυθμιστεί το pH =4

3) ανάδευση των δειγμάτων σε τράπεζα μηχανικής ανάδευσης για 5, 30, 60, 90, 120 min

σε θερμοκρασία 25^{0}C

4) διήθηση των δειγμάτων υπό κενό και τοποθέτηση των διαλυμάτων σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες

5) μέτρηση των παραμέτρων pH και θερμοκρασία με τη χρήση pH-μετρου

6) ανάλυση των δειγμάτων με τη χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS)

Πειραματικά αποτελέσματα:

	ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΑΤΤ (g/L)	ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ (g)	pH	θ^0	Pb (mg /L)	ΑΤΤ (g/L)	ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ (g)	pH	θ^0	Cu (mg /L)
AH0	5	0	1BLK	-	5,45	19,9	0,03	0	1BLK	-	5,83	23,7	0,04
	5	10	1A	0,5004	6,43	20	0,16	15	1A	0,7506	6,04	23,5	1,06
	5	10	1B	0,5015	6,54	19,8	0,26	15	1B	0,7506	6,11	23,3	1,01
	5	10	1C	0,5017	5,23	20,1	0,21	15	1C	0,751	6,12	23,2	0,99
	15	0	2BLK	-	5,42	20,3	0,05	0	2BLK	-	5,95	23,2	0,01
	15	10	2A	0,5018	6,8	20,2	0,14	15	2A	0,7508	6,03	23,2	0,67
	15	10	2B	0,5004	6,76	20,2	0,16	15	2B	0,7508	6,17	23	0,67
	15	10	2C	0,5013	6,85	20,3	0,14	15	2C	0,7504	6,16	23	0,63
	30	0	3BLK	-	5,48	21	-0,01	0	3BLK	-	5,9	24	0,01
	30	10	3A	0,5014	6,82	20,4	0,18	15	3A	0,7529	6,05	23,8	0,51
	30	10	3B	0,501	6,81	20,5	0,19	15	3B	0,7525	6,2	23,7	0,52
	30	10	3C	0,5018	6,99	20,5	0,17	15	3C	0,7512	6,15	23,8	0,46
	60	0	4BLK	-	5,51	22	0,01	0	4BLK	-	5,56	24,4	0,04
	60	10	4A	0,5006	6,82	22,6	0,06	15	4A	0,7507	6,02	24	0,45
	60	10	4B	0,5015	6,87	22,4	0,07	15	4B	0,7508	5,95	23,9	0,38
	60	10	4C	0,5027	6,85	22,2	0,09	15	4C	0,7503	6,07	23,8	0,43
	90	0	5BLK	-	7,18	22,5	0,06	0	5BLK	-	5,77	24,2	0,01
	90	10	5A	0,5007	6,85	23	0,08	15	5A	0,7507	6,24	23,9	0,3
	90	10	5B	0,5012	7,19	23,6	0,05	15	5B	0,7504	6,26	23,9	0,32
	90	10	5C	0,5019	7,32	23,4	0,05	15	5C	0,7506	6,3	23,9	0,28
	120	0	6BLK	-	6,87	23,3	0,03	0	6BLK	-	-	-	-
	120	10	6A	0,5012	7,41	23,5	0,04	15	6A	-	-	-	-
	120	10	6B	0,5011	7,48	23,4	0,05	15	6B	-		-	-
	120	10	6c	0,5012	7,47	23,4	0,05	15	6c	-	-	-	-
	120	0	-	-	-	-	-	0	Cu(NO3) 2*3H2O	-	4,27	23,9	39,85
AH130	5	0	1BLK	-	6	21,7	0,03	0	1BLK	-	5,93	25	0,06
	5	10	1A	0,5014	6,62	22	0,06	15	1A	0,7507	6,03	25	1,64
	5	10	1B	0,5023	6,67	21,9	0,09	15	1B	0,7506	6,04	25	1,43
	5	10	1C	0,503	6,66	21,9	0,07	15	1C	0,751	6,08	25	1,33
	30	0	2BLK	-	5,82	21,7	0,06	0	2BLK	-	5,98	25	0,02
	30	10	2A	0,5013	6,86	21,9	0,05	15	2A	0,7508	6,09	25	0,82
	30	10	2B	0,5033	6,95	22,2	0,03	15	2B	0,751	6,1	25	0,7
	30	10	2C	0,5019	6,93	22,2	0,03	10	2C	0,7506	6,11	25	0,68
	60	0	3BLK	-	5,95	22	0,05	0	3BLK	-	6,17	25	0,01
	60	10	3A	0,5008	6,9	22,7	0,04	15	3A	0,7504	5,99	25	0,64
	60	10	3B	0,5026	6,99	22,1	0,06	15	3B	0,7506	6,08	25	0,55
	60	10	3C	0,5009	7,01	22,3	0,01	15	3C	0,7505	6,16	25	0,58
	90	0	4BLK	-	5,48	22,5	0,03	0	4BLK	-	5,76	25	0,02
	90	10	4A	0,5018	7,03	22,3	0,06	15	4A	0,7503	6,28	25	0,46
	90	10	4B	0,5005	6,87	22,3	0,04	15	4B	0,7506	6,15	25	0,41

	90	10	4C	0,5013	7,06	22,2	0	15	4C	0,7508	6,21	25	0,45
	120	-	-	-		-	-	0	5BLK	-	5,94	25	0,01
	120	-	-	-	-	-	-	15	5A	0,7503	6,21	25	0,39
	120	-	-	-	-	-	-	15	5B	0,7511	6,23	25	0,34
	120	-	-	-	-	-	-	15	5C	0,7505	6,26	25	0,31
	120	-	-	-	-	-	-	0	Cu(NO3) 2*3H2O	-	4,19	25	54,85
AH330	5	0	1BLK	-	5,9	20,9	0,06	0	1BLK	-	5,92	23,8	0,01
	5	10	1A	0,5009	5,97	20,9	0,36	15	1A	0,7504	5,38	23,8	2,21
	5	10	1B	0,5007	6,01	20,9	0,27	15	1B	0,7508	5,4	23,9	2,16
	5	10	1C	0,5005	6,05	21,1	0,22	15	1C	0,7508	5,46	23,8	1,94
	30	0	2BLK	-	5,93	21	0,03	0	2BLK	-	5,67	23,8	0,01
	30	10	2A	0,5014	6,13	21,1	0,19	15	2A	0,7507	5,52	23,8	1,02
	30	10	2B	0,5003	6,23	21,1	0,16	15	2B	0,7508	5,55	23,8	0,92
	30	10	2C	0,5012	6,17	21,4	0,19	15	2C	0,7505	5,55	23,8	1,11
	60	0	3BLK	-	5,97	21,5	0,06	0	3BLK	-	5,62	24,1	0,01
	60	10	3A	0,5021	6,14	21,3	0,15	15	3A	0,7504	5,42	23,9	0,84
	60	10	3B	0,5014	6,17	21,3	0,14	15	3B	0,751	5,45	24	0,8
	60	10	3C	0,5014	6,16	21,4	0,16	15	3C	0,7511	5,53	24	0,79
	90	0	4BLK	-	5,89	21,8	0,01	0	4BLK	-	5,62	23,9	0,01
	90	10	4A	0,5003	6	21,9	0,15	15	4A	0,7505	5,53	24	0,65
	90	10	4B	0,501	6,15	21,7	0,12	15	4B	0,7506	5,55	24	0,75
	90	10	4C	0,5011	6,24	21,8	0,11	15	4C	0,7506	5,64	24,3	0,48
	120	0	5BLK	-	6,05	21,8	0,03	0	5BLK	-	5,94	24,2	0
	120	10	5A	0,5011	6,22	21,7	0,14	15	5A	0,7502	5,74	25	0,46
	120	10	5B	0,5018	6,23	21,6	0,15	15	5B	0,7509	5,65	25	0,41
	120	10	5C	0,5008	6,28	21,7	0,12	15	5C	0,7507	5,68	25	0,4
	120	-	-	-	-	-	-	0	Cu(NO3) 2*3H2O	-	4,16	25	42,5
AH500	5	0	1BLK	-	6,01	21,9	0,01	0	1BLK	-	6,35	25	0,02
	5	10	1A	0,501	6,35	22	0,15	15	1A	0,7503	5,99	25	0,78
	5	10	1B	0,5015	6,41	22	0,11	15	1B	0,7503	6,07	25	0,6
	5	10	1C	0,501	6,49	22,2	0,1	15	1C	0,7506	6,14	25	0,54
	30	0	2BLK	-	5,84	22,1	0,08	0	2BLK	-	5,98	25	0
	30	10	2A	0,5003	6,57	22,2	0,1	15	2A	0,7504	6,1	25	0,44
	30	10	2B	0,5012	6,54	22,2	0,06	15	2B	0,751	6,17	25	0,24
	30	10	2C	0,5012	6,66	22,4	0,04	15	2C	0,751	6,17	25	0,22
	60	0	3BLK	-	5,84	22,5	0,01	0	3BLK	-	5,89	25	0,01
	60	10	3A	0,5007	6,66	22,7	0,09	15	3A	0,7509	6,06	25	0,28
	60	10	3B	0,5012	6,71	22,8	0,09	15	3B	0,7506	6,18	25	0,17
	60	10	3C	0,501	6,72	22,8	0,05	15	3C	0,7504	6,14	25	0,14
	90	0	4BLK	-	5,89	22,6	0,04	0	4BLK	-	5,87	25	0
	90	10	4A	0,5013	6,65	22,8	0,07	15	4A	0,7506	6,16	25	0,13
	90	10	4B	0,5008	6,75	23	0,05	15	4B	0,7507	6,26	25	0,1
	90	10	4C	0,5014	6,85	23	0,11	15	4C	0,7508	6,3	25	0,09

	120	0	5BLK	-	5,94	22,8	0,03	0	5BLK	-	6,2	25	0
	120	10	5A	0,5008	6,88	22,9	0,12	15	5A	0,7509	6,3	25	0,09
	120	10	5B	0,5008	6,87	23	0,04	15	5B	0,7508	6,33	25	0,05
	120	10	5C	0,5012	6,9	23	0,08	15	5C	0,7503	6,4	25	0,05
	120	-	-	-	-	-	-	0	Cu(NO3) 2*3H2O	-	4,2	25	48,15
AH800	5	0	1BLK	-	5,6	21,1	0,05	0	1BLK	-	6,29	25	0,01
	5	10	1A	0,5006	5,29	21,2	5,65	15	1A	0,7507	5,42	25	13,1
	5	10	1B	0,5011	5,27	21,9	4,33	15	1B	0,7505	5,51	25	13,72
	5	10	1C	0,5007	5,46	21,6	6,34	15	1C	0,7503	5,51	25	14,08
	30	0	2BLK	-	6,43	21,5	0,04	0	2BLK	-	5,96	25	0,01
	30	10	2A	0,501	5,89	21,6	2,15	15	2A	0,7505	5,64	25	9,26
	30	10	2B	0,501	5,88	21,7	1,98	15	2B	0,7505	5,65	25	10,36
	30	10	2C	0,5009	6,01	21,7	1,59	15	2C	0,7504	5,69	25	8,79
	60	0	3BLK	-	6,37	21,9	0,08	0	3BLK	-	6,01	25	0,02
	60	10	3A	0,5007	6,31	21,9	0,81	15	3A	0,7503	5,66	25	7,34
	60	10	3B	0,5017	6,14	21,9	1,26	15	3B	0,7507	5,68	25	6,8
	60	10	3C	0,5011	6,54	22,1	0,71	15	3C	0,7506	5,71	25	7,04
	90	0	4BLK	-	6,46	22,5	0,07	0	4BLK	-	5,88	25	0,03
	90	10	4A	0,5015	6,17	22,7	0,81	15	4A	0,7503	5,83	25	5,95
	90	10	4B	0,5016	6,16	22,7	1,05	15	4B	0,7505	5,79	25	5,06
	90	10	4C	0,5014	6,53	22,5	0,49	15	4C	0,7506	5,86	25	5,08
	120	0	5BLK	-	6,29	22,4	0,09	0	5BLK	-	6,08	25	0,03
	120	10	5A	0,5006	6,77	22,6	0,41	15	5A	0,7504	5,9	25	3,47
	120	10	5B	0,5014	6,85	22,4	0,33	15	5B	0,7504	5,89	25	4,44
	120	10	5C	0,5009	6,72	22,4	0,42	15	5C	0,7503	5,93	25	3,26
	120	-	-			-		0	Cu(NO3) 2*3H2O	-	4,21	25	47,55

Παράρτημα 6: Επίδραση ιοντικής ισχύος

- Για το υδατικό διάλυμα του μολύβδου συγκέντρωσης 50mg*L^{-1} ισχύει:

α) Εργαστηριακά σκεύη

1) κωνικές φιάλες

2) ζυγός ακριβείας

3) τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης

4) πλαστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες

5) ογκομετρικοί κύλινδροι

6) σύστημα διήθησης υπό κενό

7) πλαστικά σταγονόμετρα

8) θερμοθάλαμος

9) pH-μετρο

β) Διαδικασία

1) ζύγιση 0,5g ατταπουλγιτικής αργίλου, θερμικά τροποποιημένης σε θερμοκρασίες 0, 130, 330, 500, 800^{0}C και τοποθέτηση τους σε κωνικές φιάλες

2) προσθήκη 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου $Pb(NO_3)_2$ συγκέντρωσης 50mg*L^{-1}, στο οποίο έχει ρυθμιστεί το pH =4

3) προσθήκη 0,128/ 1.28/ 6.38 g $NaNO_3$

4) τοποθέτηση των δειγμάτων σε θερμοθάλαμο σε σταθερή θερμοκρασία 22^{0}C και ανάδευση τους σε τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης για 2h

5) διήθηση των δειγμάτων υπό κενό και τοποθέτηση των διαλυμάτων σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες

6) μέτρηση των παραμέτρων pH και θερμοκρασία με τη χρήση pH-μετρου

7) ανάλυση των δειγμάτων με τη χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS)

- Για το υδατικό διάλυμα του χαλκού συγκέντρωσης 50mg*L^{-1} ισχύει:

α) Εργαστηριακά σκεύη

1) κωνικές φιάλες

2) ζυγός ακριβείας

3) τράπεζα μηχανικής ανάδευσης

4) πλαστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες

5) ογκομετρικοί κύλινδροι

6) σύστημα διήθησης υπό κενό

7) πλαστικά σταγονόμετρα

8) pH-μετρο

β) Διαδικασία

1) ζύγιση 0,75g ατταπουλγιτικής αργίλου, θερμικά τροποποιημένης σε θερμοκρασίες 0, 130, 330, 500, 800^{0}C και τοποθέτηση τους σε κωνικές φιάλες

2) προσθήκη 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού χαλκού $Cu(NO_3)_2*3H_2O$ συγκέντρωσης 50mg*L^{-1}, στο οποίο έχει ρυθμιστεί το pH =4

3) προσθήκη 0,128/ 1.28/ 6.38 g $NaNO_3$

4) ανάδευση των δειγμάτων σε τράπεζα μηχανικής ανάδευσης για 2h σε θερμοκρασία 25^{0}C

5) διήθηση των δειγμάτων υπό κενό – φίλτρο 0.45 μm και τοποθέτηση των διαλυμάτων σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες

6) μέτρηση των παραμέτρων pH και θερμοκρασία με τη χρήση pH-μετρου

7) ανάλυση των δειγμάτων με τη χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS)

Πειραματικά αποτελέσματα:

	ATT (g/L)	ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ (g)	pH	θ^0	AAS (mg/L)	ATT (g/L)	ΒΑΡΟΣ (g)	pH	θ^0	AAS (mg/L)
AH0	10	BLANK	0,5003	6,91	22,1	0,01	15	0,7508	6,21	23,7	0,33
	10	BLANK	0,501	6,95	22	0,01	15	0,7505	6,04	23,6	0,33
	10	BLANK	0,501	6,93	22	0,03	15	0,7511	6,15	23,4	0,34
	10	0,01 NaNO3	0,5013	6,91	21,9	0,08	15	0,7502	6,08	23,5	0,45
	10	0,01 NaNO3	0,5008	7,05	21,9	0,04	15	0,7509	6,09	23,4	0,45
	10	0,01 NaNO3	0,5005	6,86	21,9	0,06	15	0,7507	6,07	23,4	0,45
	10	0,1 NaNO3	0,5013	6,72	22	0,32	15	0,7502	6	23,5	1,24
	10	0,1 NaNO3	0,5012	6,66	22	0,28	15	0,7505	6,1	23,4	1,38
	10	0,1 NaNO3	0,5005	6,71	21,9	0,31	15	0,7506	6,11	23,4	1,34
	10	0,5 NaNO3	0,5013	6,53	22	1,36	15	0,7506	6,07	23,5	2,62
	10	0,5 NaNO3	0,5009	6,62	21,8	1,39	15	0,7504	6,07	23,4	2,4
	10	0,5 NaNO3	0,5008	6,67	21,9	1,04	15	0,7506	6,09	23,4	2,5
AH130	10	BLANK	0,5006	6,9	22,8	0,02	15	0,7503	6,36	25	0,59
	10	BLANK	0,5014	6,88	22,6	0,04	15	0,7507	6,26	25	0,44
	10	BLANK	0,5005	6,9	22,6	0,04	15	0,7504	6,26	25	0,39
	10	0,01 NaNO3	0,5006	6,88	22,6	0,08	15	0,7501	6,19	25	0,6
	10	0,01 NaNO3	0,5004	6,9	22,5	0,06	15	0,7505	6,19	25	0,55
	10	0,01 NaNO3	0,50013	6,88	22,6	0,07	15	0,7502	6,21	25	0,51
	10	0,1 NaNO3	0,5012	6,71	22,6	0,31	15	0,7505	6,08	25	1,42
	10	0,1 NaNO3	0,5014	6,72	22,7	0,39	15	0,751	6,09	25	1,36
	10	0,1 NaNO3	0,5011	6,71	22,6	0,34	15	0,7509	6,05	25	1,52
	10	0,5 NaNO3	0,5006	6,63	23,2	1,67	15	0,7504	6,02	25	3,15

	10	0,5 NaNO3	0,5006	6,72	22,9	1,17	15	0,7509	6,02	25	3,31
	10	0,5 NaNO3	0,5013	6,65	23,1	1,33	15	0,7504	6,04	25	3,29
AH330	10	BLANK	0,5015	6,2	23,6	0,13	15	0,7507	5,86	25	0,56
	10	BLANK	0,5005	6,15	23,1	0,16	15	0,7502	5,61	25	0,52
	10	BLANK	0,5015	6,17	23	0,15	15	0,7509	5,56	25	0,49
	10	0,01 NaNO3	0,5009	5,84	23,3	0,31	15	0,7506	5,56	25	0,81
	10	0,01 NaNO3	0,5012	5,96	23,4	0,27	15	0,7509	5,49	25	1
	10	0,01 NaNO3	0,5001 1	6	23,2	0,29	15	0,7503	5,51	25	0,88
	10	0,1 NaNO3	0,5012	6,76	23,2	2,16	15	0,7504	5,34	25	3,47
	10	0,1 NaNO3	0,501	5,67	23,2	2,04	15	0,7506	5,29	25	3,96
	10	0,1 NaNO3	0,5006	5,69	23,2	2,37	15	0,7509	5,28	25	3,19
	10	0,5 NaNO3	0,5004	5,55	23,1	12,28	15	0,7508	5,13	25	8,04
	10	0,5 NaNO3	0,5007	5,62	23,2	10,91	15	0,7508	5,21	25	8,12
	10	0,5 NaNO3	0,5007	5,66	22,9	8,5	15	0,7503	5,21	25	8,1
AH500	10	BLANK	0,5008	6,85	22,9	0,13	15	0,7508	6,25	25	0,32
	10	BLANK	0,501	6,88	22,8	0,14	15	0,7508	6,23	25	0,12
	10	BLANK	0,501	6,98	22,6	0,07	15	0,7509	6,3	25	0,09
	10	0,01 NaNO3	0,5013	6,77	22,7	0,1	15	0,7508	6,1	25	0,18
	10	0,01 NaNO3	0,5005	6,7	22,6	0,06	15	0,7508	6,14	25	0,18
	10	0,01 NaNO3	0,5001 4	6,78	22,6	0,06	15	0,7509	6,17	25	0,19
	10	0,1 NaNO3	0,5009	6,5	22,6	0,33	15	0,7507	5,82	25	1,97
	10	0,1 NaNO3	0,5007	6,4	22,4	0,29	15	0,7505	5,87	25	1,86
	10	0,1 NaNO3	0,501	6,43	22,4	0,23	15	0,7507	5,77	25	1,72
	10	0,5 NaNO3	0,5003	6,29	22,5	1,56	15	0,7504	5,65	25	8,62
	10	0,5 NaNO3	0,501	6,17	22,6	2,18	15	0,751	5,65	25	9,31

	10	0,5 NaNO3	0,5004	6,14	22,6	4,08	15	0,7501	5,55	25	9,58
AH800	10	BLANK	0,5006	6,31	23,3	0,28	15	0,751	5,84	25	6,82
	10	BLANK	0,5012	5,89	23,2	0,8	15	0,7507	5,83	25	7,43
	10	BLANK	0,5005	6,01	23,3	0,85	15	0,7508	5,82	25	6,48
	10	0,01 NaNO3	0,5004	6,15	22,9	0,85	15	0,7508	5,86	25	11,76
	10	0,01 NaNO3	0,5007	6,25	23	0,44	15	0,7504	5,9	25	10,78
	10	0,01 NaNO3	0,5003	5,96	23	2,64	15	0,7508	5,92	25	10,68
	10	0,1 NaNO3	0,5009	5,63	22,9	9,35	15	0,751	5,92	25	22,28
	10	0,1 NaNO3	0,5007	5,5	23	15,28	15	0,7503	5,93	25	22,96
	10	0,1 NaNO3	0,5007	5,51	22,9	10,7	15	0,7505	5,94	25	21,04
	10	0,5 NaNO3	0,5007	5,74	22,9	20,14	15	0,7513	6,01	25	29,88
	10	0,5 NaNO3	0,5004	5,7	22,9	20,08	15	0,7503	6	25	31,12
	10	0,5 NaNO3	0,5008	5,86	22,8	13,76	15	0,7507	6,02	25	28,24

Παράρτημα 7: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης

- Για το υδατικό διάλυμα του μολύβδου ισχύει:

α) Εργαστηριακά σκεύη

1) κωνικές φιάλες

2) ζυγός ακριβείας

3) τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης

4) πλαστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες

5) ογκομετρικοί κύλινδροι

6) σύστημα διήθησης υπό κενό

7) πλαστικά σταγονόμετρα

8) θερμοθάλαμος

9) pH-μετρο

β) Διαδικασία

1) ζύγιση 0,5g ατταπουλγιτικής αργίλου, θερμικά τροποποιημένης σε θερμοκρασίες 0, 130, 330, 500, 800^{0}C και τοποθέτηση τους σε κωνικές φιάλες

2) προσθήκη 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου $Pb(NO_3)_2$ συγκέντρωσης 25, 50, 75, 100 mg*L^{-1}, στο οποίο έχει ρυθμιστεί το pH =4

3) τοποθέτηση των δειγμάτων σε θερμοθάλαμο σε σταθερή θερμοκρασία 22^{0}C και ανάδευση τους σε τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης για 2h

4) διήθηση των δειγμάτων υπό κενό και τοποθέτηση των διαλυμάτων σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες

5) μέτρηση των παραμέτρων pH και θερμοκρασία με τη χρήση pH-μετρου

6) ανάλυση των δειγμάτων με τη χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS)

- Για το υδατικό διάλυμα του χαλκού ισχύει:

α) Εργαστηριακά σκεύη

1) κωνικές φιάλες

2) ζυγός ακριβείας

3) τράπεζα μηχανικής ανάδευσης

4) πλαστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες

5) ογκομετρικοί κύλινδροι

6) σύστημα διήθησης υπό κενό

7) πλαστικά σταγονόμετρα

8) pH-μετρο

β) Διαδικασία

1) ζύγιση 0,5g ατταπουλγιτικής αργίλου, θερμικά τροποποιημένης σε θερμοκρασίες 0, 130, 330, 500, 800^{0}C και τοποθέτηση τους σε κωνικές φιάλες

2) προσθήκη 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού χαλκού $Cu(NO_3)_2*3H_2O$ συγκέντρωσης 25, 50, 75, 100 mg*L^{-1}, στο οποίο έχει ρυθμιστεί το pH =4

3) ανάδευση των δειγμάτων σε τράπεζα μηχανικής ανάδευσης για 2h σε θερμοκρασία 25^{0}C

4) διήθηση των δειγμάτων υπό κενό και τοποθέτηση των διαλυμάτων σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες

5) μέτρηση των παραμέτρων pH και θερμοκρασία με τη χρήση pH-μετρου

6) ανάλυση των δειγμάτων με τη χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS)

Πειραματικά αποτελέσματα:

AH0	ATT (g/L)	ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ (g)	pH	θ^0	AAS (ppm)	ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ (g)	pH	θ^0	AAS (ppm)
	10	Pb(NO3)2-25	0	4,24	19,3	19,7	Cu(NO3)2*3H2O-25	0	4,11	20,3	21,5
	10	Pb(NO3)2-25	0,5003	6,98	19	0,09	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,501	6,44	19,8	0,24
	10	Pb(NO3)2-25	0,5006	7	19,1	0,03	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,5004	6,63	19,7	0,12
	10	Pb(NO3)2-25	0,501	7,21	19	0,06	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,5011	6,68	19,2	0,1
	10	Pb(NO3)2-50	0	4,08	20,7	35,4	Cu(NO3)2*3H2O-50	0	4,21	19,6	43,3
	10	Pb(NO3)2-50	0,5006	6,94	20,6	0,09	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,5008	5,34	20,3	3,91
	10	Pb(NO3)2-50	0,5008	7,05	20,4	0,01	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,5005	5,55	20,5	3,84
	10	Pb(NO3)2-50	0,5008	7,05	20,3	0,04	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,5006	5,28	21,4	3,8
	10	Pb(NO3)2-75	0	4,25	18,9	48,4	Cu(NO3)2*3H2O-75	0	4,05	21,4	65,2
	10	Pb(NO3)2-75	0,5007	6,64	19	0,2	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,5008	5,43	20,7	13,96
	10	Pb(NO3)2-75	0,5003	6,83	18,6	0,1	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,5009	4,97	21,5	13,92
	10	Pb(NO3)2-75	0,5004	6,97	18,7	0,09	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,5008	5,5	21,8	14,2
	10	Pb(NO3)2-100	0	4,24	18,8	66,6	Cu(NO3)2*3H2O-100	0	4,23	21,9	88,2
	10	Pb(NO3)2-100	0,5004	6,46	18,8	0,5	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5009	5,32	20,5	27,8
	10	Pb(NO3)2-100	0,5009	6,63	18,7	0,2	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5008	5,35	21,7	27,7
	10	Pb(NO3)2-100	0,5003	6,54	18,7	0,16	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5012	5,01	21,9	27,25
AH130	10	Pb(NO3)2-25	0	4,03	18,1	16,55	Cu(NO3)2*3H2O-25	-	4,23	25	20,15
	10	Pb(NO3)2-25	0,5009	7,19	18	0	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,501	6,63	25	0,2
	10	Pb(NO3)2-25	0,5006	7,29	17,9	-0,01	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,5008	6,7	25	0,13
	10	Pb(NO3)2-25	0,5006	7,29	17,8	0,01	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,501	6,73	25	0,09
	10	Pb(NO3)2-50	0	4,18	17,7	32,55	Cu(NO3)2*3H2O-50	-	4,26	25	51,5
	10	Pb(NO3)2-50	0,5009	7,04	17,7	0,09	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,5007	5,59	25	2,74
	10	Pb(NO3)2-50	0,5006	7,17	17,6	0,02	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,5008	5,6	25	2,62
	10	Pb(NO3)2-50	0,5008	7,19	17,7	0,02	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,5009	5,48	25	2,56
	10	Pb(NO3)2-75	0	4,18	17,6	48,4	Cu(NO3)2*3H2O-75	-	4,23	25	62,9
	10	Pb(NO3)2-75	0,5005	6,73	17,7	0,26	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,5006	5,19	25	11,3
	10	Pb(NO3)2-75	0,5009	6,92	17,7	0,06	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,501	5,21	25	11,44
	10	Pb(NO3)2-75	0,5007	6,94	17,6	0,06	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,5008	5,29	25	11,2
	10	Pb(NO3)2-100	0	4,17	17,7	67,3	Cu(NO3)2*3H2O-100	-	4,16	25	98,7
	10	Pb(NO3)2-100	0,5008	6,48	17,8	0,27	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5007	5,21	25	25,9
	10	Pb(NO3)2-100	0,5009	6,64	17,7	0,09	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5008	5,18	25	26,7
	10	Pb(NO3)2-100	0,5006	6,68	18	0,22	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5006	5,18	25	26,85

AH330	10	Pb(NO3)2-25	0	4,16	17,7	16,5	Cu(NO3)2*3H2O-25	-	4,19	25	20,5
	10	Pb(NO3)2-25	0,5005	6,55	17,7	0,06	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,5009	6,11	25	0,36
	10	Pb(NO3)2-25	0,5007	6,62	17,9	0,05	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,5012	6	25	0,17
	10	Pb(NO3)2-25	0,5008	6,72	17,9	0,06	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,5013	6,17	25	0,13
	10	Pb(NO3)2-50	0	4,13	17,8	33,55	Cu(NO3)2*3H2O-50	-	4,16	25	41,35
	10	Pb(NO3)2-50	0,5007	6,28	17,9	0,13	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,5009	5,26	25	3,52
	10	Pb(NO3)2-50	0,5009	6,49	17,8	0,08	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,5004	5,25	25	3,9
	10	Pb(NO3)2-50	0,5006	6,56	17,8	0,1	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,501	5,27	25	4,04
	10	Pb(NO3)2-75	0	4,24	17,7	48,6	Cu(NO3)2*3H2O-75	-	4,18	25	70,5
	10	Pb(NO3)2-75	0,5008	5,97	17,6	0,4	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,5008	5	25	17,4
	10	Pb(NO3)2-75	0,5006	6,11	17,7	0,27	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,5009	5,07	25	17,72
	10	Pb(NO3)2-75	0,5006	6,08	17,7	0,3	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,501	5,02	25	16,56
	10	Pb(NO3)2-100	0	4,06	17,8	66	Cu(NO3)2*3H2O-100	-	4,12	25	100,4
	10	Pb(NO3)2-100	0,5007	5,71	17,8	1,12	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5012	4,87	25	30,85
	10	Pb(NO3)2-100	0,5002	5,82	17,7	0,89	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5011	4,92	25	29,85
	10	Pb(NO3)2-100	0,5007	5,85	17,7	0,87	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5006	4,9	25	30
AH500	10	Pb(NO3)2-25	0	4,15	19,8	17,9	Cu(NO3)2*3H2O-25	0	4,24	25	21,25
	10	Pb(NO3)2-25	0,501	6,88	19,8	0,13	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,5009	6,77	25	0,27
	10	Pb(NO3)2-25	0,5011	6,99	19,9	0,04	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,5007	6,75	25	0,1
	10	Pb(NO3)2-25	0,5007	7,06	19,8	0,05	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,5008	6,75	25	0,07
	10	Pb(NO3)2-50	0	4,15	19,7	33,05	Cu(NO3)2*3H2O-50	0	4,22	25	47,15
	10	Pb(NO3)2-50	0,5006	6,76	19,9	0,07	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,5007	5,78	25	1,65
	10	Pb(NO3)2-50	0,5006	6,94	19,5	0	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,5005	6,03	25	0,99
	10	Pb(NO3)2-50	0,5005	6,98	19,7	0	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,5009	5,89	25	1,18
	10	Pb(NO3)2-75	0	4,13	19,6	46,8	Cu(NO3)2*3H2O-75	0	4,1	25	62,1
	10	Pb(NO3)2-75	0,501	6,55	19,5	0,16	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,5011	5,43	25	8,76
	10	Pb(NO3)2-75	0,5007	6,67	19,9	0,06	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,5001	5,43	25	9,92
	10	Pb(NO3)2-75	0,5004	6,73	19,9	0,07	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,5008	5,42	25	8,38
	10	Pb(NO3)2-100	0	4,21	20,1	68,1	Cu(NO3)2*3H2O-100	0	4,23	25	104,4
	10	Pb(NO3)2-100	0,5006	6,46	20	0,25	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5006	5,2	25	23,15
	10	Pb(NO3)2-100	0,5005	6,59	20,1	0,03	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5004	5,21	25	23,05
	10	Pb(NO3)2-100	0,5007	6,55	19,9	0,09	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5007	5,28	25	24,05
AH800	10	Pb(NO3)2-25	0	4,13	20,9	17,15	Cu(NO3)2*3H2O-25	0	4,33	25	21,95
	10	Pb(NO3)2-25	0,5003	6,53	20,8	0,16	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,5008	6,47	25	0,69

	10	Pb(NO3)2-25	0,5005	6,73	20,8	0,11	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,501	6,38	25	0,57
	10	Pb(NO3)2-25	0,5004	6,76	20,7	0,11	Cu(NO3)2*3H2O-25	0,5001	6,53	25	0,39
	10	Pb(NO3)2-50	0	4,17	20,8	34,7	Cu(NO3)2*3H2O-50	0	4,3	25	44,5
	10	Pb(NO3)2-50	0,5008	6,37	20,7	0,68	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,5007	5,77	25	11,32
	10	Pb(NO3)2-50	0,5006	6,48	20,6	0,36	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,5007	5,72	25	12,7
	10	Pb(NO3)2-50	0,5004	6,5	21,1	0,35	Cu(NO3)2*3H2O-50	0,5009	5,78	25	12,16
	10	Pb(NO3)2-75	0	4,13	21,1	47,8	Cu(NO3)2*3H2O-75	0	4,15	25	69,8
	10	Pb(NO3)2-75	0,5006	6,07	21,8	1,96	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,5009	5,59	25	28,88
	10	Pb(NO3)2-75	0,5011	6,18	22	1,87	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,5007	5,62	25	26,48
	10	Pb(NO3)2-75	0,5004	6,18	22,2	1,9	Cu(NO3)2*3H2O-75	0,5006	5,58	25	29,44
	10	Pb(NO3)2-100	0	4,16	21,7	71,3	Cu(NO3)2*3H2O-100	0	4,13	25	109,6
	10	Pb(NO3)2-100	0,5007	5,79	22,3	8,1	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5007	5,51	25	47,1
	10	Pb(NO3)2-100	0,5004	5,86	22,5	6,2	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5004	5,53	25	51,3
	10	Pb(NO3)2-100	0,501	5,88	22,6	6,91	Cu(NO3)2*3H2O-100	0,5005	5,51	25	51,2

Παράρτημα 8: Περίληψη σχετικής εργασίας που παρουσιάστηκε στο συνέδριο Goldshcmidt 2013, Florence (Conference Abstracts, Mineralogical Magazine, 77(5) 613)

Sorption of Pb(II) from aqueous solution by Greek attapulgite clay

A. ARGYRAKI[1]* P. MESSINI[1] AND V. ZOTIADIS[2]

[1]University of Athens, Panepistimiopolis Zographou 15784 Athens Greece (*correspondence: argyraki@geol.uoa.gr) [2]Edafomichaniki S.A., E. Papadaki 19, 14121 Athens, Greece

Attapulgite clay mined in Grevena, Greece is a readily available material with proven efficiency in the treatment of heavy metal contaminated soil [1]. Here, we present results of laboratory batch experiments aiming to compare raw and heat treated attapulgite clay for the adsorption of Pb (II) from aqueous solution. Powdered attapulgite clay was supplied by Geohellas S.A. Samples were heat treated in muffle at temperatures of 130, 330, 500 and 800°C for 4 hours. P-XRD analysis before and after heating at different temperature revealed that attapulgite crystal lattice gets destructed from 330 oC -a lower intensity of the main peak is observed. The comparative study of Pb adsorption efficiency of heat treated and non-treated material was performed for adsorbent dose of 2 to 15 g/L, initial Pb (II) concentration 50 mg/L, maximum shaking time 2h and pH 4. The effect of ionic strength was studied by varying the concentration of NaNO3 from 0 to 0.5 mol/L. All experiments were carried out in a chamber set at 22°C. At least 90% of the metal was retained with a dose of adsorbent of 5 g/L for all tested materials while an increase in the amount of dose of adsorbent to 10 g/L reached almost 100% retention for all materials. With the exception of attapulgite clay heated at 800°C, maximum adsorption was achieved within the first 5 minutes of reaction. A decrease in adsorption was observed as the concentration of NaNO3 was raised probably due to competition between Na_{+} and $Pb2_{+}$ for the adsorption sites. Complexation and ion exchange are probably the main adsorption mechanisms at the studied pH. Heat treatment induces dehydration (zeolitic H_2O loss) at low temperatures (e.g.<150°C) and dehydroxylation at higher temperatures (350- 510°C), while the complete destruction of the clay occurs at temperatures over 550°C [2]. Our data imply that significant changes in adsorption capacity of the used clay are related to alteration of nanoporosity and reduction of its specific area after calcination in temperatures > 550°C.

[1] Zotiadis et al (2012) J. Geotech. Geoenvir. Engineering 138, 633-637. [2] Galan and Singer (2011) Developments in Clay Science 3, p.15.