



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
AGRICULTURAL UNIVERSITY OF ATHENS

**ΤΜΗΜΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ**

**Εργαστήριο Γεωργικής Υδραυλικής**

**ΠΜΣ «Φυσικοί Πόροι, Γεωπεριβάλλον, Γεωπληροφορική και Γεωργική  
Μηχανική»**

**Μεταπτυχιακή διατριβή**

**ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ  
ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ**

**Γεωργακά Ε. Ευτυχία**

**ΑΘΗΝΑ, 2020**

**Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Ψυχογιού Μαρία**

**Μεταπτυχιακή διατριβή**

**«Προσρόφηση βαρέων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα με χρήση  
ατταπουλγίτη»**

**«Adsorption of heavy metals from aqueous solutions using attapulgite»**

**Γεωργακά Ε. Ευτυχία**

**Επιβλέπουσα καθηγήτρια:**

**Ψυχογιού Μαρία, Επίκουρη Καθηγήτρια Γ.Π.Α.**

**Μέλη τριμελούς εξεταστικής επιτροπής:**

**Αργυροκαστρίτης Ι. Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Αξιοποίησης  
Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, ΓΠΑ**

**Μπαζιώτης Ι. Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων  
και Γεωργικής Μηχανικής, ΓΠΑ**

**Ψυχογιού Μ. Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων  
και Γεωργικής Μηχανικής, ΓΠΑ**

**ΑΘΗΝΑ, 2020**



## Περίληψη

Αντικείμενο της διατριβής είναι η απομάκρυνση με προσρόφηση των βαρέων μετάλλων ψευδάργυρος και νικέλιο από υδατικά διαλύματα με τη χρήση του ορυκτού ατταπουλγίτης. Σκοπός της είναι να διαπιστωθεί κατά πόσο ορισμένες μεταβλητές μπορούν να επιδράσουν στο φαινόμενο της προσρόφησης για ορισμένες συνθήκες και για τα δεδομένα υλικά. Ο ατταπουλγίτης εκλαμβάνεται και αναφέρεται στην εργασία ως προσροφητικό υλικό ή αλλιώς προσροφητικό μέσο, λόγω των διαπιστωμένων ιδιοτήτων του να έλκει και να δεσμεύει στην επιφάνειά του κατιόντα όταν έρθει σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα που τα περιέχει (Haden 1961, Murray 1999) ενώ τα βαρέα μέταλλα Ni, Zn εκλαμβάνονται ως ρύποι.

Η εργασία αποτελείται από θεωρητικό και πρακτικό μέρος. Στο θεωρητικό μέρος αναφέρονται γενικές πληροφορίες για τα υλικά του πειράματος, τη διαδικασία της προσρόφησης και παρουσιάζονται συνοπτικά ορισμένα μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης τα οποία και χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων του πειραματικού μέρους. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση της δομής, της σύστασης και ορισμένων ιδιοτήτων του ατταπουλγίτη. Ακολουθεί το πειραματικό μέρος όπου εκεί παρουσιάζονται τα δεδομένα και τα αποτελέσματα των εργαστηριακών εργασιών. Σε αυτό το μέρος μελετάται και παρουσιάζεται πως ορισμένες μεταβλητές μπορούν να επηρεάσουν τη διαδικασία της προσρόφησης των μετάλλων Zn, Ni στο ορυκτό ατταπουλγίτης. Οι μεταβλητές αυτές είναι: 1) η αρχική τιμή pH του διαλύματος, 2) η ποσότητα του υλικού προσρόφησης και, 3) η αρχική τιμή συγκέντρωσης των μετάλλων στο υδατικό διάλυμα σε σταθερή τιμή θερμοκρασίας. Έπειτα από την παρουσίαση των αποτελεσμάτων γίνεται συζήτησή τους και προσπάθεια ερμηνείας τους και διεξαγωγής συμπερασμάτων. Διαπιστώθηκε πως η μεταβολή του pH επιδρά σημαντικά στο φαινόμενο της προσρόφησης με τις τιμές pH=5-7 να είναι οι πιο ευνοϊκές. Η αύξηση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού φαίνεται να οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού μείωσης των μετάλλων στο υδατικό διάλυμα, αλλά και σε μείωση της ποσότητας τους στην επιφάνεια του ορυκτού (qe). Η αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων στο υδατικό διάλυμα οδηγεί σε αύξηση της qe αλλά και σε μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης των μετάλλων. Ο μηχανισμός απομάκρυνσης των μετάλλων από το υδατικό διάλυμα θεωρείται πως είναι αυτός της προσρόφησης, τον οποίο περιγράφει το μοντέλο Langmuir που φαίνεται να εφαρμόζει καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα. Στην εργασία δεν εξετάστηκε το ενδεχόμενο απομάκρυνσης των μετάλλων με καθίζηση.

*Το πείραμα διεξάχθηκε στην Αθήνα, στο τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, στο εργαστήριο Γεωργικής Υδραυλικής.*

***Λέξεις κλειδιά:** προσρόφηση, βαρέα μέταλλα, ατταπουλγίτης, καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης*

## **«Adsorption of heavy metals from aqueous solutions using attapulgite»**

### **Abstract**

*The object of this thesis is the removal of heavy metals zinc and nickel from aqueous solutions by using the mineral attapulgite. The purpose of this work is to determine whether certain variables can affect the adsorption effect in certain conditions and by using certain materials. In this work attapulgite is perceived and referred to as adsorption material or adsorbent due to its confirmed properties to attract and bind to its surface cations when it comes into contact with an aqueous solution containing them (Haden 1961, Murray 1999, while heavy metals Ni, Zn are perceived as pollutants.*

*This thesis consists of a theoretical and experimental part. The theoretical part provides general information on the materials of the experiment, the adsorption process and on three isothermal adsorption models which are used to process the results of the experimental part. After this, information is given about the techniques used to analyse the structure, composition and certain properties of attapulgite. This is followed by the experimental part where the data and results of the laboratory work are presented. In this part is studied and shown how certain variables can affect the process of adsorption of Zn,Ni metals onto the mineral attapulgite. These variables are: 1) the initial pH value of the aqueous solution, 2) the amount of adsorption material and, 3) the initial concentration of the metals in the aqueous solution at a constant temperature. After this, the results are discussed and an attempt is made to interpret them. It was found that the change of pH has a significant effect on the adsorption with pH=5-7 values being the most favorable. Increase in adsorbent concentration resulted in an increase in percent removal of metals but also in a decrease of their amount on the surface of the mineral ( $q_e$ ). Also, increase of metal concentration in the aqueous solution resulted in an increase of  $q_e$  but also in a decrease in percent removal of metals from aqueous solution. The mechanism of metal removal from the aqueous solution is considered to be that of adsorption, described by the Langmuir model which appears to apply more well to experimental data.*

*The experiment was conducted in Agricultural University of Athens, at the Laboratory of Agricultural Hydraulics of Department of Natural Resources and Agricultural Engineering*

**Keywords:** *adsorption, heavy metals, attapulgite, adsorption isotherms*

## Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία συγγράφηκε για την ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών στο Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Η επιλογή του θέματος τη εργασίας έγινε ύστερα από πρόταση της κυρίας Ψυχογιού Μαρίας που ήταν και η επιβλέπουσα, αλλά και λίγο πολύ από επηρεασμό από το τότε τρέχον κλίμα ενδιαφέροντος των παρευρισκόντων στο Εργαστήριο Υδραυλικής του Τμήματος. Ευχαριστώ πολύ για τη συνεργασία την επιβλέπουσα καθηγήτρια κυρία Ψυχογιού Μαρία και τα μέλη της τριμελούς επιτροπής κύριο Μπαζιώτη Ιωάννη επίκουρο καθηγητή του τομέα Ορυκτολογίας-Γεωλογίας ο οποίος βοήθησε στη διεξαγωγή και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων XRD, και τον κύριο Αργυροκαστρίτη Ιωάννη καθηγητή του τομέα γεωργική υδραυλικής και πρόεδρο του μεταπτυχιακού του τμήματος. Επίσης για τον ίδιο λόγο θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ την κυρία Σγουμποπούλου Νατάσα ΕΔΙΠ του εργαστηρίου υδραυλικής και τον υποψήφιο διδάκτορα Μητρογιάννη Δημήτρη. Ακόμη ευχαριστώ τους συμφοιτητές μου για τη συνεργασία, τη βοήθεια και την πολύ ευχάριστη παρέα κατά τις πολλές ώρες παραμονής και εργασίας στο εργαστήριο.

## Πίνακας περιεχομένων

Ευρετήριο συντομογραφιών και συμβόλων.....	
Ευρετήριο εικόνων.....	
Ευρετήριο πινάκων.....	
Ευρετήριο γραφημάτων.....	
<b>Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>- Θεωρητικό μέρος</b>	
Εισαγωγή.....	1
Το ορυκτό ατταπουλγίτης.....	3
Ο ατταπουλγίτης ως προσροφητικό υλικό.....	6
Περιβάλλοντα γένεσης του ατταπουλγίτη.....	8
Ιδιότητες και Χρήσεις του ατταπουλγίτη.....	9
Ο ατταπουλγίτης του πειράματος.....	10
Τα βαρέα μέταλλα ψευδάργυρος (Zn) και νικέλιο (Ni).....	11
Ψευδάργυρος (Zn)- Πηγές προέλευσης, συγκεντρώσεις στη φύση.....	11
Ενώσεις του ψευδαργύρου σε υδατικά διαλύματα.....	13
Πηγές εκπομπής Zn στο περιβάλλον.....	14
Ψευδάργυρος και ανθρώπινη υγεία.....	15
Νικέλιο (Ni)- Πηγές προέλευσης, συγκεντρώσεις στη φύση.....	16
Ενώσεις του νικελίου σε υδατικά διαλύματα.....	17
Πηγές εκπομπής Ni στο περιβάλλον.....	18
Νικέλιο και ανθρώπινη υγεία.....	18
Προσρόφηση.....	19
Γενικά.....	19
Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης ( Μοντέλα Langmuir, Freundlich, Temkin).....	24
<b>Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>- Υλικά και Τεχνικές ανάλυσης</b>	
Προετοιμασία του υλικού προσρόφησης και παρασκευή των υδατικών δ/των.....	31
Περιθλασιμετρία ακτινών-X (XRD X-Ray Powder Diffraction).....	32
Προσδιορισμός της Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (IAK, CEC).....	37
<b>Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>-Πειραματικό μέρος –Αποτελέσματα και Συμπεράσματα</b>	
Εισαγωγή.....	38
Επίδραση του pH.....	39
Πειραματική διαδικασία.....	39
Αποτελέσματα και συζήτηση.....	40
Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού.....	43
Πειραματική διαδικασία.....	43



Αποτελέσματα και Συζήτηση .....	45
Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα σε ορισμένη τιμή θερμοκρασίας .....	47
Πειραματική διαδικασία.....	47
Αποτελέσματα για τον ψευδάργυρο .....	48
Αποτελέσματα για το νικέλιο .....	51
Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	54
<b>Σύνοψη.....</b>	<b>56</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>57</b>
<b>Παράρτημα.....</b>	<b>63</b>

## Ευρετήριο συντομογραφιών-συμβόλων

SEM	: Scanning Electron Microscopy
IAK	: Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων ( mol/g ή meq/100gr)
$A_T$	: σταθερά ισορροπίας ισόθερμης Temkin (L/g)
B	: σταθερά ισόθερμης Langmuir (L/mg)
$b_t$	: σταθερά ισόθερμης Temkin
B	: παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης (J/mol)
Ce	: συγκέντρωση ισορροπίας της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα (mg/L)
Co	: αρχική συγκέντρωση ουσίας στο διάλυμα (mg/L)
Kf	: σταθερά ισόθερμης Freundlich, σχετίζεται με την έκταση της προσρόφησης (mg/g)
$m_s$	: ποσότητα υλικού προσρόφησης (mg ή g)
N	: σταθερά Freundlich, σχετίζεται την ένταση της προσρόφησης και την ετερογένεια της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου
$q_e$	: η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά ποσότητα προσροφητικού μέσου στην κατάσταση ισορροπίας (mg/g)
$Q_o$	: η μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου ως προς την προσροφούμενη ουσία (mg/g)
R	: παγκόσμια σταθερά αερίων (8,314J/mol/K)
$R_L$	: αδιάστατη σταθερά Langmuir γνωστή ως παράγοντας διαχωρισμού (separator factor)
T	: θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin ή °C
$V_l$	: όγκος διαλύματος (ml ή L)

## Ευρετήριο Εικόνων

- Εικόνα 1** : Σχηματική απεικόνιση συνενωμένων τετραέδρων πυριτίου και οκταέδρων αργιλίου ή μαγνησίου σε οριζόντια διάταξη, με τα εκάστοτε να συναρμολογούν ένα φύλλο τετραέδρων και οκταέδρων αντίστοιχα σελ. 3
- Εικόνα 2** : Στη δομή 2:1 ενός αργλιοπυριτικού ορυκτού δύο φύλλα τετραέδρων Si περικλείουν ένα φύλλο οκταέδρων Mg ή Al σελ. 4
- Εικόνα 3** : Σχηματική απεικόνιση της δομής του ατταπουλγίτη-παλυγορσκήτη σελ. 5
- Εικόνα 4** : Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας μεταξύ επιφάνειας αργλικού ορυκτού και κατιόντων σε υδατικό διάλυμα σελ.7
- Εικόνα 5** : Δείγμα του ατταπουλγίτη της εταιρείας ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Ε. που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα σελ. 10
- Εικόνα 6** : Ιοντικές μορφές του ψευδαργύρου σε υδατικά διαλύματα συναρτήσε του pH σελ. 13
- Εικόνα 7** : Ιοντικές μορφές του νικελίου σε υδατικά διαλύματα συναρτήσε του pH σελ. 17
- Εικόνα 8** : Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση των διεργασιών μεταφοράς ύλης προσρόφηση, απορρόφηση, ιοντοανταλλαγή σελ. 20
- Εικόνα 9** : Το μέγεθος της ιοντικής ακτίνας των στοιχείων του περιοδικού πίνακα αποδίδεται από το ύψος της τρισδιάστατης στήλης που τους αντιστοιχεί . Η εκτίμηση είναι εμπειρική από τον J.C.Slater σελ. 22
- Εικόνα 10** : Οι πιο κοινές μορφές ισόθερμων καμπυλών που παρατηρούνται σε συστήματα προσρόφησης στερεής-υγρής φάσης. σελ. 25
- Εικόνα 11** : Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μη θερμικά επεξεργασμένου και θερμικά επεξεργασμένου στους 400 και 500°C ατταπουλγίτη σελ. 33
- Εικόνα 12** : Ακτινοδιάγραμμα δειγμάτων μη θερμικά επεξεργασμένου, θερμικά επεξεργασμένου στους 400 °C και θερμικά επεξεργασμένου στους 400 °C ατταπουλγίτη που έχει συμμετάσχει σε πείραμα προσρόφησης νικελίου σελ. 34
- Εικόνα 13** : Ακτινοδιάγραμμα δειγμάτων μη θερμικά επεξεργασμένου ,θερμικά επεξεργασμένου στους 500 °C και θερμικά επεξεργασμένου στους 500 °C ατταπουλγίτη που έχει σελ. 35

συμμετάσχει σε πείραμα προσρόφησης νικελίου

- Εικόνα 14** : Ακτινοδιάγραμμα δειγμάτων μη θερμικά επεξεργασμένου ,θερμικά επεξεργασμένου στους 500 °C και θερμικά επεξεργασμένου στους 500 °C ατταπουλγίτη που έχει συμμετάσχει σε πείραμα προσρόφησης ψευδαργύρου σελ. 36

### Ευρετήριο Πινάκων

- Πίνακας 1** : Κοιτάσματα ατταπουλγίτη ανά τον κόσμο, συνοδές σε αυτά εμφανίσεις πετρωμάτων, περιβάλλοντα και διεργασίες γένεσής τους . σελ. 8
- Πίνακας 2** : Μέση περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο και νικέλιο των κύριων τύπων πετρωμάτων που συνθέτουν τον Γήινο φλοιό . σελ. 12
- Πίνακας 3** : Τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων σε διάφορους τύπους εδαφών . σελ. 12
- Πίνακας 4** : Περιπτώσεις εμπλουτισμού εδαφών σε νικέλιο . σελ. 16
- Πίνακας 5** : Σύγκριση του μεγέθους της ατομικής, ιοντικής ακτίνας και εφυδατωμένης ιοντικής ακτίνας των στοιχείων Zn,Ni. σελ. 22
- Πίνακας 6** : Ποσοστό επί τις εκατό (%) της κρυσταλλικότητας και της άμορφης κατάστασης στα εξεταζόμενα δείγματα ατταπουλγίτη σελ. 34
- Πίνακας 7** : Οι παράμετροι των ισόθερμων μοντέλων Langmuir, Freundlich, Temkin για τον  $Zn^{2+}$  στις θερμοκρασίες 15,25,25°C. σελ.50
- Πίνακας 8** : Οι παράμετροι των ισόθερμων μοντέλων Langmuir, Freundlich, Temkin για τον  $Ni^{2+}$  στις θερμοκρασίες 15,25,25°C. σελ.53

## Ευρετήριο γραφημάτων

- Γράφημα 1** : Απεικόνιση των ποσοστών μείωσης της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στο υδατικό διάλυμα με τη μεταβολή του pH. σελ.40
- Γράφημα 2** : Απεικόνιση των ποσοστών μείωσης της συγκέντρωσης του νικελίου στο υδατικό διάλυμα με τη μεταβολή του pH. σελ.40
- Γράφημα 3** : Απεικόνιση των ποσοστών μείωσης της συγκέντρωσης των Zn,Ni στο υδατικό διάλυμα με τη μεταβολή της ποσότητας του θερμικά επεξεργασμένου ατταπουλγίτη σελ.44
- Γράφημα 4** : Απεικόνιση της μεταβολής της qe για τα δύο μέταλλα με μεταβολή της ποσότητας του ατταπουλγίτη στο υδατικό διάλυμα. σελ.44
- Γράφημα 5** : Γραφική απεικόνιση του ποσοστού μείωσης της αρχικής συγκέντρωσης του Zn στο διάλυμα, για κάθε τιμή Co και T που μελετήθηκε. σελ.48
- Γράφημα 6** : Ισόθερμες προσρόφησης του Zn στο ορυκτό ατταπουλγίτης. Οι καμπύλες αναφέρονται στη μη-γραμμική προσαρμογή των μοντέλων Freundlich, Langmuir, Temkin, ενώ προβάλλονται και οι πειραματικές τιμές qe. σελ.49
- Γράφημα 7** : Γραφική απεικόνιση του ποσοστού μείωσης της αρχικής συγκέντρωσης του Ni στο διάλυμα, για κάθε τιμή Co και T που μελετήθηκε. σελ.51
- Γράφημα 8** : Ισόθερμες προσρόφησης του Ni στο ορυκτό ατταπουλγίτης. Οι καμπύλες αναφέρονται στη μη-γραμμική προσαρμογή των μοντέλων Freundlich, Langmuir, Temkin, ενώ προβάλλονται και οι πειραματικές τιμές qe. σελ.52

# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

## Θεωρητικό μέρος

### Εισαγωγή

Τα βαρέα μέταλλα στο φυσικό περιβάλλον προέρχονται από τη διάβρωση πετρωμάτων που τα περιέχουν ως συστατικά αλλά η προέλευσή τους μπορεί να οφείλεται και στην αποβολή τους σε αυτό μέσω ανθρώπινης δραστηριότητας. Χαρακτηρίζονται «βαρέα» γιατί συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα έχουν μεγαλύτερο ειδικό βάρος (>5gr/cm<sup>3</sup>). Για κάθε μέταλλο έχουν θεσπιστεί φυσιολογικά όρια συγκέντρωσης στα διάφορα τμήματα του περιβάλλοντος (εδάφη, ύδατα) (ASTDR, 2005) αλλά και στα τρόφιμα και το πόσιμο νερό (WHO,2011). Όταν η συγκέντρωσή τους στα οικοσυστήματα είναι εντός των αναφερόμενων ορίων δεν προκαλείται διαταραχή στην υγεία των οργανισμών που διαβιούν σε αυτά. Τα βαρέα μέταλλα δεν είναι βιοαποδομήσιμα και όταν εισέρχονται σε ζώντες οργανισμούς μέσω της τροφής παραμένουν στους ιστούς τους, πρόκειται επομένως για βιοσυσσωρεύσιμες ουσίες που παραμένουν στην τροφική αλυσίδα με τον τελικό καταναλωτή να γίνεται αποδέκτης και της μεγαλύτερης ποσότητας τους (Bhattacharya et al., 2006). Η παρουσία τους στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των θεσπισμένων μπορούν μακροπρόθεσμα να έχουν τοξική επίδραση σε όλους τους κρίκους της τροφικής αλυσίδας με πολλές φορές τελικό αποδέκτη και ζημιωμένο τον άνθρωπο. Επιδιώκεται επομένως η απομάκρυνσή τους από εδάφη και ύδατα με χρήση διάφορων τεχνικών ώστε να αποφευχθεί η βλαβερή τους επίδραση στην υγεία των οργανισμών και να περιοριστεί η περιβαλλοντική και εν τέλει η οικονομική ζημιά.

Η προσρόφηση αποτελεί τεχνική απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα. Απαιτεί την ύπαρξη ενός υλικού που θα χρησιμοποιηθεί ως επιφάνεια δέσμευσης των μετάλλων και θα επιτευχθεί έτσι η επιδιωκόμενη απομάκρυνσή τους από το υδατικό διάλυμα. Τα αργιλικά ορυκτά έχουν χρησιμοποιηθεί για αυτόν τον σκοπό, και αποτελούν υλικά εύκολα διαθέσιμα (κοιτάσματα) και αποτελεσματικά ως προς την προσρόφηση (Sanchez et al.2002).

Για την εργασία επιλέχθηκε ως προσροφητικό υλικό το ορυκτό ατταπουλγίτης, εγχώριο προϊόν εξόρυξης και άμεσα διαθέσιμο στο εργαστήριο Υδραυλικής. Τα

μέταλλα που θεωρήθηκαν ρύποι είναι ο ψευδάργυρος και το νικέλιο. Στη συνέχεια παραθέτονται πληροφορίες για τα εν λόγω υλικά.

## Το ορυκτό ατταπουλγίτης

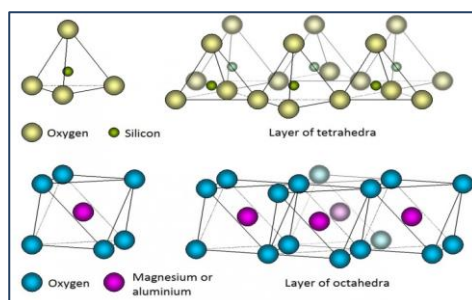
Ο ατταπουλγίτης είναι ένα κρυσταλλικό ένυδρο αργιλιοπυριτικό ορυκτό. Σχηματικά αναπτύσσεται συνήθως σε επιμήκεις ινώδεις κρυστάλλους χρώματος λευκού, γκριζου χρώματος ή και με κυανές, πράσινες χρωματικές προσμίξεις. Συχνά αναφέρεται με τον όρο « Παλυγορσκήτης», ο οποίος είναι και πιο επικρατής σύμφωνα με τη Διεθνή Επιτροπή Ορυκτολογίας (Murray,1999).

Οι βασικές δομικές μονάδες που συνιστούν το κρυσταλλικό πλέγμα του ατταπουλγίτη είναι τα τετράεδρα πυριτίου και τα οκτάεδρα αργιλίου ή μαγνησίου, τα οποία διατάσσονται σε φύλλα τετραέδρων και οκταέδρων αντίστοιχα, και στοιβάζονται με εναλλαγή.

Ένα τετράεδρο πυριτίου αποτελείται από ένα άτομο πυριτίου περιβαλλόμενο από τέσσερα άτομα οξυγόνου που ισαπέχουν από αυτό. Η διάταξη των ατόμων πυριτίου και οξυγόνων είναι τέτοια που σχηματίζει ένα τετράπλευρο παρόμοιο με πυραμίδα (Εικόνα 1). Έτσι, ένα φύλλο τετραέδρων πυριτίου, αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου σε οριζόντια διάταξη, με καθένα από αυτά να μοιράζεται τα οξυγόνα της βάσης του με τα γειτονικά του τετράεδρα (Εικόνα 1).

Η βασική μονάδα των φύλλων οκταέδρων είναι τα οκτάεδρα αργιλίου ή μαγνησίου που συνδέονται μεταξύ τους σε οριζόντια διάταξη. Σε κάθε οκτάεδρο ένα άτομο αργιλίου ή μαγνησίου, συνενώνεται με έξι άτομα οξυγόνου ή και υδροξύλια. Στην περίπτωση που τρία ιόντα  $Mg^{2+}$  ενωθούν με έξι οξυγόνα ή και υδροξύλια ( $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ) το φύλλο ονομάζεται τριοκταεδρικό, ενώ αν δύο ιόντα  $Al^{3+}$  συνενωθούν με τα οξυγόνα ή και υδροξύλια τότε το φύλλο ονομάζεται διοκταεδρικό. Ο ατταπουλγίτης παρουσιάζεται ως διοκταεδρικός και τριοκταεδρικός με γενικό χημικό τύπο:  $Si_8O_{20}Al_2Mg_2(OH)_2(OH_2)4 \cdot 4H_2O$  (Garcia-Romero,Suarez,2011).

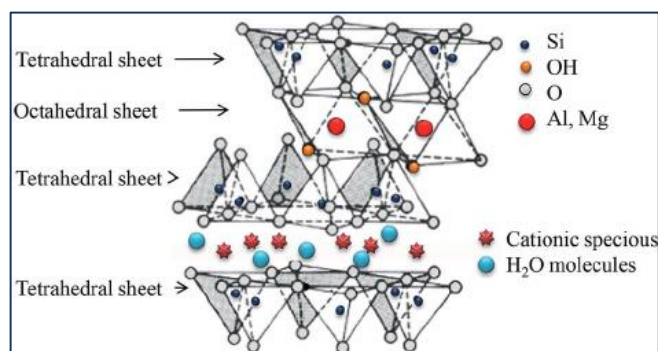
**Εικόνα 1** Σχηματική απεικόνιση συνενωμένων τετραέδρων πυριτίου (πάνω) και οκταέδρων αργιλίου ή μαγνησίου (κάτω) σε οριζόντια διάταξη, με τα εκάστοτε να συναρμολογούν ένα φύλλο τετραέδρων και οκταέδρων αντίστοιχα (Πηγή: <https://blogs.egu.eu>)





Ο ατταπουλγίτης έχει δομή 2:1 (Εικόνα 2), δηλαδή δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου περικλείουν ένα φύλλο οκταέδρων αργιλίου ή μαγνησίου και ενώνονται με αυτά με τα οξυγόνα ή τα υδροξύλια των κορυφών τους (Εικόνα 2). Τα τρία συνενωμένα φύλλα αποτελούν μία στοιβάδα, όπου τα φύλλα της συνδέονται ισχυρά καθώς μοιράζονται άτομα οξυγόνου. Τα άτομα οξυγόνου αποτελούν και την επιφάνεια της στοιβάδας.

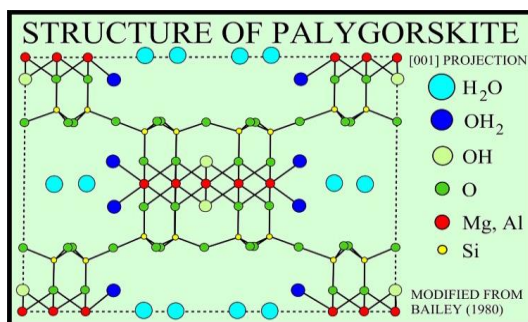
**Εικόνα 2** Στη δομή 2:1 ενός αργλιοπυριτικού ορυκτού δύο φύλλα τετραέδρων Si περικλείουν ένα φύλλο οκταέδρων Mg ή Al (Πηγή: <https://www.researchgate.net>)



Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της δομής του ατταπουλγίτη είναι πως οι στοιβάδες των τετραέδρων ενώνονται μεταξύ του με τέτοιο τρόπο που ανάμεσά τους αναπτύσσονται κενοί επιμήκεις χώροι ή αλλιώς κανάλια. Αυτό συμβαίνει καθώς γίνεται αναστροφή του προσανατολισμού του οξυγόνου σύνδεσης στην εξωτερική επιφάνεια των φύλλων τετραέδρων με αποτέλεσμα να διακόπτεται περιοδικά η στοιβάδα και να δημιουργούνται τα εν λόγω κανάλια (Murray 1999, Giustetto & Chiari 2004). Τα κανάλια αυτά αναπτύσσονται κατά μήκος της δομής των κρυστάλλων του ορυκτού και συνήθως καταλαμβάνονται από μόρια νερού ασθενώς συνδεδεμένα, που δεν αποτελούν μέρος της δομής του κρυστάλλου (ζεολιθικό νερό). Εκτός από μόρια νερού τις θέσεις μπορούν να καταλάβουν και ανταλλάξιμα κατιόντα (Barrer, Mackenzie 1954, Singer 1989, Giustetto & Chiari 2004) (Εικόνα 3).

Στα φύλλα τετραέδρων και οκταέδρων μπορεί να συμβεί αντικατάσταση των ιόντων Si<sup>4+</sup>, και Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> αντίστοιχα από κατιόντα παρόμοιου μεγέθους, δηλαδή το Si<sup>4+</sup> μπορεί να αντικατασταθεί στην κεντρική θέση ενός τετραέδρου και το Al<sup>3+</sup> ή Mg<sup>2+</sup> στην κεντρική θέση ενός οκταέδρου. Η διαδικασία αυτή καλείται «Ισόμορφη αντικατάσταση» και συμβαίνει κατά το στάδιο κρυστάλλωσης του ορυκτού ή/και κατά τη διαδικασία της χημικής αποσάθρωσης. Στον ατταπουλγίτη το Si<sup>4+</sup> αντικαθίσταται από το ιόν Al<sup>3+</sup>, αντικατάσταση που συμβαίνει πιο σπάνια από αυτή που συμβαίνει στα φύλλα οκταέδρων όπου τα ιόντα Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> αντικαθίστανται συνήθως από ιόντα Fe<sup>3+</sup> (García-Romero, Suarez, 2011, Churchman, Gates et al. 2006). Αυτές οι αντικαταστάσεις ιόντων από άλλα χαμηλότερου φορτίου έχουν ως συνέπεια τη

δημιουργία μη εξουδετερωμένου αρνητικού φορτίου, δηλαδή περίσσεια αρνητικού φορτίου. Το φορτίο αυτό χαρακτηρίζεται ως μόνιμο και αποτελεί ιδιότητα του ορυκτού που δεν μπορεί να μεταβληθεί από τη χημεία του περιβάλλοντος (π.χ. pH) στο οποίο μπορεί το ορυκτό να βρεθεί αφού έχει σχηματιστεί (Essington, 2004).



**Εικόνα 3** Σχηματική απεικόνιση της δομής του ατταπουλγίτη-παλυγορσκήτη (Πηγή: <https://pubs.usgs.gov>)

Πέραν του μόνιμου φορτίου, μπορεί να δημιουργηθεί επιπλέον φορτίο, θετικό ή αρνητικό, από την πρωτονίωση και αποπρωτονίωση αντίστοιχα των υδροξυλίων των επιφανειών των στοιβάδων του ορυκτού, αλλά και από τη θραύση των ακμών ενός κρυστάλλου του ορυκτού όπου ιόντα των δομικών μονάδων των στοιβάδων μένουν εκτεθειμένα (φορτία εξαρτώμενα από το pH) (Churchman, Gates et al.2006). Το καθαρό φορτίο του ατταπουλγίτη είναι αρνητικό.

## Ο ατταπουλγίτης ως προσροφητικό υλικό

Στο αρνητικό φορτίο των επιφανειών του ατταπουλγίτη οφείλεται η ικανότητά του να έλκει προς αυτές κατιόντα από ένα διάλυμα με τη διαδικασία που ονομάζεται 'Προσρόφηση'.

Έστω ότι ο ατταπουλγίτης έρχεται σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα το οποίο περιέχει ελεύθερα κατιόντα π.χ.  $Zn^{2+}, Ni^{2+}$ . Μόρια νερού περιβάλλουν τα κατιόντα τα οποία έλκονται προς την επιφάνεια και σχηματίζουν μία γέφυρα μεταξύ του προσροφημένου ιόντος και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του ατταπουλγίτη. Σε αυτήν την περίπτωση το κατιόν δεν έρχεται σε άμεση επαφή και αρκετά κοντά στην επιφάνεια του ορυκτού ώστε να σχηματίσει δεσμό με μία συγκεκριμένη θέση φορτίου. Το κατιόν συγκρατείται ασθενώς με δυνάμεις ηλεκτροστατικής έλξης και το φορτίο του παλλόμενου εφυδατωμένου κατιόντος εξουδετερώνει με έναν γενικό τρόπο μία περίσσεια αντίθετου φορτίου της επιφάνειας του ατταπουλγίτη (Churchman, Gates et al.2006).

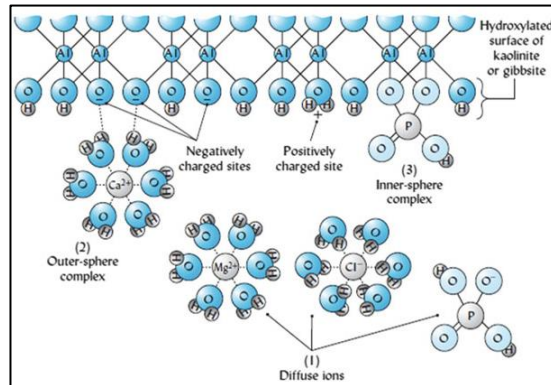
Στην περίπτωση όπου μεταξύ κατιόντος και επιφάνειας του ορυκτού δεν παρεμβάλλονται μόρια νερού, σχηματίζεται απευθείας ένας ή περισσότεροι δεσμοί, ιοντικοί ή ομοιοπολικοί, μεταξύ του προσροφημένου ιόντος και των ατόμων της επιφάνειας του ατταπουλγίτη. Οι δεσμοί αυτοί είναι ισχυρότεροι συγκριτικά με αυτούς που δημιουργούνται μεταξύ εφυδατωμένων ιόντων και επιφάνειας ορυκτού, και η διαδικασία προσρόφησης είναι βραδύτερη και συχνά μη αναστρέψιμη (McBride 1991).

Επομένως, τα κατιόντα συγκρατούνται στις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες του ορυκτού είτε ως εφυδατωμένα, περιβαλλόμενα από μόρια νερού, με τα μόρια νερού να αποτελούν τη γέφυρα σύνδεσης μεταξύ κατιόντων και αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του ορυκτού (Σύμπλοκο εξωτερικής στοιβάδας-Outer sphere complex), είτε απευθείας στην επιφάνεια του ορυκτού (Σύμπλοκο εσωτερικής στοιβάδας-Inner sphere complex) (Churchman, Gates et al. ,2006) (Εικόνα 4).

Ένα εφυδατωμένο προσροφημένο κατιόν συγκρατείται χαλαρά με δυνάμεις ηλεκτροστατικής έλξης και βρίσκεται σε διαρκή παλμική κίνηση κοντά στην επιφάνεια του ορυκτού. Αν στιγμιαία βρεθεί λίγο μακρύτερα από τη θέση ισορροπίας του και μετακινηθεί μπορεί να δώσει την ευκαιρία σε ένα άλλο εφυδατωμένο κατιόν του υδατικού διαλύματος να διαχυθεί πλησιέστερα στην αρνητικά φορτισμένη θέση της επιφάνειας του ορυκτού και να το αντικαταστήσει (Brady, 1990). Με αυτόν τον τρόπο συμβαίνει ανταλλαγή κατιόντων μεταξύ των προσροφημένων στην επιφάνεια του ορυκτού κατιόντων και των κατιόντων του υδατικού διαλύματος. Τα κατιόντα του υδατικού διαλύματος που συμμετέχουν στην ανταλλαγή καλούνται ανταλλάξιμα και ο

μηχανισμός ανταλλαγής αφορά τις εφυδατωμένες μορφές που σχηματίζουν σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας.

**Εικόνα 4** Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας μεταξύ επιφάνειας αργιλικού ορυκτού και κατιόντων σε υδατικό διάλυμα (Πηγή: Brady C.N., Weil R.R., The Nature and Properties of SOILS (14<sup>th</sup> Ed.))



## Περιβάλλοντα γένεσης του ατταπουλγίτη

Κοιτάσματα του ορυκτού αναφέρεται να έχουν δημιουργηθεί σε περιβάλλοντα διαφορετικού μεταξύ τους χαρακτήρα, όπως: i) ρηχές θάλασσες και λίμνες όπου αποτέθηκε αρχικά ως χημικό ίζημα και στη συνέχεια με τις διεργασίες της διαγένεσης μετατράπηκε σε ορυκτό, ii) ανοιχτοί ωκεανοί σε περιοχές λεκανών μπροστά από ηφαιστειακά και νησιωτικά τόξα αλλά και περιοχές ωκεάνιων ραχών όπου δημιουργήθηκε από υδροθερμική εξαλλοίωση βασαλτικής υέλου ή ηφαιστειακών ιζημάτων, iii) ασβεστούχα εδάφη όπου σχηματίστηκε από απευθείας κρυστάλλωση, iv) υποθαλάσσιες κλιτύες από απόθεση υλικών που προέρχονται από παράκτιες περιοχές ή από τουρβιδιτικά ρεύματα μεταφοράς (Callen 1984). Η δημιουργία του ορυκτού αποδίδεται ακόμη και στην χημική αποσάθρωση μαγνησιούχων πετρωμάτων όπως ο σερπεντινίτης ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ) και ο μαγνησίτης ( $MgCO_3$ ) (Τσιραμπίδης, 2005).

Εμφανίσεις του ορυκτού σε εκμεταλλεύσιμα και γνωστά κοιτάσματα απαντούν στις Η.Π.Α., στις πολιτείες Φλόριντα και Γεωργία, στην Ιαπωνία, στην Κίνα, στην Τουρκία, στην Αραβική χερσόνησο, στο Μεξικό, στη Γαλλία, στην Ισπανία, στο νότιο-νοτιανατολικό τμήμα της Αυστραλίας, στην Ινδία και στην Ελλάδα.

**Πίνακας 1** Κοιτάσματα Ατταπουλγίτη ανά τον κόσμο, συνοδές σε αυτά εμφανίσεις πετρωμάτων, περιβάλλοντα και διεργασίες γένεσής τους (Πηγή: Galan E., Pozo M. (2011))

Deposit (Country, Age)	Fibrous Clay Minerals (Thickness)	Lithofacies Assemblage	Mineralogical Association	Environment	Origin
Bercimuel (Spain) Miocene	Palygorskite 1–1.5 m Two beds	Silt, clay, calcrete	Palygorskite (illite, kaolinite, quartz, smectite, mixed layers)	Alluvial	Diagenetic (dissolution–precipitation), Al-smectite
Torrejón el rubio (Spain) Paleogene	Palygorskite 0.5–4 m One bed	Marl. Palygorskitic clay, arkose, gravel	Palygorskite (illite, sepiolite, chlorite, dolomite, saponite, quartz, feldspar)	Lacustrine–palustrine (alteration profile)	Diagenetic (dissolution–precipitation), chlorite
Andhra Pradesh (India) (Paleogene)	Palygorskite 0.5–3 m	Limestone, chert, marl, sandstone	Palygorskite (?)	Lacustrine	Diagenetic (dissolution–precipitation), Illite Depositional neof ormation
Lake Nerramnye (Australia) Garford Paleochannel (Australia) (Miocene)	Palygorskite 4–9 m Palygorskite Up to 2 m	Clay, dolomite	Palygorskite (?) Palygorskite (illite, smectite, dolomite)	Lacustrine Lacustrine	No data
Guanshan (China) (Miocene)	Palygorskite 3–6 m	Clay, basaltic ash	Palygorskite (smectite > quartz ≫ sepiolite, mica, dolomite)	Lacustrine–fluvial (alteration profile)	Diagenetic (basaltic ash and basalt)
Grevena (Greece) (Pliocene–Pleistocene)	Palygorskite 10–18 m	Clay, sand	Palygorskite (?)	Lacustrine	Diagenetic (saponitic sands, ultramafic rock)

## Ιδιότητες και χρήσεις του ατταπουλγίτη

Το μικρό μέγεθος των κρυστάλλων του ατταπουλγίτη, συνήθως ~ 1 μm μήκος και 0,01μm πλάτος (Hayden,1961), το αρνητικό φορτίο των επιφανειών του, το μεγάλο πορώδες του και κατ' επέκταση η μεγάλη ειδική του επιφάνεια τού προσδίδουν την προσροφητική του ιδιότητα. Οι επιμηκυμένοι του κρύσταλλοι του προσδίδουν πηκτική ιδιότητα ώστε όταν προστίθεται σε κάποιο υγρό να αυξάνει το ιξώδες του.

Η προσροφητική και πηκτική του ικανότητα τον κάνουν επωφελή σε πληθώρα εφαρμογών όπως η παρασκευή φαρμάκων, οι βιομηχανίες παρασκευής γεωργικών λιπασμάτων, φυτοφάρμακων και κτηνοτροφικών προϊόντων, καλλυντικών, βαφών και κολλών. Άλλες χρήσεις του γίνονται στη βιομηχανία παρασκευής χαρτιού, κεραμικών, στεγανωτικών, στο φιλτράρισμα και καθαρισμό του πετρελαίου αλλά και βρώσιμων ελαίων, στην παραγωγή ασφάλτου, στην παρασκευή γεωτρητικών πολτών, σε τεχνικές αποκατάστασης περιβάλλοντος από ρύπανση. Ο ρόλος του στις παραπάνω χρήσεις είναι αυτός του δεσμευτή ουσιών (βαρέων μετάλλων, ελαίων, φυτοφάρμακων και άλλων ανεπιθύμητων ουσιών), του υλικού διήθησης και μέσου φίλτρανσης, του βελτιωτικού δομής ενός μίγματος, του φορέα βραδείας αποδέσμευσης ουσιών και του υλικού πήξης (Murray 1999).

## Ο ατταπουλγίτης του πειράματος

Ο ατταπουλγίτης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα της παρούσας εργασίας προέρχεται από κοιτάσμα του ελληνικού χώρου που βρίσκεται στη λεκάνη Βεντζίων νοτιοανατολικά των Γρεβενών και αξιοποιείται από την εταιρεία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Ε. . Το εν λόγω κοιτάσμα δείχνεται να έχει προέλθει από την εξαλλοίωση υπερβασικών πετρωμάτων η οποία αρχικά οδήγησε στη δημιουργία υλικών πλούσιων σε σμεκτίτη και στη συνέχεια η δράση διαγενετικών παραγόντων και πλούσιων σε Si διαλυμάτων έδωσε τον ατταπουλγίτη (Kastritis et al. 2003). Ο ατταπουλγίτης της ΓΕΩΕΛΛΑΣ είναι πέτρωμα- επομένως ετερογενές στερεό μίγμα- με ορυκτολογική σύσταση που περιλαμβάνει τα ορυκτά παλυγορσκήτη, σαπωνίτη, χαλαζία, σερπεντίνη, δολομίτη, ανορθίτη, ενώ άλλα ορυκτά που μπορεί να συμπεριλαμβάνει σε μικρότερες ποσότητες είναι ο ασβεστίτης και ο πυρόξενος (Zotiadis, Argyraki,2013). Σύμφωνα με στοιχεία της εταιρείας το πορώδες του ατταπουλγίτη που εξορύσσει αντιστοιχεί σε 0,6-0,7ml/g και η ειδική του επιφάνεια κυμαίνεται από 250 ως πάνω από 300m<sup>2</sup>/g, χαρακτηριστικά που συντελούν στην προσροφητική του ικανότητα.

**Εικόνα 5** Δείγμα του ατταπουλγίτη της εταιρείας ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Ε. που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα



## Τα βαρέα μέταλλα ψευδάργυρος και νικέλιο

### Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος (Zn) είναι μεταλλικό χημικό στοιχείο, με ατομικό αριθμό 30, ατομικό βάρος 65,37gr/mol, ειδικό βάρος 7,14gr/cm<sup>3</sup> και συμβολίζεται ως «Zn». Ως μέταλλο έχει αργυρόλευκο χρώμα, είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και αναλόγως την καθαρότητά του στις συνήθεις θερμοκρασίες, είναι ελατός και όλκιμος (καθαρότητας 99.99%) ή εύθραυστος (καθαρότητα 99,80%).

Η κύρια πηγή προέλευσης του ψευδαργύρου στη φύση (εδάφη, νερά) είναι τα πετρώματα του φλοιού της γης, στα οποία η συγκέντρωση διαφέρει αναλόγως τη χημική τους σύσταση. Στον Πίνακα 2, παραθέτονται οι κυρίαρχοι τύποι πετρωμάτων που συνθέτουν τον φλοιό της Γης και η μέση περιεκτικότητά τους σε ψευδάργυρο.

Ο ψευδάργυρος απαντά ως φυσικό συστατικό των εδαφών των οποίων η συνολική περιεκτικότητα στο μέταλλο αυτό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη γεωχημική σύσταση του μητρικού πετρώματος από την αποσάθρωση του οποίου προέρχεται. Ως παράδειγμα και σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 3, ένα έδαφος που έχει σχηματιστεί *in situ* από την αποσάθρωση ενός βασικού πετρώματος (π.χ. βασάλτης) αναμένεται να παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση ψευδαργύρου από όση θα παρουσιάσει ένα έδαφος αναπτυγμένο πάνω σε ασβεστόλιθους.

Πέραν των συνήθων τύπων πετρωμάτων του γήινου φλοιού που περιέχουν ψευδάργυρο, σημαντικές ποσότητες του μετάλλου υπάρχουν σε κοιτάσματα ορυκτών που είναι πλούσια σε αυτό, όπως ο σφαλερίτης (ZnS). Γενικά οι περιοχές στις οποίες απαντώνται εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα ψευδαργυρούχων ορυκτών, μπορούν μόνο εν μέρει να επηρεάσουν την περιεκτικότητα ενός εδάφους, κι αυτό από τη διάθεση υποπροϊόντων και αποβλήτων από την εγκατάσταση εκμετάλλευσης του μεταλλεύματος στην ευρύτερη περιοχή.



**Πίνακας 2** Μέση περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο και νικέλιο των κύριων τύπων πετρωμάτων που συνθέτουν φλοιό της γης (Wedepohl 1961, Kabata-Pendias, 2001)

Τύπος πετρώματος	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
Υπερμαφικά (Δουνίτης, Περιδοτίτης, Σερπεντινίτης)	58	1400-2000
Βασάλτης, Γάββρος	100	130-160
Διορίτης, Συηνίτης	70	5-55
Γρανίτης	48	5-15
Ασβεστόλιθος	20	7-20
Ψαμμίτης	30	5-20
Πηλόλιθοι, Αργιλικοί σχιστόλιθοι	120	50-70

**Πίνακας 3** Τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων σε διάφορους τύπους εδαφών (Πηγή: Kabata, Pendias 2001)

Element	Podzols (sandy soils)		Cambisols (silty and loamy soils)		Rendzinas		Kastanozems and Chernozems		Histosols (organic soils)	
	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
As	<0.1-30	4.4	1.3-27	8.4	—	—	1.9-23	8.5	<0.1-66.5	9.3
B	1-134	22	<1-128	40	1-210	40	11-92	45	4-100	25
Ba	20-1500	330	19-1500	520	150-1500	520	100-1000	520	10-700	175
Cd	0.01-2.7	0.37	0.08-1.61	0.45	0.38-0.84	0.62	0.18-0.71	0.44	0.19-2.2	0.78
Co	0.1-65	5.5	3-58	10	1-70	12	0.5-50	7.5	0.2-49	4.5
Cr	1.4-530	47	4-1100	51	5-500	83	11-195	77	1-100	12
Cu	1-70	13	4-100	23	6.8-70	23	6.5-140	24	1-113	16
F	<10-1100	130	<10-800	385	<10-840	360	10-1194	550	10-335	220
Hg	0.008-0.7	0.05	0.01-1.1	0.1	0.01-0.5	0.05	0.02-0.53	0.1	0.04-1.11	0.26
I	<0.1-10	2.3	0.3-8.3	1.7	0.3-9.5	3.4	0.3-10.8	2.4	1-10	4
Li	<5-72	22	1.4-130	46	6-105	56	9-175	53	0.01-3.2	1.3
Mn	7-2000	270	45-9200	525	50-7750	445	100-3907	480	7-2200	465
Mo	0.17-3.7	1.3	0.1-7.2	2.8	0.3-7.35	1.5	0.4-6.9	2	0.3-3.2	1.5
Ni	1-110	13	3-110	26	2-450	34	6-61	25	0.2-119	12
Pb	2.3-70	22	1.5-70	28	10-50	26	8-70	23	1.5-176	44
Sc	0.8-30	5	2.4-20	8	<5-15	8	<5-20	10	—	—
Se	0.005-1.32	0.25	0.02-1.9	0.34	0.1-1.4	0.38	0.1-1.2	0.33	0.1-1.5	0.37
Sr	5-1000	87	15-1000	210	15-1000	195	70-500	145	5-300	100
Ti	200-17,000	26,000	500-24,000	3300	400-10,000	4800	700-7000	3500	80-6700	2300
V	10-260	67	15-330	76	10-500	115	25-150	78	6.3-150	18
Zn	3.5-220	45	9-362	60	10-570	100	20-770	65	5-250	50

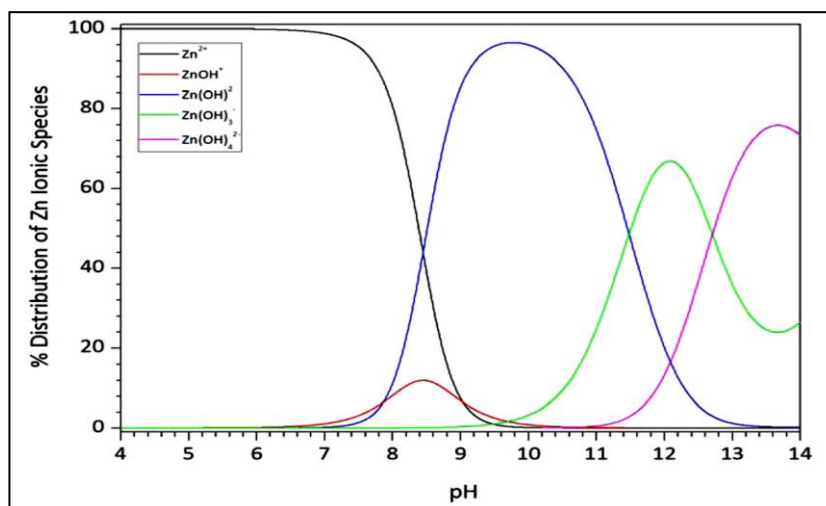
Η συγκέντρωση ψευδαργύρου στα εδάφη ανά τον κόσμο κυμαίνεται στα 3-780ppm με παραδείγματα να παραθέτονται στον Πίνακα 3 για διάφορους τύπους εδαφών. Στην ατμόσφαιρα η συγκέντρωση του ψευδαργύρου κυμαίνεται μεταξύ 0,02-0,16μg/m<sup>3</sup>, στα επιφανειακά νερά και υπόγεια νερά μεταξύ 0,002-1,2mg/L (ASTDR 2005). Οι τιμές αυτές μπορεί να διαφέρουν σημαντικά ανά τύπο εδάφους, από αστικές σε αγροτικές περιοχές, σε περιοχές μεταλλευτικής δραστηριότητας ή σε περιοχές που δέχονται εκπομπές αερίων, ή υγρών αποβλήτων βιομηχανιών επεξεργασίας ενώσεων ψευδαργύρου. Στο πόσιμο νερό η τιμή συγκέντρωσης του ψευδαργύρου κυμαίνεται μεταξύ 0,003-2,0mg/L(WHO,2011).

## Ενώσεις του Ψευδαργύρου σε υδατικά διαλύματα

Σε υδατικά διαλύματα ο ψευδάργυρος παρουσιάζεται κυρίως ως δισθενές ιόν  $Zn^{2+}$ , ενώ άλλες μορφές του είναι οι  $ZnOH^+$ ,  $Zn(OH)^+$ ,  $Zn(OH)_2$ . Στο διάγραμμα της Εικόνας 6 (Bourliva,2013) φαίνεται πώς η ιοντική μορφή του ψευδαργύρου σε ένα υδατικό διάλυμα είναι εξαρτώμενη από το pH. Η κυρίαρχη ιοντική μορφή σε υδατικό διάλυμα είναι το δισθενές κατιόν, ως τιμή  $pH = 7,4$ , πέραν της οποίας φαίνεται να ξεκινά ο σχηματισμός ιόντων  $ZnOH^+$  αλλά και η καθίζηση ως  $Zn(OH)_2$  (Lindsay,1979).

Σε χημικές ενώσεις ο ψευδάργυρος συμμετέχει σχεδόν αποκλειστικά με τον αριθμό οξείδωσης +2, σχηματίζει οργανομεταλλικές ενώσεις αλλά και ενώσεις με το οξυγόνο (Οξείδια του ψευδαργύρου  $ZnO$ -αδιάλυτα στο νερό), με θειικές ρίζες (Θειικός ψευδάργυρος  $ZnSO_4$ -διαλυτός στο νερό), με θειούχα (θειούχος ψευδάργυρος  $ZnS$ -αδιάλυτος στο νερό), με φωσφορούχα (Φωσφορούχος ψευδάργυρος  $Zn_3P_2$ -διαλυτός στο νερό), με χλωριούχα (Χλωριούχος ψευδάργυρος  $ZnCl_2$  -διαλυτός στο νερό) και με χρωμικές ρίζες (Χρωμικός ψευδάργυρος  $5ZnO \cdot CrO_3$ -διαλυτός στο νερό).

**Εικόνα 6** Ιοντικές μορφές του ψευδαργύρου σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει του pH ( Bourliva, 2013)



## Πηγές εκπομπής Zn στο περιβάλλον

Τα εδάφη δέχονται εισροές ψευδαργύρου και άλλων μεταλλικών στοιχείων μέσω της ατμόσφαιρας, από τη μεταφορά σε αυτά σωματιδίων εδαφών και πετρωμάτων που τον περιέχουν, αλλά κυρίως δέχονται μεγάλες ποσότητες από εκπομπές αερίων από εργοστάσια καύσης λιγνίτη, πετρελαίου, απορριμάτων και από βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες. Αυτές οι πηγές εκπομπής σωματιδίων που περιέχουν ψευδάργυρο, επηρεάζουν κατά κύριο λόγο τις γειτονικές σε αυτές περιοχές, αν και μπορεί να συμβεί μεγάλης κλίμακας μεταφορά των εν λόγω σωματιδίων για πολλά χιλιόμετρα μέσω του ανέμου.

Η ιλύς από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων θεωρείται σημαντική πηγή παροχής ιχνοστοιχείων στο έδαφος, όπου αυτή διατίθεται. Η περιεκτικότητά της σε ψευδάργυρο και σε άλλα στοιχεία μπορεί να διαφέρει από το ένα εργοστάσιο επεξεργασίας λυμάτων στο άλλο, αναλόγως την πηγή προέλευσης των αποβλήτων που επεξεργάζεται.

Ακόμη ορισμένες βιομηχανίες εναποθέτουν τα απόβλητά τους στο έδαφος σαν χρήσιμα εδαφοβελτιωτικά και άλλοτε χρησιμοποιούν το έδαφος σαν αποδέκτη των αποβλήτων τους ανεξαρτήτως ωφελιμότητας τους οικοσυστήματος. Αυτά τα υλικά μπορεί να είναι, απόβλητα από μονάδες επεξεργασίας τροφίμων, από σφαγεία, από βιομηχανίες χαρτιού και μονάδες μεταλλευτικής δραστηριότητας. Η συμβολή τους στην εισροή ψευδαργύρου στο έδαφος θεωρείται σημαντική στις μεμονωμένες περιοχές όπου παρουσιάζεται η βιομηχανική δραστηριότητα.

Άλλος τρόπος εισροής ψευδαργύρου στο περιβάλλον είναι η χρήση αγροχημικών (π.χ. ζιζανιοκτόνα) και η διάθεση κοπριάς των ζώων ως λίπασμα, σε περιοχές γεωργοκτηνοτροφικής δραστηριότητας. Ο ψευδάργυρος της κοπριάς προέρχεται από την τροφή των ζώων (π.χ. χόρτα, άχυρο, δημητριακά) ή από επιπλέον συμπληρώματα διατροφής που δίνονται στα ζώα για τη βέλτιστη ανάπτυξή τους.

## Ψευδάργυρος και ανθρώπινη υγεία

Ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τους ανθρώπους και τα ζώα και δε θεωρείται τοξικός για την υγεία τους. Παρά ταύτα η έκθεση σε αυτόν μπορεί να αποβεί επιβλαβής αναλόγως πάντα την ποσότητα της ουσίας στην οποία εκτέθηκε κανείς, τη διάρκεια έκθεσης, τον τρόπο με τον οποίο ήρθε σε επαφή (μέσω του στόματος, της αναπνευστικής οδού, του δέρματος) και άλλους βιολογικούς παράγοντες (φύλλο, ηλικία, τρόπος ζωής, τρέχουσα κατάσταση υγείας κ.ά.).

Η κατανάλωση νερού ή φαγητού που περιλαμβάνει μεγαλύτερη της ωφέλιμης για την υγεία συγκέντρωση ψευδαργύρου, μπορεί να προκαλέσει βραχείας διάρκειας διαταραχές στο γαστρεντερικό σύστημα (ναυτία, διάρροια, εμετός, στομαχικές κράμπες). Στην περίπτωση που η κατανάλωση είναι μακράς διάρκειας, σοβαρότερα προβλήματα υγείας μπορούν να ενσκήψουν όπως η αναιμία.

Παράλληλα, επιβλαβής μπορεί να χαρακτηριστεί και η κατανάλωση μικρότερης από της ωφέλιμης ποσότητα ψευδαργύρου. Διαταραχές όπως η απώλεια όρεξης για λήψη τροφής, εξασθένηση της αίσθησης της οσμής και της γεύσης, εξασθένηση του ανοσοποιητικού συστήματος, βραδεία επούλωση πληγών, αλλά και ανωμαλίες στην ανάπτυξη εμβρύων κατά την κυοφορία, σχετίζονται με τη μειωμένη λήψη του μετάλλου.

## Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο είναι μεταλλικό χημικό στοιχείο, έχει ατομικό αριθμό 28, ατομικό βάρος 58,71gr/mol, ειδικό βάρος 8,9gr/cm<sup>3</sup> και συμβολίζεται ως «Ni». Ως μέταλλο έχει αργυρόλευκο χρώμα και έντονη μεταλλική λάμψη, είναι συνεκτικό και αρκετά σκληρό (συγκριτικά με τα υπόλοιπα κοινά μέταλλα), ελατό και όλκιμο και χαρακτηρίζεται από υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα.

Η κύρια πηγή προέλευσης του νικελίου στη φύση είναι τα πετρώματα, με τις συγκέντρωσή του σε αυτά να διαφέρει αναλόγως τη χημική τους σύσταση Πίνακας 2. Κατ' επέκταση, η συγκέντρωση σε νικέλιο ενός εδάφους εξαρτάται από το αρχικό μητρικό πέτρωμα από το οποίο αυτό προέρχεται. Πέραν των συνήθων τύπων πετρωμάτων του γήινου φλοιού που περιέχουν νικέλιο, σημαντικές ποσότητες του μετάλλου υπάρχουν σε κοιτάσματα ορυκτών που είναι πλούσια σε αυτό, όπως ο πεντλανδίτης ((Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>). Γενικά οι περιοχές στις οποίες απαντώνται εκμεταλλεύόμενα κοιτάσματα νικελιούχων ορυκτών, μπορούν μόνο εν μέρει να επηρεάσουν την περιεκτικότητα ενός εδάφους, κι αυτό από τη διάθεση υποπροϊόντων και αποβλήτων από την εγκατάσταση εκμετάλλευσης του μεταλλεύματος στην ευρύτερη περιοχή.

Η συγκέντρωση νικελίου στα εδάφη ανά τον κόσμο κυμαίνεται στα 0,2-450ppm (Kabata,Pendias,2001) με παραδείγματα να παραθέτονται στον Πίνακα 4 για διάφορους τύπους εδαφών. Στην ατμόσφαιρα η μέση συγκέντρωση του νικελίου έχει εκτιμηθεί στα 2,2, ng/m<sup>3</sup>, στα επιφανειακά νερά και υπόγεια νερά μεταξύ 0,5-6mg/L. Οι τιμές αυτές μπορεί να διαφέρουν σημαντικά σε περιοχές μεταλλευτικής δραστηριότητας ή σε περιοχές που δέχονται εκπομπές αερίων ή υγρα απόβλητα από βιομηχανίες επεξεργασίας νικελίου.

**Πίνακας 4** Περιπτώσεις εμπλουτισμού εδαφών σε νικέλιο (Πηγή: Kabata,Pendias,2001)

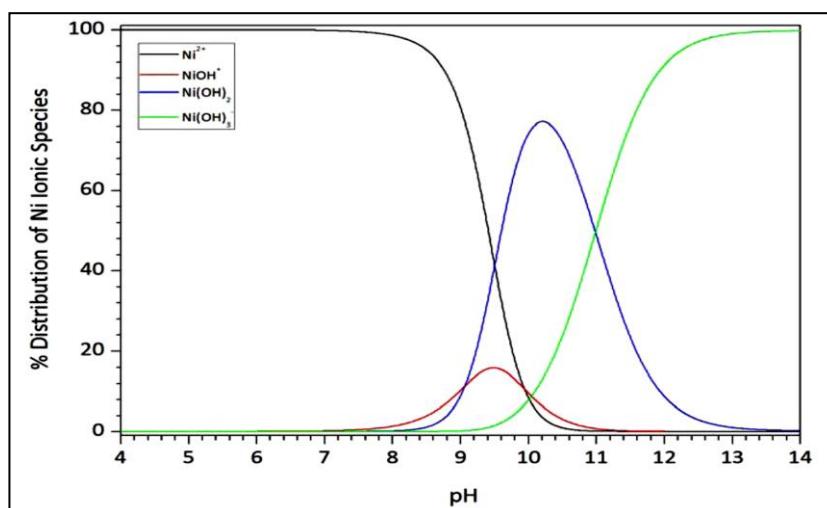
Πηγή προέλευσης νικελίου	Εύρος τιμών συγκέντρωσης νικελίου (ppm)	Χώρα
Σερπεντινιτικό (υπερμαφικό) μητρικό πέτρωμα	770 1700-5000 3563-7375	Αυστραλία Νέα Ζηλανδία Ροδεσία
Απόβλητα ορυχείων Βιομηχανία επεξεργασίας μετάλλων	2-1150 206-26000 304-9288 500-600	Μεγάλη Βρετανία Καναδάς Ρωσία Μεγάλη Βρετανία
Αγροτικές περιοχές που δέχονται ιλύ βιολογικού καθαρισμού	23-846 31-101	Μεγάλη Βρετανία Ολλανδία

## Ενώσεις του Νικελίου σε υδατικά διαλύματα

Σε υδατικά διαλύματα το νικέλιο παρουσιάζεται κυρίως ως δισθενές ιόν  $\text{Ni}^{2+}$ , ενώ άλλες μορφές του είναι οι  $\text{NiOH}^+$  και  $\text{Ni(OH)}_2$ . Στο διάγραμμα της εικόνας (Bourliva, 2013) φαίνεται το πώς η ιοντική μορφή του νικελίου σε ένα υδατικό διάλυμα είναι εξαρτώμενη από το pH. Κυρίαρχη ιοντική μορφή σε υδατικό διάλυμα είναι το δισθενές κατιόν, ως τιμή  $\text{pH} = 7,7$  πέραν της οποίας φαίνεται να ξεκινά ο σχηματισμός των ιόντων  $\text{NiOH}^+$  και η καθίζηση ως στερεό  $\text{Ni(OH)}_2$  (Harter, 1983).

Σε χημικές ενώσεις συμμετέχει κυρίως με τη δισθενή του μορφή και συνδέεται με το οξυγόνο (Οξειδία του νικελίου  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ -αδιάλυτα στο νερό), με υδροξείδια (Υδροξείδιο του νικελίου  $\text{Ni(OH)}_2$ -ελάχιστα διαλυτό στο νερό), με χλωριούχα (Χλωριούχο νικέλιο  $\text{NiCl}_2$ -διαλυτό στο νερό), με θειικές ρίζες (Θειικό νικέλιο  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  διαλυτό στο νερό), με θειούχα (Θειούχο νικέλιο  $\text{NiS}$ -αδιάλυτο στο νερό), με ανθρακικές ρίζες (Ανθρακικό νικέλιο  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -αδιάλυτο στο νερό) και με νιτρικές ρίζες (Νιτρικό νικέλιο  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ευδιάλυτο στο νερό).

**Εικόνα 7** Ιοντικές μορφές του νικελίου σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει του pH (Bourliva, 2013)



## **Πηγές εκπομπής του νικελίου στο περιβάλλον**

Το νικέλιο απελευθερώνεται στο περιβάλλον πέρα από τη διάβρωση των πετρωμάτων που το περιέχουν και από ανθρώπινες δραστηριότητες. Συνήθως οι βιομηχανίες στις οποίες χρησιμοποιείται- βιομηχανίες επιμετάλλωσης υλικών, κατασκευής μπαταριών, χρωματισμού κεραμικών, παρασκευής κραμάτων, μεταλλικών αντικειμένων υψηλής ανθεκτικότητας και εξαρτημάτων ηλεκτρονικών συσκευών - αποτελούν και πηγή εκπομπής του στο περιβάλλον. Απελευθέρωση νικελίου στην ατμόσφαιρα γίνεται από εργοστάσια καύσης λιγνίτη ή πετρελαίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά και από εργοστάσια καύσης σκουπιδιών. Εισροή νικελίου στο έδαφος γίνεται και σε περιοχές όπου χρησιμοποιείται ιλύς προερχόμενη από εγκαταστάσεις λυμάτων ως εδαφοβελτιωτικό και πηγή θρεπτικών συστατικών.

## **Νικέλιο και ανθρώπινη υγεία**

Η έκθεση του ανθρώπου στο νικέλιο μπορεί να αποβεί επιβλαβής, αναλόγως την ποσότητα της ουσίας στην οποία εκτέθηκε, τη διάρκεια έκθεσης, τον τρόπο με τον οποίο ήρθε σε επαφή (μέσω του στόματος, της αναπνευστικής οδού, του δέρματος) και διάφορους βιολογικούς παράγοντες (φύλλο, ηλικία, τρόπος ζωής, τρέχουσα κατάσταση υγείας κ.ά.). Η πιο συχνή αντίδραση του ανθρώπινου σώματος στην έκθεσή του στο νικέλιο συμβαίνει όταν έρχεται σε επαφή με αντικείμενα που το περιέχουν (κοσμήματα, νομίσματα) και είναι η εκδήλωση δερματικών εξανθημάτων.

Άλλα σοβαρότερα προβλήματα υγείας μπορούν να προκληθούν, όπως η χρόνια βρογχίτιδα, η μειωμένη λειτουργία των πνευμόνων, ο καρκίνος των πνευμόνων και της ρινικής κοιλότητας κυρίως σε ανθρώπους που εργάζονται σε εργοστάσια επεξεργασίας νικελίου και που εισπνέουν σκόνη ή καπνό που περιέχει συγκεκριμένες ενώσεις του νικελίου ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ).

## Προσρόφηση

### Γενικά

Οι διεργασίες που αφορούν τη μεταφορά μίας ή περισσότερων ουσιών μεταξύ μίας υγρής και μίας στερεής φάσης (ή μεταξύ στερεάς και αέριας φάσης, ή μεταξύ υγρής και αέριας, ή μεταξύ μη αναμίξιμων υγρών) περιγράφονται με τον γενικό όρο ρόφηση (sorption). Ο όρος «ρόφηση» χρησιμοποιείται στην περίπτωση της συγκράτησης ουσιών από ένα άλλο σώμα, όταν δεν είναι δυνατόν ή δεν είναι απαραίτητο να διευκρινιστεί ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο αυτό συμβαίνει. Οι διεργασίες ρόφησης με τις οποίες μπορεί να γίνει μεταφορά ύλης μεταξύ μιας στερεής και μίας υγρής φάσης είναι η απορρόφηση (absorption), η προσρόφηση (adsorption) και η ιοντοανταλλαγή (ion exchange). Παρά τον διαχωρισμό των διεργασιών ρόφησης σε επιμέρους όρους, στη συγγραφή της εργασίας χρησιμοποιήθηκε αυθαίρετα ο όρος «προσρόφηση» για την περιγραφή του φαινομένου της απομάκρυνσης των μετάλλων από το υδατικό διάλυμα με μεταφορά του στην επιφάνεια του ορυκτού, αγνοώντας την έκταση που οι προαναφερόμενες τρεις διεργασίες μπορεί να έχουν λάβει χώρα κατά τη διάρκεια του πειράματος. Παρά ταύτα στη συνέχεια γίνεται διαχωρισμός και ερμηνεία των ανωτέρω όρων.

Ως Απορρόφηση (Absorption) αναφέρεται κάθε διεργασία κατά την οποία μία ουσία διεισδύει στο εσωτερικό μία άλλης στερεής ή υγρής ουσίας.

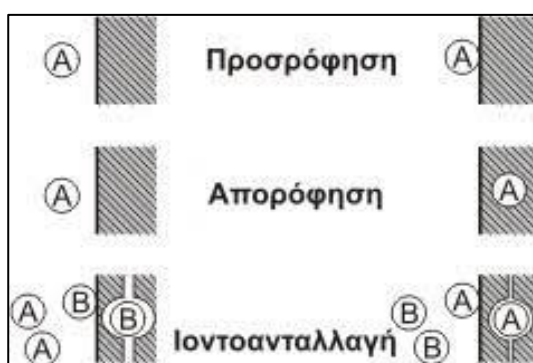
Ως Προσρόφηση (Adsorption) αναφέρεται το φαινόμενο κατά το οποίο συμβαίνει συγκράτηση ατόμων, μορίων ή ιόντων στην επιφάνεια είτε υγρών είτε στερεών σωμάτων.

Η προσρόφηση είναι επιφανειακό φαινόμενο που παρατηρείται στη διαχωριστική επιφάνεια δύο διαφορετικών μέσων, όπως στην περίπτωση ενός στερεού σώματος που έρχεται σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα. Ανάλογα φαινόμενα είναι δυνατόν να λάβουν χώρα και στη διαχωριστική επιφάνεια δύο μη αναμίξιμων υγρών ή ενός υγρού και ενός αερίου, ή όταν ένα στερεό περιβάλλεται από ένα αέριο. Η προσρόφηση συνοδεύεται από ταυτόχρονη μείωση της ενθαλπίας του συστήματος και απελευθέρωση ορισμένου ποσού θερμότητας. Διακρίνεται σε φυσική και σε χημική. Κατά τη φυσική προσρόφηση τα προσροφημένα είδη συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου με ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις, ενώ κατά τη χημική προσρόφηση συμβαίνει χημική αντίδραση μεταξύ προσροφητικού μέσου και προσροφούμενης ουσίας, η οποία όμως περιορίζεται σε επιφανειακές δράσεις και δεν επεκτείνεται σε όλη τη μάζα των αντιδρώντων όπως συμβαίνει σε μία χημική αντίδραση.



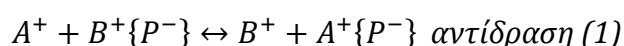
Ως Ιοντοανταλλαγή (Ion-exchange) αναφέρεται το χημικό φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα υλικά ανόργανης ή οργανικής σύστασης και αδιάλυτα στο νερό που φέρουν θετικά ή αρνητικά ιόντα στην επιφάνειά τους, αντιδρούν χημικά με ηλεκτρολυτικά διαλύματα απομακρύνοντας από αυτά εκλεκτικά ορισμένα ιόντα και αντικαθιστώντας τα με άλλα. Κάθε ποσότητα ύλης που απομακρύνεται από το διάλυμα αντικαθίσταται από ισοδύναμη ποσότητα ύλης που προέρχεται από τη στερεή φάση. Τα υλικά που είναι ικανά για ιοντοανταλλαγή ονομάζονται ιοντοανταλλάκτες (ion-exchangers) και βρίσκουν τεράστια πρακτική εφαρμογή για τη δέσμευση ή το διαχωρισμό ιόντων από διαλύματα, συμβάλλοντας στην πραγμάτωση χημικών διαχωρισμών. Στην ιοντοανταλλαγή δε συμβαίνει απλή κατάληψη μίας επιφανειακής θέσης διαθέσιμου φορτίου στην επιφάνεια του στερεού (όπως συμβαίνει στην προσρόφηση), αλλά ταυτόχρονη ανταλλαγή ύλης από το διάλυμα στο στερεό και αντίστροφα (Εικόνα 8).

**Εικόνα 8** Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση των διεργασιών μεταφοράς ύλης Προσρόφηση, Απορόφηση, Ιοντοανταλλαγή (Πηγή: Appelo, Postma, 2005)



Προϋπόθεση για να συμβεί ιοντοανταλλαγή είναι η ύπαρξη αμετακίνητων ιόντων στη δομή ενός αδιάλυτου στερεού σώματος και διείσδυση ενός διαλύματος σε αυτό. Επίσης, τα κινητά ιόντα του διαλύματος θα πρέπει να έχουν αντίθετο φορτίο από αυτό των αμετακίνητων ιόντων του ιοντοανταλλάκτη. Ο Ατταπουλγίτης που διαθέτει αμετακίνητα αρνητικά φορτία μπορεί να ανταλλάσσει θετικά ιόντα με το διάλυμα.

Η διαδικασία ιοντοανταλλαγής έχει αμφίδρομο χαρακτήρα και μπορεί να περιγραφεί με την ακόλουθη χημική εξίσωση



Όπου με  $\{P^-\}$  συμβολίζεται ένα αμετακίνητο ιόν πάνω στην επιφάνεια ενός ορυκτού, έστω του ατταπουλγίτη, ενώ  $A^+$   $B^+$  είναι μονοσθενή κατιόντα του διαλύματος.

Πέρα από το αμφίδρομο της αντίδρασης, άλλες αρχές που διέπουν της αντιδράσεις ανταλλαγής κατιόντων είναι (Brady,1990):

*Η στοιχειομετρία της αντίδρασης, δηλαδή η ανταλλαγή κατιόντων, είναι χημικά ισοδύναμη και γίνεται στη βάση φορτίο αντί φορτίου, επομένως στην αντίδραση (1) ένα μονοσθενές κατιόν του διαλύματος θα αντικαταστήσει ένα κατιόν ίσου φορτίου της επιφάνειας του ορυκτού.*

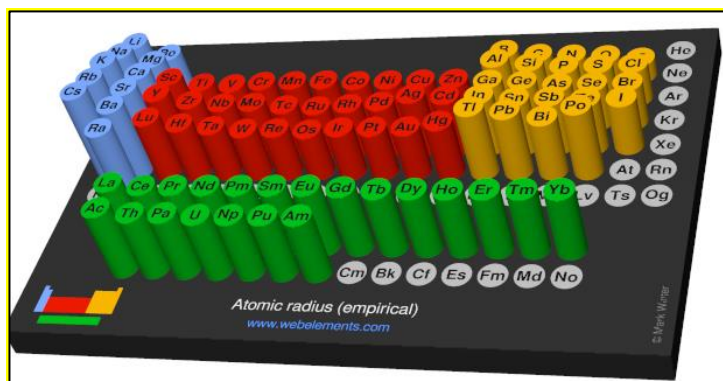
*Ο νόμος των σταθερών αναλογιών, ο οποίος υπαγορεύει πως στο σημείο χημικής ισορροπίας η αναλογία ιόντων  $A^+$  και  $B^+$  στην επιφάνεια του ορυκτού θα είναι ίδια με την αναλογία ιόντων  $A^+$  και  $B^+$  στο υδατικό διάλυμα με το οποίο έρχεται σε επαφή. Έτσι για να αντικατασταθεί πλήρως ένα στοιχείο από ένα άλλο με ανταλλαγή κατιόντων, θα πρέπει να προστεθεί μία μεγάλη περίσσεια του τελευταίου.*

*Ο νόμος της δράσης των μαζών, κατά τον οποίο μία αντίδραση ανταλλαγής είναι πιο πιθανό να προχωρήσει προς τα δεξιά εάν τα ιόντα που απελευθερώνονται εμποδιστούν να αντιδράσουν προς την αντίθετη κατεύθυνση ή απομακρυνθούν. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί εάν το κατιόν που απελευθερώνεται στη δεξιά πλευρά της αντίδρασης κατακρημνιστεί ή εξαερωθεί ή συνδεθεί ισχυρά με ένα ανιόν του διαλύματος.*

*Η εκλεκτικότητα κατιόντων, καθώς ορισμένα κατιόντα συγκρατούνται ισχυρότερα από άλλα και επομένως είναι λιγότερο πιθανό αν αντικατασταθούν στην επιφάνεια π.χ. ενός αργιλικού ορυκτού. Γενικά όσο υψηλότερο το φορτίο και όσο μικρότερη η ιοντική ακτίνα του εφυδατωμένου κατιόντος, τόσο πιο ισχυρά μπορεί αυτό να προσροφηθεί στην επιφάνεια του αργιλικού ορυκτού. Επειδή προσρόφηση λόγω ανταλλαγής στηρίζεται στη δημιουργία ενός συμπλόκου εξωτερικής στοιβάδας, η ιοντική ακτίνα του εφυδατωμένου ιόντος είναι που επηρεάζει την ισχύ της προσρόφησης.*

Από τα στοιχεία του Πίνακα 5 για τα μέταλλα του πειράματος Zn και Ni, φαίνεται να πως η ιοντική ακτίνα  $Ni^{2+}$  > ιοντική ακτίνα  $Zn^{2+}$ , αλλά ισχύει το αντίθετο για την ακτίνα των εφυδατωμένων ιόντων.

**Εικόνα 9** Το μέγεθος της ιοντικής ακτίνας των στοιχείων του περιοδικού πίνακα αποδίδεται από το ύψος της τρισδιάστατης στήλης που τους αντιστοιχεί. Η εκτίμηση είναι εμπειρική από J.C.Slater,1966. Πηγή: [https://www.webelements.com/periodicity/atom\\_radius\\_emp/](https://www.webelements.com/periodicity/atom_radius_emp/)



**Πίνακας 5** Σύγκριση του μεγέθους της ατομικής, ιοντικής ακτίνας και εφυδατωμένης ιοντικής ακτίνας των στοιχείων Zn,Ni.Πηγή στοιχείων: <https://www.webelements.com>

	Zn	Ni
Ατομική ακτίνα (εμπειρική εκτίμηση) <sup>1</sup> (pm)	135	135
Ατομική ακτίνα (υπολογισμένη) <sup>2</sup> (pm)	142	149
Ιοντική ακτίνα <sup>3</sup> (pm)	122	124
	Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>
Ακτίνα εφυδατωμένου ιόντος <sup>6</sup> (Å)	0.74	0.715
1. J.C. Slater, <i>J. Chem. Phys.</i> 1964, 39, 3199. 2. E. Clementi, D.L.Raimondi, and W.P. Reinhardt, <i>J. Chem. Phys.</i> 1963, 38, 2686. 3. Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán and Santiago Alvarez, in "Covalent radii revisited", <i>Dalton Trans.</i> , 2008, 4. Pyykkö, P., & Atsumi, M. (2009).Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1-118. <i>Chemistry - A European Journal</i> , 15(1), 186–197 5. P. Pyykkö and M. Atsumi, <i>Molecular Double-Bond Covalent Radii for Elements E112</i> , <i>Chem. Eur. J.</i> , 2009, 15, 12770-12779 6. Persson, I. (2010). Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? <i>Pure and Applied Chemistry</i> , vol.82,no 10, p. 1901–1917		

Η ιδιότητα των υλικών που μπορούν να ανταλλάσσουν κατιόντα σε επαφή με ένα διάλυμα μπορεί να προσδιορισθεί και να αποδοθεί ποσοτικά. Ο όρος «Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων» (ΙΑΚ ή στην αγγλική CEC (Cation Exchange Capacity)) περιγράφει ποσοτικά την ανωτέρω ιδιότητα και εκφράζει το συνολικό άθροισμα των ανταλλάξιμων κατιόντων που μπορεί να προσροφήσει ένα υλικό. Πιο συγκεκριμένα η ΙΑΚ ορίζεται ως ο αριθμός των

γραμμομορίων (moles) θετικού φορτίου ανά μονάδα μάζας (moles /gr) (εκφράζεται και ως χιλιοστοϊσοδύναμα (meq) ανά 100 gr μάζας (meq/100gr)).

Η μοριακή δομή των αργλικών ορυκτών, όπως ο ατταπουλγίτης, περιλαμβάνει αρνητικά φορτισμένες ιοντικές μονάδες. Αυτές μπορούν να είναι τα άκρα των αλυσίδων πυριτίου-οξυγόνου και συγκεκριμένα, ή άτομα οξυγόνου τα οποία φέρουν ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο στην περιφερειακή ηλεκτρονική δομή τους επειδή συνδέονται μόνο με ένα και όχι όπως συνήθως με δύο άλλα άτομα, ή άτομα αργιλίου που συνδέονται με τέσσερα και όχι με τρία όπως συνήθως άτομα οξυγόνου. Τα αρνητικά ιόντα είναι αμετακίνητα, αποτελώντας τμήμα του κρυσταλλικού πλέγματος των αργλικών ορυκτών. Όταν τα αργλικά ορυκτά έρχονται σε επαφή με υδατικό διάλυμα που περιέχει θετικά ιόντα τα τελευταία λόγω του μικρού μεγέθους τους μπορούν να εναλλάσσονται με άλλα θετικά ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος των ορυκτών. Τα μικρά θετικά ιόντα έχουν δηλαδή τη δυνατότητα να μετακινούνται μέσα κι έξω από το κρυσταλλικό πλέγμα του ορυκτού ιοντοανταλλάκτη, το οποίο χαρακτηρίζεται από ανοικτή δομή.

## Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης

Στην περίπτωση που ένα στερεό υλικό ικανό να προσροφά μία ουσία από ένα διάλυμα στο οποίο αυτή βρίσκεται υπό διάλυση, όταν το στερεό έρθει σε επαφή με το διάλυμα η ουσία θα απομακρυνθεί από αυτό και θα συγκεντρωθεί στην επιφάνεια του στερεού. Αυτή η διαδικασία θα συνεχιστεί έως ότου η ποσότητα της ουσίας που βρίσκεται στο διάλυμα βρεθεί σε δυναμική ισορροπία με την ποσότητα της ουσίας που θα έχει πλέον προσροφηθεί στην επιφάνεια του στερεού υλικού. Στην κατάσταση ισορροπίας δεν θα παρατηρείται αλλαγή της συγκέντρωσης της ουσίας ούτε στην επιφάνεια του στερεού ούτε στο διάλυμα. Αυτή κατανομή της συγκέντρωσης της ουσίας μεταξύ στερεού και διαλύματος στην κατάσταση ισορροπίας περιγράφεται συνήθως από τις ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης.

Η ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης είναι ένα γράφημα στο οποίο προβάλλονται η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό υλικό ( $q_e$  –μονάδα μέτρησης μάζα ανά μάζα, συνήθως mg/g) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της στο διάλυμα ( $C_e$  με μονάδες μάζα/όγκο, συνήθως mg/L), όταν έχει επέλθει ισορροπία στην ανταλλαγή της προσροφούμενης ουσίας μεταξύ στερεού και διαλύματος, σε συγκεκριμένη  $T$ , πίεση και χημεία διαλύματος (pH και ιοντικό δυναμικό). Μία ισόθερμη καμπύλη παρέχει πληροφορίες σχετικές με τη διαδικασία προσρόφησης και με το ποσοστό επικάλυψης της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού από την προσροφούμενη ουσία (Essington, 2004).

Για τη συγκέντρωση των δεδομένων που είναι απαραίτητα για την κατασκευή μία ισόθερμης καμπύλης ακολουθείται η εξής διαδικασία (Essington,2004):

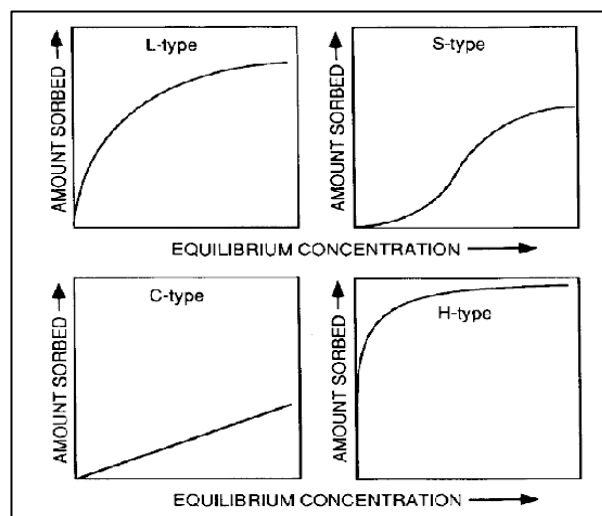
- Ορισμένη ποσότητα στερεού υλικού (υλικό προσρόφησης)  $m_s$ , τοποθετείται σε δοχείο και έρχεται σε επαφή με ορισμένη ποσότητα διαλύματος  $V_1$  συγκεκριμένης αρχικής συγκέντρωσης  $C_0$  της προς μελέτη προσροφούμενης ουσίας π.χ.  $Zn^{2+}$ . Στο διάλυμα τοποθετείται και μία ποσότητα ουσίας που θα βοηθήσει στην προσομοίωση των συνθηκών του περιβάλλοντος το οποίο επιθυμούμε να μιμηθούμε και θα γίνει η προσρόφηση όπως π.χ. στο πείραμα της εργασίας χρησιμοποιήθηκε  $KNO_3$ .
- Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για διαφορετικές τιμές  $C_0$  σε διαφορετικά δοχεία κάθε φορά, με ίδιες τις ποσότητες  $m_s$ ,  $V_1$  και συνθήκες πειράματος.
- Τα δοχεία τοποθετούνται σε μηχανήματα ανατάραξης σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, και αφήνονται για ορισμένο χρονικό διάστημα..
- Στη συνέχεια διαχωρίζεται το διάλυμα από το στερεό με φυγοκέντρωση ή διήθηση, και φιλτράρισμα, και μετράται η συγκέντρωση  $C_e$  της προς μελέτη ουσίας σε αυτό.

- Τέλος, υπολογίζεται η ποσότητα  $q_e$  από την ακόλουθη εξίσωση και κατασκευάζεται το γράφημα  $q_e - C_e$ .

$$q_e = \frac{V_1 \cdot (C_0 - C_e)}{m_s}$$

Τα σημεία προβολής των δεδομένων στο διάγραμμα  $q_e - C_e$ , ενώνονται με μία γραμμή η μορφή της οποίας δίνει πληροφορίες για τη διαδικασία της προσρόφησης. Οι πιο συνήθεις μορφές της γραμμής αυτής παρουσιάζονται στην Εικόνα 10 και αναλόγως ονομάζονται ισόθερμες καμπύλες τύπου-L, τύπου-H, τύπου-S και τύπου-C.

**Εικόνα 10** Οι πιο κοινές μορφές ισόθερμων καμπυλών που παρατηρούνται σε συστήματα προσρόφησης στερεής-υγρής φάσης. (Essington,2004)



Η *ισόθερμη τύπου-L* χαρακτηρίζεται από μείωση της κλίσης της καμπύλης με αυξανόμενη τη συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα. Υποδηλώνει ότι η προτίμηση της ουσίας για την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσής της στο διάλυμα (αφού βαθμιαία οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης πληρούνται). Δηλαδή φανερώνει πως η προσρόφηση της ουσίας από την επιφάνεια π.χ. ενός στερεού είναι ισχυρή και ευνοείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο διάλυμα, και ασθενεί με αυξανόμενη τη συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα.

Η *ισόθερμη τύπου-S* χαρακτηρίζεται αρχικά από μικρή κλίση ενώ η κλίση της αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα και τελικά μειώνεται έως ότου μηδενιστεί (έχουν πληρωθεί οι θέσεις προσρόφησης). Αυτός ο τύπος ισόθερμης καμπύλης υποδεικνύει πως η προτίμηση της ουσίας για το υλικό προσρόφησης είναι μικρότερη από αυτή για το διάλυμα όταν η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα είναι χαμηλή.

Η *ισόθερμη τύπου-H*, αποτελεί ακραία εκδοχή της τύπου-L και συνήθως ερμηνεύεται ως ένδειξη σχηματισμού συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας (inner-sphere complexes).

Η *ισόθερμη τύπου-C*, παρουσιάζει σταθερή κλίση καμπύλης που παραμένει και είναι ανεξάρτητη από την έκταση της επιφάνειας του υλικού προσρόφησης που καλύπτεται.

Η ανάλυση των *ισόθερμων* καμπυλών προσρόφησης οδηγεί στην περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης με μαθηματικά μοντέλα που προκύπτουν από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας σε σχέσεις που έχουν θεωρητική ή εμπειρική βάση. Στη συνέχεια αναφέρονται ορισμένα μοντέλα *ισόθερμης* προσρόφησης που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της ισορροπίας κατά την προσρόφηση ουσιών από υδατικά διαλύματα στην επιφάνεια στερεών υλικών.

## Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir

Για την ανάπτυξη του μοντέλου από τον Langmuir (Langmuir,1916) τέθηκαν οι ακόλουθες υποθέσεις: i) η προσρόφηση γίνεται σε συγκεκριμένες θέσεις ορισμένου αριθμού στην επιφάνεια του υλικού προσρόφησης, οι θέσεις αυτές είναι ίσου φορτίου και αφότου πληρωθούν η διαδικασία προσρόφησης παύει και αποκαθίσταται ισορροπία, ii) η προσρόφηση είναι μονοστρωματική- δηλαδή έχει το πάχος του μορίου/ατόμου/ιόντος που προσροφάται-και επιφανειακή, iii) οι ουσίες που προσροφούνται δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και δεν αλλάζουν θέση στην επιφάνεια του υλικού προσρόφησης, v) η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή και ίση σε όλες τις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου.

Με βάση αυτές τις υποθέσεις αναπτύχθηκε από τον Langmuir η μαθηματική έκφραση του μοντέλου με την ακόλουθη εξίσωση:

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{εξίσωση (1)}$$

Όπου,

$q_e$ =η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται ανά ποσότητα προσροφητικού μέσου, στην κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

$C_e$ =συγκέντρωση ισορροπίας της διαλυμένης ουσίας (mg/L)

$Q_0$ = η μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου ως προς την προσροφούμενη ουσία, δηλαδή η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας που απαιτείται για τη μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας προσρόφησης, ανά μονάδα βάρους του προσροφητικού μέσου (mg/g)

$b$ = σταθερά ισόθερμης Langmuir (L/mg)

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων  $Q_0$ ,  $b$ , η εξίσωση (1) μετατρέπεται στη γραμμικής μορφής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{b \cdot Q_0}$$

Οι παράμετροι  $Q_0$  και  $b$ , υπολογίζονται μέσω του διαγράμματος  $C_e/q_e - C_e$ , από την τιμή της κλίσης της ευθείας των σημείων προβολής, και το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα των τεταγμένων.



Η αδιάστατη σταθερά  $R_L$ , γνωστή και ως παράγοντας διαχωρισμού (separator factor), δίνει πληροφορίες σχετικά με τη διαδικασία της προσρόφησης και υπολογίζεται από τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο:

$$R_L = \frac{1}{1 + (1 + b \cdot C_0)}$$

Η τιμή της  $R_L$  υποδηλώνει για τη διαδικασία της προσρόφησης βάσει της τιμής της, αν  $0 < R_L < 1$  πως ευνοείται, αν  $R_L > 1$  πως δεν ευνοείται, αν  $R_L = 1$  πως είναι σε γραμμική συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση  $C_0$ , και αν  $R_L = 0$  πως είναι μη αντιστρεπτή διαδικασία (Webber, Chakkravorti, 1976).

## Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Freundlich

Το εμπειρικό μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης του Freundlich (Freundlich,1906) εφαρμόζεται για την περιγραφή της ισορροπίας προσρόφησης σε επιφάνειες προσροφητικών μέσων που χαρακτηρίζονται από ετερογένεια (διαφορετικό φορτίο θέσης) και πολυστρωματική κάλυψη (Foo, Hameed 2010).

Η μαθηματική έκφραση του μοντέλου είναι η ακόλουθη:

$$q_e = (K_f \cdot C_e)^{\frac{1}{n}} \text{ εξίσωση (2)}$$

Όπου,

$q_e$ = η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας προς την ποσότητα του μέσου προσρόφησης στην κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

$K_f$ = σταθερά ισόθερμης Freundlich, σχετίζεται με την έκταση της προσρόφησης (mg/g)

$C_e$ = συγκέντρωση ισορροπίας της ουσίας στο διάλυμα (mg/L)

$n$ = σταθερά που σχετίζεται την ένταση της προσρόφησης και την ετερογένεια της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων  $K_f$  και  $n$ , η εξίσωση (2) μετατρέπεται στη γραμμικής μορφής:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \cdot \ln C_e + \ln K_f$$

Οι παράμετροι  $K_f$  και  $n$ , υπολογίζονται μέσω του διαγράμματος  $\ln q_e - \ln C_e$ , από την τιμή της κλίσης της ευθείας των σημείων προβολής και από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα των τεταγμένων. Η σταθερά  $K_f$  αποτελεί προσεγγιστικά δείκτη της ικανότητας προσρόφησης του προσροφητικού μέσου.

Η τιμή του λόγου  $1/n$  αποτελεί μέτρο της ετερογένειας των θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου (Sposito,1980). Όσο ο λόγος  $1/n$  πλησιάζει το 0 θεωρείται πως η ετερογένεια της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου αυξάνεται (Kareem,2016), όταν είναι  $<1$  υποδηλώνει κανονική προσρόφηση όταν  $=1$  υποδηλώνει πως η κατανομή (partition) της ουσίας μεταξύ στερεής και υγρής φάσης είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσής της στο διάλυμα, ενώ  $>1$  υποδηλώνει συνεργατική προσρόφηση (cooperative adsorption) (Dada et al., 2012).

### Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Temkin

Το μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης του Temkin έχει δημιουργηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης κατιόντων υδρογόνου σε ηλεκτρόδια από πλατίνα. Οι υποθέσεις του μοντέλου είναι πως η ενέργεια προσρόφησης μειώνεται με γραμμικό τρόπο καθώς γίνεται κάλυψη των επιφανειών του στερεού, και πως η κατανομή της ενέργειας δεσμών είναι ομοιόμορφη μέχρι ένα μέγιστο (Foo,2009). Περιλαμβάνει έναν παράγοντα που λαμβάνει υπόψη την αλληλεπίδραση προσροφητικού υλικού και προσροφούμενης ουσίας (Temkin,1940). Η μαθηματική περιγραφή του μοντέλου γίνεται με την ακόλουθη εξίσωση .

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln A_T C_e \text{ εξίσωση (3)}$$

Όπου,

$A_T$ =σταθερά ισορροπίας ισόθερμης Temkin (L/g)

$b_T$ = σταθερά ισόθερμης Temkin

$R$ =παγκόσμια σταθερά αερίων (8,314J/mol/K)

$T$ = θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

$B$ = παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης (J/mol)= ( $R \cdot T / b_T$ )

Οι τιμές των παραμέτρων  $A_T$ ,  $b_T$  υπολογίζονται από το διάγραμμα  $q_e - \ln C_e$  από την τιμή της κλίσης της ευθείας των σημείων προβολής και από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα των τεταγμένων.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

### Υλικά και Τεχνικές ανάλυσης

Στις ακόλουθες παραγράφους παρουσιάζονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και, η τεχνική ανάλυσης XRD και η εργαστηριακή μέθοδος προσδιορισμού της ΙΑΚ που εφαρμόστηκαν κατά την πραγματοποίηση του πειράματος. Το πείραμα διεξάχθηκε στο εργαστήριο Γεωργικής Υδραυλικής του τμήματος Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών.

#### **Προετοιμασία υλικού προσρόφησης και παρασκευή υδατικών διαλυμάτων**

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα είναι ο ατταπουλγίτης. Το μέγεθος κόκκων του υλικού είναι ίδιο για όλα τα μέρη του πειράματος και καλύπτει το εύρος 0,25-0,55mm, ενώ η ποσότητά του είναι διαφορετική για κάποια από τα μέρη της πειραματικής διαδικασίας και θα αναφερθεί για κάθε μέρος χωριστά στη συνέχεια. Σε κάθε περίπτωση το ορυκτό θρυμματίστηκε σε πορσελάνινο γουδί ώστε να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής των κόκκων του με το υδατικό διάλυμα, και στη συνέχεια πέρασε από κόσκινα μεγέθους οπών 0,25mm και 0,5mm, ενώ στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 500°C για 2 ώρες.

Για τα πειράματα προσρόφησης παρασκευάστηκαν πρότυπα υδατικά διαλύματα των προς μελέτη βαρέων μετάλλων συγκέντρωσης 1000ppm. Για την παρασκευή τους χρησιμοποιήθηκαν πρότυπες χημικές ενώσεις των μετάλλων σε υγρή μορφή (αμπούλες) που περιέχθηκαν σε φιάλες του 1L στις οποίες η συμπλήρωση του περιεχόμενου όγκου ως την ένδειξη του 1 έγινε με απιονισμένο νερό. Από τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάστηκαν διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων και διάφορων τιμών pH, ανάλογα με την παράμετρο που μελετήθηκε κάθε φορά πως επιδρά στο φαινόμενο της προσρόφησης-οι τιμές θα αναφερθούν χωριστά για κάθε μέρος του πειράματος.

## XRD- X-Ray Powder Diffraction - Περιθλασιμετρία ακτινών-X

Η XRD είναι μία γρήγορη αναλυτική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για την αναγνώριση/προσδιορισμό ενός κρυσταλλικού υλικού και μπορεί να παρέχει πληροφορίες για κρυσταλλικές δομές και τις αποστάσεις μεταξύ ατόμων σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Αποτελεί χρήσιμη τεχνική σε μελέτες επιστημών των υλικών και κατ' επέκταση σε γεωλογικές, περιβαλλοντικές, μηχανολογικές, βιολογικές μελέτες.

Κατά την αρχή της διαδικασίας το προς ανάλυση υλικό τρίβεται έως ότου θρυμματιστεί σε πολύ λεπτομερή σωματίδια (περίπου 10 $\mu$ m σε μέγεθος) και ελάχιστη ποσότητα αυτού τοποθετείται για ανάλυση στο μηχάνημα XRD. Σε ένα μηχάνημα XRD οι ακτίνες-X παράγονται από έναν σωλήνα καθόδου ακτινών και φιλτράρονται ώστε να παραχθεί μονοχρωματική ακτινοβολία, η οποία ευθυγραμμίζεται για να συγκεντρωθεί και να κατευθυνθεί κατά το δείγμα. Η αλληλεπίδραση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με το δείγμα παράγει ενισχυτική συμβολή και περιθλασμένη ακτίνα (diffracted ray) όταν οι συνθήκες πληρούν το Νόμο του Bragg ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ). Ο Νόμος του Bragg, σχετίζει το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την γωνία περίθλασης( $\theta$ ) και τις αποστάσεις του κρυσταλλικού πλέγματος του δείγματος ( $d$ ). Οι ακτίνες που έχουν περιθλαστεί συλλέγονται από έναν ανιχνευτή, ο οποίος τις επεξεργάζεται. Με το σκανάρισμα του δείγματος σε εύρος γωνιών  $2\theta$ , όλες οι πιθανές κατευθύνσεις περίθλασης του κρυσταλλικού πλέγματος θα πρέπει να επιτευχθούν εξαιτίας του τυχαίου προσανατολισμού του κονιοποιημένου υλικού. Προϊόν της επεξεργασίας είναι το ακτινοδιάγραμμα (π.χ. Εικόνες 11,12,13,14). Η μετατροπή των κορυφών περίθλασης του ακτινοδιαγράμματος σε ενδοκρυσταλλικές αποστάσεις ( $d$ -spacings), επιτρέπει την ταυτοποίηση του κρυσταλλικού υλικού, μιας και κάθε κρυσταλλικό υλικό έχει τη δική του μοναδική σειρά (set) από  $d$ -spacings. Η αναγνώριση της ταυτότητας του προς μελέτη υλικού, επιτυγχάνεται με τη σύγκριση των  $d$ -spacings του δείγματος με πρότυπα μοτίβα αναφοράς (standard reference patterns).

Στο παρόν πείραμα η τεχνική XRD εφαρμόστηκε σε μη επεξεργασμένο θερμικά δείγμα ατταπουλγίτη, σε θερμικά επεξεργασμένα δείγματα ατταπουλγίτη στους 400 και 500°C, και σε θερμικά επεξεργασμένα δείγματα στους 400 και 500°C που έχουν συμμετάσχει σε πειράματα προσρόφησης των μετάλλων Ni, Zn. Στόχος του πειράματος θερμικής επεξεργασίας του ατταπουλγίτη και της εφαρμογής της τεχνικής XRD, ήταν να αναγνωριστεί η επίδρασή της θερμοκρασίας στην αλλαγή της δομής του ορυκτού. Στη συνέχεια παραθέτονται τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν από την ανάλυση XRD και η ερμηνεία τους. Η ανάλυση διεξήχθη στο εργαστήριο Ορυκτολογίας και Γεωλογίας του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του ΕΚΠΑ.

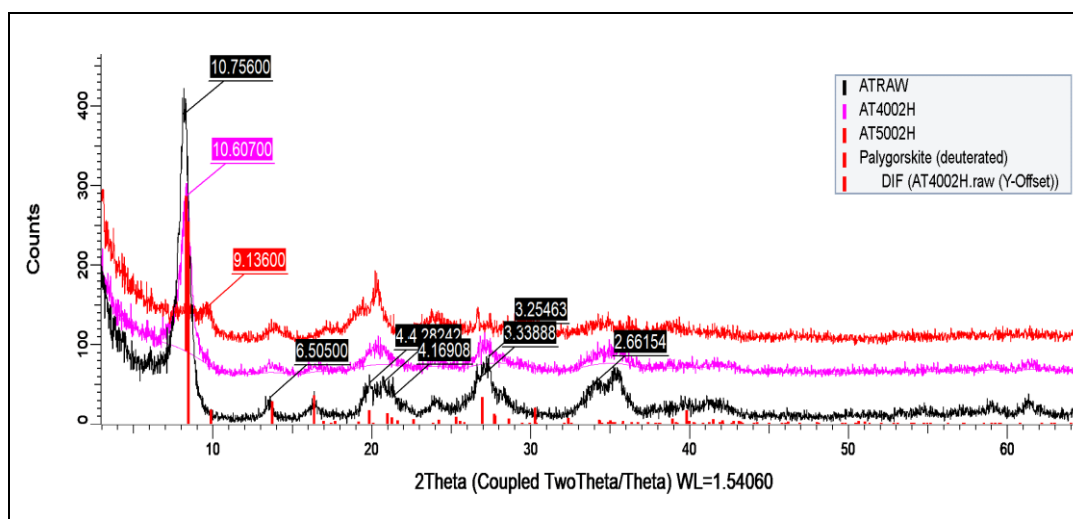
## Αποτελέσματα και συζήτηση για την ανάλυση XRD

### Ρόλος της θερμοκρασίας στην αλλαγή της δομής του ατταπουλγίτη

Το μη θερμικά επεξεργασμένο δείγμα του ατταπουλγίτη παρουσιάζει το αναγνωριστικό κύριο peak του σε  $d=10,756\text{\AA}$  (Εικόνα 11, ATRAW)). Παρατηρείται πως με τη θέρμανση του δείγματος στους  $400^\circ\text{C}$ , το κύριο peak του εμφανίζεται μετατοπισμένο σε  $d=10,607\text{\AA}$  (Εικόνα 11 AT4002H), και με περαιτέρω θέρμανση στους  $500^\circ\text{C}$  το κύριο peak του φαίνεται να εξαφανίζεται ενώ παράλληλα παρουσιάζεται ένα νέο πιο ευρύ σε  $d=9,136\text{\AA}$  (Εικόνα 11, AT5002H).

Συμπεραίνεται επομένως πως η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν επιδρά σημαντικά στην αλλαγή της δομής του ορυκτού ως τους  $400^\circ\text{C}$ , ενώ η μεταβολή της στους  $500^\circ\text{C}$  επιδρά σημαντικά στη διάσπαση της δομής του ατταπουλγίτη. Αυτό ισχύει για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες όπου το ορυκτό θερμάνθηκε για 2 ώρες. Οι (Falayi,Ntuli 2015) θερμαίνοντας ατταπουλγίτη στους  $400^\circ\text{C}$  για 4 ώρες έκαναν παρόμοια παρατήρηση, δηλαδή πως αυτή η τιμή θερμοκρασία δεν επιδρά σημαντικά στην αλλαγή της δομής του ορυκτού.

**Εικόνα 11** Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μη θερμικά επεξεργασμένου και θερμικά επεξεργασμένου στους  $400$  και  $500^\circ\text{C}$  ατταπουλγίτη

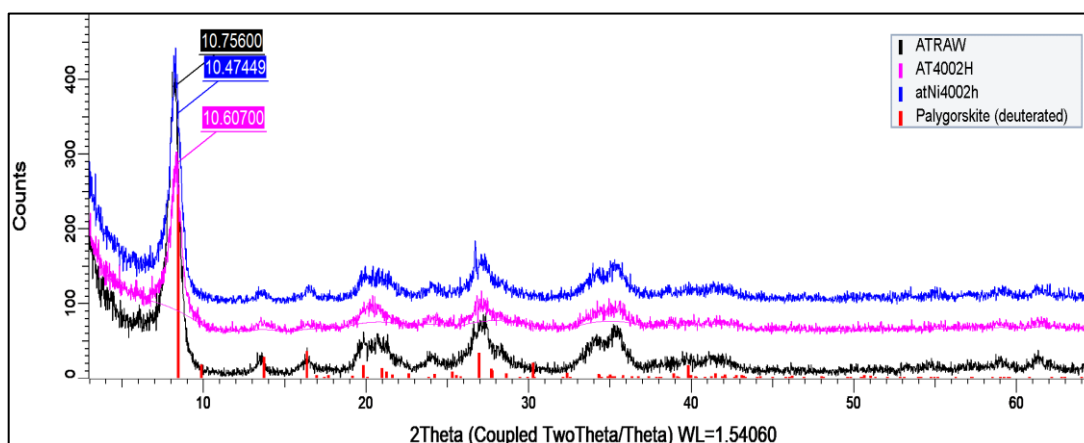


## Ρόλος της θερμοκρασίας T=400°C και της προσρόφησης νικελίου στην αλλαγή της δομής του ατταπουλγίτη

Το μη θερμικά επεξεργασμένο δείγμα του ατταπουλγίτη παρουσιάζει το αναγνωριστικό κύριο peak του σε  $d=10,756\text{\AA}$  (Εικόνα 12, ATRAW)). Παρατηρείται πως με τη θέρμανση του δείγματος στους 400°C, το κύριο peak του εμφανίζεται μετατοπισμένο σε  $d=10,607\text{\AA}$  (Εικόνα 12, AT4002H). Στην περίπτωση του θερμικά επεξεργασμένου στους 400°C δείγματος που συμμετείχε σε πείραμα προσρόφησης νικελίου, παρατηρήθηκε μόνο μικρή μετατόπιση του κύριου peak σε  $d=10,474\text{\AA}$  (Εικόνα 12, atNi4002h), καθώς και μικρή αύξηση της κρυσταλλικότητας του δείγματος από 63,1 σε 65,9% (Πίνακας 6).

Επομένως φανερώνεται πως η προσρόφηση του νικελίου στο θερμικά επεξεργασμένο στους 400°C δείγμα ατταπουλγίτη, δεν προκαλεί ουσιαστική μεταβολή της δομής του ορυκτού.

**Εικόνα 12** Ακτινοδιάγραμμα δειγμάτων μη θερμικά επεξεργασμένου, θερμικά επεξεργασμένου στους 400 °C και θερμικά επεξεργασμένου στους 400 °C ατταπουλγίτη που έχει συμμετάσχει σε πείραμα προσρόφησης νικελίου



**Πίνακας 6** Ποσοστό επί τις εκατό (%) της κρυσταλλικότητας και της άμορφης κατάστασης στα εξεταζόμενα δείγματα Ατταπουλγίτη

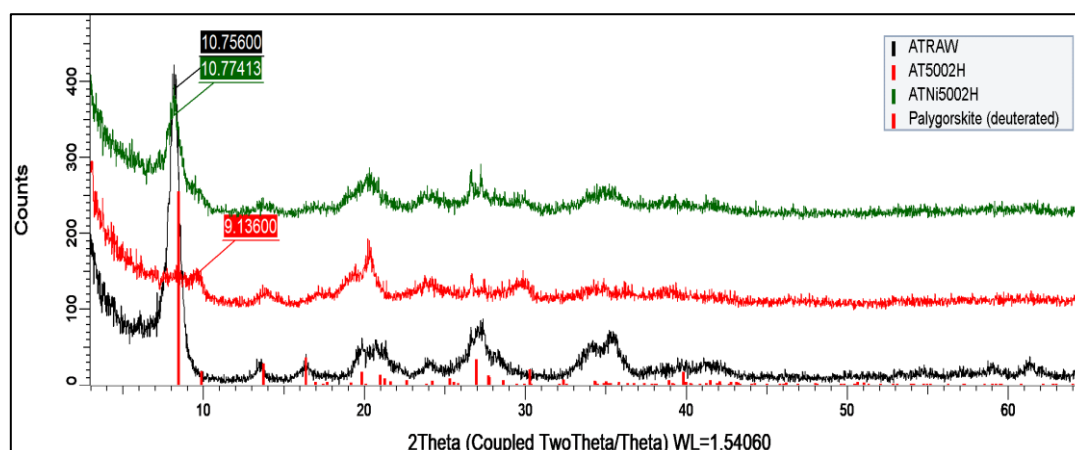
Δείγμα	Κρυσταλλικότητα (%)	Άμορφο (%)
Μη θερμικά επεξεργασμένος ατταπουλγίτης	67,2	32,8
ατταπουλγίτης θερμασμένος στους 400°C	63,1	36,9
ατταπουλγίτης θερμασμένος στους 400°C με Ni	65,9	34,1
ατταπουλγίτης θερμασμένος στους 500°C	51,1	48,9
ατταπουλγίτης θερμασμένος στους 500°C με Ni	52,0	48,0
ατταπουλγίτης στους 500°C με Zn	51,9	48,1

### Ρόλος της θερμοκρασίας (T=500°C) και της προσρόφησης νικελίου στην αλλαγή της δομής του ατταπουλγίτη

Το μη θερμικά επεξεργασμένο δείγμα του ατταπουλγίτη παρουσιάζει το αναγνωριστικό κύριο peak του σε  $d=10,756\text{\AA}$  (Εικόνα 13, ATRAW). Παρατηρείται πως με τη θέρμανση του δείγματος στους 500°C το κύριο peak του εξαφανίζεται ενώ δημιουργείται ένα νέο πιο ευρύ σε  $d=9,136\text{\AA}$  (Εικόνα 13, AT5002H). Στην περίπτωση του θερμικά επεξεργασμένου στους 500°C δείγματος που συμμετείχε σε πείραμα προσρόφησης νικελίου, παρατηρήθηκε μικρή μετατόπιση του κύριου peak σε  $d=10,774\text{\AA}$  (Εικόνα 13, ATNi5002H), τιμή που είναι σχεδόν ίδια με του μη θερμικά επεξεργασμένου δείγματος. Επιπλέον, παρατηρείται πως τα υπόλοιπα peaks που σχετίζονται με τη δομή του ατταπουλγίτη και εμφανίζονται σε μεγαλύτερες γωνίες  $2\theta$ , παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό άμορφης κατάστασης (Πίνακας 6).

Επομένως από την μελέτη των ακτινοδιαγραμμάτων αποδεικνύεται πως η προσρόφηση του νικελίου στο θερμικά επεξεργασμένο στους 500°C δείγμα Ατταπουλγίτη, βοηθά στη διατήρηση της αρχικής (προ θέρμανσης) δομής του ορυκτού.

**Εικόνα 13** Ακτινοδιάγραμμα δειγμάτων μη θερμικά επεξεργασμένου, θερμικά επεξεργασμένου στους 500 °C και θερμικά επεξεργασμένου στους 500 °C ατταπουλγίτη που έχει συμμετάσχει σε πείραμα προσρόφησης νικελίου



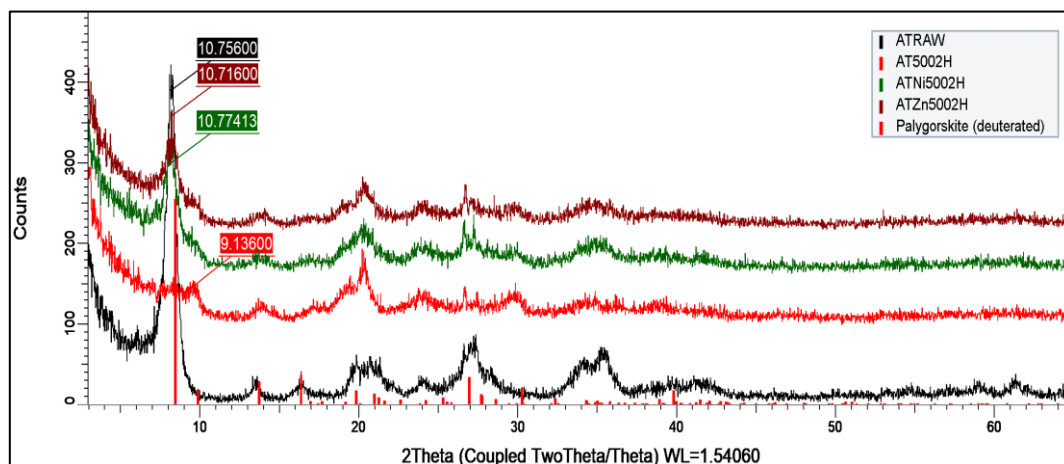


## Ρόλος της θερμοκρασίας T=500°C και της προσρόφησης ψευδαργύρου στην αλλαγή της δομής του ατταπουλγίτη

Το μη θερμικά επεξεργασμένο δείγμα του ατταπουλγίτη παρουσιάζει το αναγνωριστικό κύριο peak του σε  $d=10,756\text{\AA}$  (Εικόνα 14, ATRAW)). Παρατηρείται πως με τη θέρμανση του δείγματος στους 500°C το κύριο peak του εξαφανίζεται ενώ δημιουργείται ένα νέο πιο ευρύ σε  $d=9,136\text{\AA}$ . Στην περίπτωση του θερμικά επεξεργασμένου στους 500°C δείγματος που συμμετείχε σε πείραμα προσρόφησης ψευδαργύρου, παρατηρήθηκε μικρή μετατόπιση του κύριου peak σε  $d=10,716\text{\AA}$  (Εικόνα 14, ATZn5002H), τιμή που είναι σχεδόν ίδια με του μη θερμικά επεξεργασμένου δείγματος, αλλά και αυτού που συμμετείχε σε πείραμα προσρόφησης νικελίου. Επιπλέον, παρατηρείται πως τα υπόλοιπα peaks που σχετίζονται με τη δομή του ατταπουλγίτη και εμφανίζονται σε μεγαλύτερες γωνίες  $2\theta$ , παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό άμορφης κατάστασης (Πίνακας 6).

Επομένως από την μελέτη των ακτινοδιαγραμμάτων φανερώνεται πως η προσρόφηση του ψευδαργύρου στο θερμικά επεξεργασμένο στους 500°C δείγμα ατταπουλγίτη, βοηθά στη διατήρηση της αρχικής (προ θέρμανσης) δομής του ορυκτού.

**Εικόνα 14** Ακτινοδιάγραμμα δειγμάτων μη θερμικά επεξεργασμένου, θερμικά επεξεργασμένου στους 500 °C και θερμικά επεξεργασμένου στους 500 °C Ατταπουλγίτη που έχει συμμετάσχει σε πείραμα προσρόφησης ψευδαργύρου



## Προσδιορισμός της Ικανότητας Ανταλλαγής Κατιόντων (Cation Exchange Capacity)

Για τον προσδιορισμό της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων του ατταπουλγίτη του πειράματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του Jackson (Jackson, 1958) κατά την οποία σε αρχικό στάδιο το υπό μελέτη υλικό έρχεται σε επαφή με διάλυμα ορισμένης σύστασης και χημείας και όλα τα ανταλλάξιμα κατιόντα του αντικαθίστανται από κατιόντα νατρίου  $\text{Na}^+$ , στη συνέχεια τα προσροφηθέντα κατιόντα  $\text{Na}^+$  αντικαθίστανται από επαφή με άλλο διάλυμα από κατιόντα αμμωνίου  $\text{NH}_4$  και τελικώς μετράται η συγκέντρωση των  $\text{Na}^+$  του τελικού εκχυλίσματος με τη χρήση φλογοφωτόμετρου.

Αρχικά έγινε η παρασκευή των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν i) 1lt διαλύματος οξικού νατρίου  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  1N ρυθμισμένου σε  $\text{pH}=8,2$ , και ii) 1lt οξικού αμμωνίου 1N  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ρυθμισμένου σε  $\text{pH}=7$ . Στη συνέχεια ζυγίστηκαν από 6gr ατταπουλγίτη και θερμικά επεξεργασμένου ατταπουλγίτη και τοποθετήθηκαν χωριστά σε μπουκάλια πολυαιθυλενίου χωρητικότητας 100ml. Για κάθε υλικό έγιναν δύο επαναλήψεις της μέτρησης.

Κατόπιν στα μπουκάλια που περιείχαν το στερεό υλικό προστέθηκαν από 33ml διαλύματος οξικού νατρίου, εν συνεχεία τα μπουκάλια πωματίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε μηχανή ανατάραξης για 10'. Στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκαν στις 3.900 στροφές για 5' για τον διαχωρισμό του στερεού από το διάλυμα, και τέλος το διαχωρισμένο υγρό απορρίφθηκε. Η διαδικασία ακολουθήθηκε άλλες δύο φορές για το διάλυμα του οξικού αμμωνίου με σκοπό την αντικατάσταση όλων των ανταλλάξιμων κατιόντων του συμπλόκου με κατιόντα νατρίου. Στη συνέχεια τα βήματα 'προσθήκη διαλύματος-ανατάραξη-φυγοκέντριση-απόρριψη υγρού επαναλήφθηκαν για διάλυμα ισοπροπυλικής αλκοόλης 99% για την απομάκρυνση τυχούσας περίσσειας οξικού νατρίου, και κατόπιν για το διάλυμα του οξικού αμμωνίου για την αντικατάσταση όλων των  $\text{Na}^+$  του συμπλόκου με αμμωνιακά κατιόντα. Κατά το τελευταίο στάδιο της διαδικασίας όπου το υλικό ήρθε σε επαφή με το διάλυμα οξικού αμμωνίου το διαχωρισμένο υγρό συλλέχθηκε σε φιάλη των 100ml και συμπληρώθηκε ως την χαραγή της ένδειξης των 100ml με οξικό αμμώνιο, προκειμένου να μετρηθεί η συγκέντρωση των κατιόντων  $\text{Na}^+$  με τη χρήση του φλογοφωτόμετρου.

Οι τιμές που προέκυψαν είναι 17,82 (meq/100gr) για τον μη θερμικά επεξεργασμένο ατταπουλγίτη και 10,47 (meq/100gr) για τον θερμικά επεξεργασμένου στους 500°C για 2 ώρες.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

### Πειραματικό μέρος Αποτελέσματα και Συμπεράσματα

#### Εισαγωγή

Στην πειραματικό μέρος της εργασίας έγινε μελέτη της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων ψευδάργυρος και νικέλιο από υδατικά διαλύματα με χρήση θερμικά επεξεργασμένου ατταπουλγίτη (θέρμανση στους 500°C για 2 ώρες). Το συγκεκριμένο ορυκτό επιλέχθηκε γιατί αποτελεί εγχώριο προϊόν εξόρυξης της ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Ε. και ήταν διαθέσιμο στον εργαστηριακό χώρο.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ως μεταβλητές στη διαδικασία και την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης των μετάλλων ήταν:

1. το pH του υδατικού διαλύματος
2. η ποσότητα του υλικού προσρόφησης
3. η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα σε ορισμένη και σταθερή τιμή θερμοκρασίας (Ισόθερμη προσρόφηση)

Το πείραμα χωρίστηκε σε τρία μέρη, όσες ήταν και οι παράμετροι που εξετάστηκαν.

## Επίδραση του pH

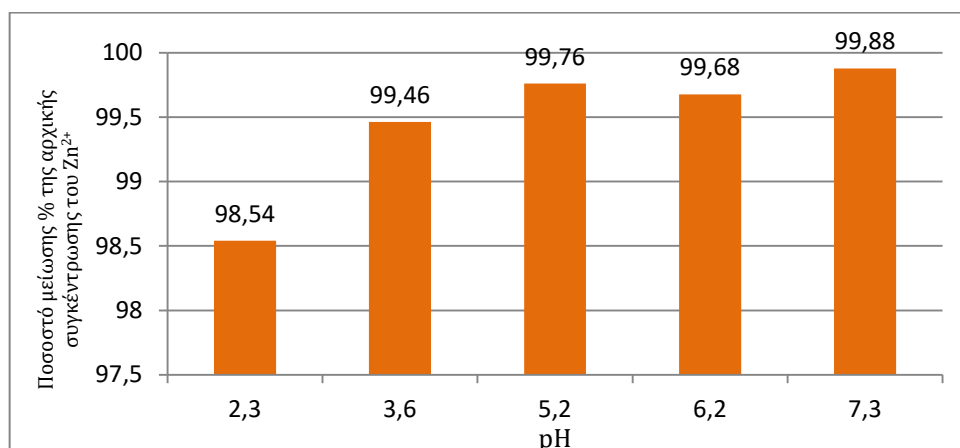
### Πειραματική διαδικασία

Σε ένα πείραμα προσρόφησης σε υδατικό διάλυμα η τιμή του pH του διαλύματος θεωρείται πως αποτελεί σημαντικό παράγοντα επίδρασης στο φαινόμενο, μιας και μεταβάλλει τη χημεία του διαλύματος, τη μορφή που λαμβάνει η ουσία προσρόφησης και την ηλεκτρική κατάσταση στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (κάλυψη ηλεκτρικά φορτισμένων θέσεων) (Foo, Hameed,2010).

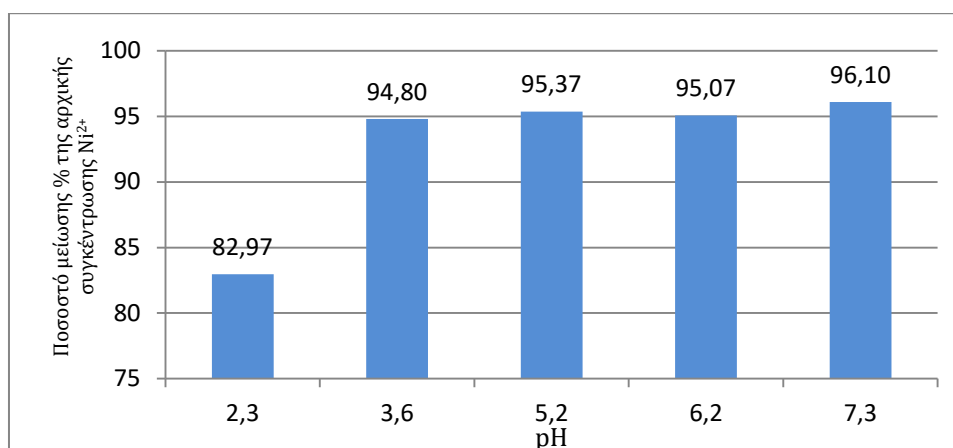
Στην παρούσα εργασία έγινε έλεγχος της επίδρασης του pH στη διαδικασία τη προσρόφησης στο εύρος τιμών 2,3-7,3 ώστε να ευνοείται η παρουσία των μετάλλων Zn,Ni στο διάλυμα στην υδατοδιαλυτή τους μορφή (Κεφάλαιο 1,Εικόνες 6,7 σελ.13,17 αντίστοιχα) και η διαθεσιμότητά τους ως κατιόντα για προσρόφηση. Η ποσότητα σκόνης ατταπουλγίτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0,5 gr, μεγέθους κόκκων 0,25-0,5mm, σε όγκο διαλύματος 25ml αρχικής συγκέντρωσης σε μέταλλο 100mg/L. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στην επιθυμητή τιμή με διαλύματα NaOH 0,1N και HNO<sub>3</sub> 1N. Προσροφητικό υλικό και διάλυμα τοποθετήθηκαν σε μπουκάλια πολυαιθυλενίου των 50ml και παρέμειναν σε επαφή και σε μηχανική ανατάραξη (120χτύποι/λεπτό) σε θάλαμο σταθερής θερμοκρασίας 25°C, για 24 ώρες. Κατόπιν έγινε διαχωρισμός του διαλύματος με τη χρήση διηθητικού χαρτιού (με τη βαρύτητα), το διάλυμα συλλέχθηκε εκ νέου προκειμένου να γίνει μέτρηση του pH και μέτρηση της συγκέντρωσης των μετάλλων στο διάλυμα με χρήση μηχανήματος Φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης μάζας (AAS-Atomic Absorption Spectroscopy). Για κάθε τιμή pH έγιναν τρεις επαναλήψεις και στα αποτελέσματα που παραθέτονται στη συνέχεια ως ποσοστά μείωσης της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα ((αρχική-τελική συγκέντρωση μετάλλου/αρχική συγκέντρωση μετάλλου)\*100), χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των επαναλήψεων.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ως Γραφήματα 1 και 2 . Σκοπός αυτού το μέρους του πειράματος είναι να διαπιστωθεί ποιες συνθήκες pH του υδατικού διαλύματος ευνοούν το φαινόμενο της προσρόφησης των μετάλλων Zn,Ni στο ορυκτό ατταπουλγίτης.

**Γράφημα 1** Απεικόνιση των ποσοστών μείωσης της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στο υδατικό διάλυμα με τη μεταβολή του pH



**Γράφημα 2** Απεικόνιση των ποσοστών μείωσης της συγκέντρωσης του νικελίου στο υδατικό διάλυμα με τη μεταβολή του pH



### Αποτελέσματα και συζήτηση για την επίδραση του pH

Και για τα δύο μέταλλα το ποσοστό απομάκρυνσης τους από τα υδατικά διαλύματα φαίνεται να αυξάνεται με αύξηση της τιμής pH του διαλύματος από την τιμή του 2,3 σε αυτή του 7,3. Πιο συγκεκριμένα για τον ψευδάργυρο παρότι ήδη από την πολύ χαμηλή τιμή pH=2,3 η απομάκρυνση είναι πολύ υψηλή εκφρασμένη ως ποσοστό 98,54%, φαίνεται να παρουσιάζεται μικρή αυξητική τάση στην απομάκρυνση του μετάλλου με αύξηση του pH στις υπόλοιπες υπό μελέτη τιμές, με ένα μέγιστο απομάκρυνσης στις τιμές pH 5,2 και 7,3 όπου τα ποσοστά μείωσης της συγκέντρωσης φτάνουν το 99,76% και 99,88% αντίστοιχα. Για το νικέλιο, επίσης παρατηρείται υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης ήδη από τη χαμηλότερη τιμή pH=2,3 (82,97%), αλλά όπως και για τον ψευδάργυρο παρουσιάζεται αυξητική τάση στο ποσοστό απομάκρυνσης του με αύξηση του pH στις υπόλοιπες υπό μελέτη τιμές, με ένα μέγιστο απομάκρυνσης

στις τιμές pH 5,2 και 7,3 όπου τα ποσοστά μείωσης της συγκέντρωσης φτάνουν το 95,37% και 96,10% αντίστοιχα. Συγκριτικά το ποσοστό απομάκρυνσης του ψευδαργύρου φαίνεται να είναι μεγαλύτερο από αυτό του νικελίου σε όλες τις τιμές pH, αλλά και στις δύο περιπτώσεις η απομάκρυνση των μετάλλων από το υδατικό διάλυμα μέσω της προσρόφησης για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες είναι αρκετά υψηλή.

Η απομάκρυνση των μετάλλων από το υδατικό διάλυμα θεωρείται πως έγινε με διαδικασίες προσρόφησης, μιας και οι δεδομένες συνθήκες pH θεωρούνται ευνοϊκές και για τα δύο μέταλλα για να παραμείνουν στην ιοντική υδατοδιαλυτή τους μορφή (Κεφ. 1 εικόνες 6,7 σελ.13,17).

Το γεγονός της αύξησης του ποσοστού μείωσης των μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα στις υψηλότερες τιμές pH του πειράματος, οφείλεται στο ότι σε συνθήκες χαμηλού pH τα ελεύθερα κατιόντα υδρογόνου  $H^+$  του υδατικού διαλύματος ανταγωνίζονται τα κατιόντα των μετάλλων  $Zn^{2+}$  και  $Ni^{2+}$  για την κατάληψη των αρνητικά φορτισμένων θέσεων στην επιφάνεια του ορυκτού. Έτσι ενδεχομένως στις πιο όξινες συνθήκες όπου η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων στο υδατικό διάλυμα υπερβαίνει αυτή των κατιόντων μετάλλου, τα υδρογονοκατιόντα καταλαμβάνουν τις αρνητικά φορτισμένες θέσεις του ατταπουλγίτη και μειώνουν την πιθανότητα προσρόφησης των μεταλλοκατιόντων (Sen Ghupta,2008, Taty-Costodes et al.,2003).

Το pH των διαλυμάτων μετρήθηκε και μετά την 24ωρη παραμονή του σε επαφή με τον ατταπουλγίτη, όπου παρατηρήθηκε μεταβολή του από τις χαμηλότερες τιμές 2,3 , 3, 5, 5,2, 6,2 σε ένα περίπου ίδιο μέγιστο των  $7 \pm 0,2$ . Για τη μέγιστη υπό μελέτη τιμή δεν παρουσιάστηκε μεταβολή. Αυτό αποτελεί καθυστερημένο παράγοντα ως προς τη μεταβολή της χημείας του διαλύματος και την επίδρασή της στη μορφή των μετάλλων στο διάλυμα.

Η τιμή που επιλέχθηκε για να πραγματοποιηθούν τα επόμενα βήματα του πειράματος ήταν αυτή των 5 μονάδων, αφού φάνηκε αρκετά ευνοϊκή για τη διαδικασία της προσρόφησης και αποδείχθηκε πως με την πάροδο του χρόνου αφότου το υλικό προσρόφησης και το υδατικό διάλυμα έρθουν σε επαφή δεν παρουσιάζει μεγάλη μεταβολή, έτσι που αποφεύγεται η απομάκρυνση των μετάλλων από το διάλυμα με κατακρήμνιση.

Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου μέρους του συμφωνούν ως προς την αύξηση της προσρόφησης με αύξηση του pH ως την τιμή 7,2, , με αυτά πειραμάτων που έχουν γίνει από τους: (Potgieter et al., 2006) για την προσρόφηση  $Ni^{2+}$  από παλυγορσκήτη, (Bourliva, A., Sikalidis, A. et al. 2018) για την προσρόφηση  $Ni^{2+}$  από ατταπουλγίτη, (Μπούρλιβα Α., Διδακτορική διατριβή,2013), για την προσρόφηση  $Zn^{2+}$   $Ni^{2+}$  από ατταπουλγίτη ίδιας

προέλευσης με αυτόν του παρόντος πειράματος, (Bhattacharya et al. 2006) για την προσρόφηση  $Zn^{2+}$  από ενεργοποιημένη άργιλο, (El-Moft, Ashour, El-Shall, 2008) για την προσρόφηση  $Ni^{2+}$  από ατταπουλγίτη, (Chantawong et al., 2003) για την προσρόφηση  $Zn^{2+}$  και  $Ni^{2+}$  από καολινίτη, (Sen Ghupta, Bhattacharyya, 2008) για την προσρόφηση ιόντων  $Ni^{2+}$  από τα αργιλικά ορυκτά καολινίτη και μοντμοριλονίτη, (Veli, Alyüz, 2007) για την προσρόφηση  $Zn^{2+}$  από μπετονίτη, (Chai, Huang et al, 2017) για την προσρόφηση  $Zn^{2+}$  από μπετονίτη και καολινίτη.

## Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού

### Πειραματική διαδικασία

Για τη μελέτη της επίδρασης της ποσότητας του προσροφητικού υλικού στη διαδικασία της προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκε θερμικά επεξεργασμένος ατταπουλγίτης μεγέθους κόκκων 0,25-0,5 mm στις ποσότητες 0,05 ,0,1, 0,2, 0,3 0,5 0,7gr σε 25ml (2, 4, 8 , 12, 20, 28 gr/L αντίστοιχα) διαλύματος συγκέντρωσης 100mg/L  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  και  $pH=5\pm 0,15$ . Ατταπουλγίτης και διάλυμα τοποθετήθηκαν σε μπουκάλια πολυαιθυλενίου των 50ml και παρέμειναν σε επαφή και σε μηχανική ανατάραξη (150 χτύποι/λεπτό) για 24 ώρες σε θάλαμο με συνθήκες σταθερής  $T=25^{\circ}C$ . Για κάθε διαφορετική ποσότητα του προσροφητικού υλικού έγιναν τρεις επαναλήψεις. Μετά το πέρας του 24ώρου έγινε διαχωρισμός του διαλύματος με τη χρήση διηθητικού χαρτιού (με τη βαρύτητα) και το διάλυμα συλλέχθηκε εκ νέου προκειμένου να γίνει μέτρηση της συγκέντρωσης των μετάλλων σε αυτό με τη μέθοδο φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης.

Για τα αποτελέσματα που παραθέτονται στη συνέχεια ως ποσοστά μείωσης της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα ((αρχική-τελική συγκέντρωση μετάλλου/αρχική συγκέντρωση μετάλλου)\*100), και ως τιμές  $q_e$ , χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των επαναλήψεων. Όπου,

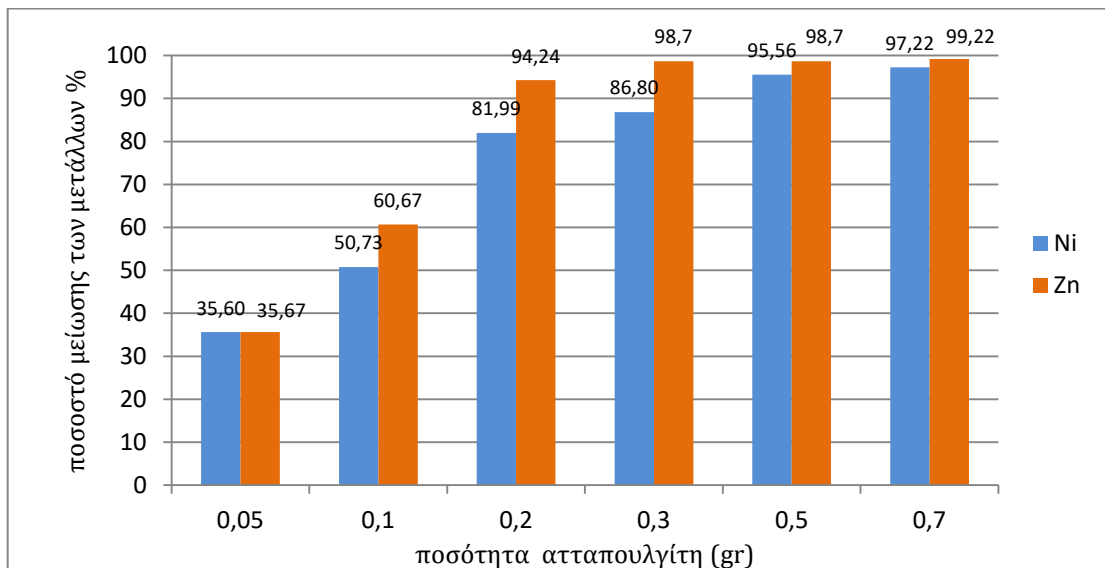
$$q_e = \frac{C_o - C_i}{m} \cdot V,$$

με  $C_o, C_i$  η αρχική και τελική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα(mg/L) αντίστοιχα,  $m$  η μάζα του προσροφητικού υλικού (gr Ατταπουλγίτη) και  $V$  όγκος του διαλύματος (L). Η ποσότητα  $q_e$  δίνει μία ποσοτική εκτίμηση της ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (mg/g).

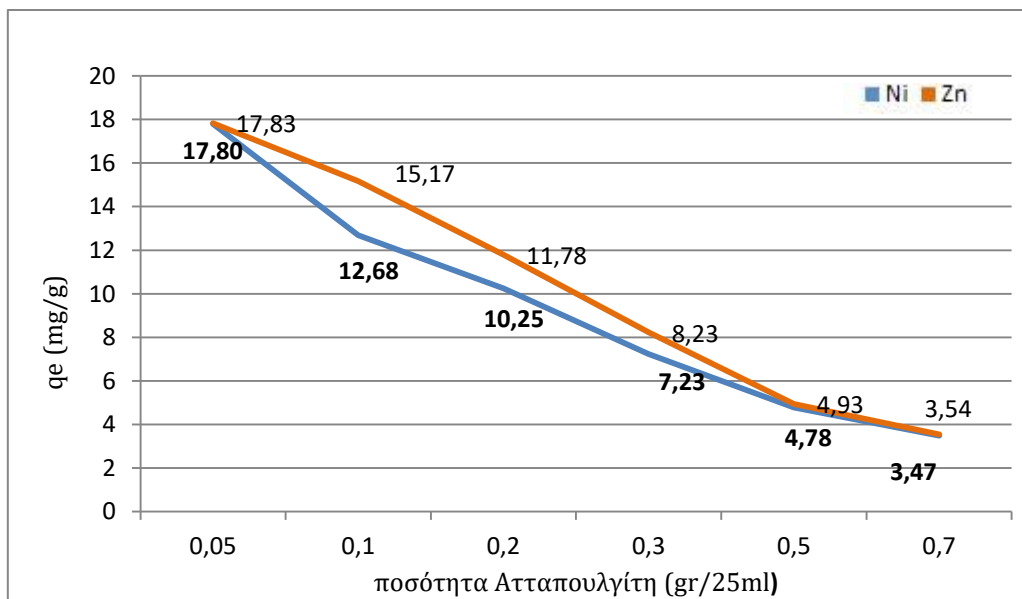
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ως Γραφήματα 3,4. Σκοπός του συγκεκριμένου μέρους του πειράματος είναι να προσδιοριστεί η ποσότητα προσροφητικού υλικού με την οποία μπορεί να επιτευχθεί υψηλή προσρόφηση των μετάλλων σε ορισμένη τιμή θερμοκρασίας.



**Γράφημα 3** Απεικόνιση των ποσοστών μείωσης της συγκέντρωσης των Zn, Ni στο υδατικό διάλυμα με χρήση διαφορετικών ποσοτήτων επεξεργασμένου ατταπουλγίτη



**Γράφημα 4** Απεικόνιση της μεταβολής της qe για τα δύο μέταλλα με μεταβολή της ποσότητας του ατταπουλγίτη στο υδατικό διάλυμα



## Αποτελέσματα και συζήτηση για την επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού

Τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν αύξηση του ποσοστού μείωσης των μετάλλων Zn και Ni από το υδατικό διάλυμα με αυξανόμενη την ποσότητά του ατταπουλγίτη. Παρότι το ποσοστό μείωσης της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα αυξάνεται όσο αυξάνεται και η ποσότητα του προσροφητικού υλικού, φαίνεται πως η  $q_e$ -ποσότητα των προσροφημένων μεταλλοκατιόντων ανά μονάδα μάζας του ατταπουλγίτη-μειώνεται από την ίδια μεταβολή.

Συγκεκριμένα για τον ψευδάργυρο το ποσοστό μείωσης του στο υδατικό διάλυμα είναι το ελάχιστο 35,67% για την μικρότερη ποσότητα ατταπουλγίτη 0,05gr, αυξάνει στα 60,67% για την αμέσως μεγαλύτερη ποσότητα του 0,1 gr σχεδόν στο διπλάσιο και πλέον στα 0,2gr κοντεύει το μέγιστο της απομάκρυνσης 94,24%. Το μέγιστο της απομάκρυνσης παρατηρείται για την μέγιστη υπό μελέτη ποσότητα των 0,7 gr στο 99,22%, αν και για τις ποσότητες των 0,3 και 0,5 gr, παρατηρείται εξίσου υψηλό ποσοστό μείωσης 98,7% με μία διαφορά της μισής μονάδας επί τοις εκατό. Αναφορικά με την ποσότητα  $q_e$ , αυτή φαίνεται να παρουσιάζει σταδιακή ελάττωση από  $q_e=17,83\text{mg/g}$  για το 0,05gr όπου είναι η μέγιστη, σε  $q_e=3,54\text{mg/g}$  για το 0,7gr όπου είναι η ελάχιστη τιμή.

Για το νικέλιο παρατηρείται το ίδιο μοτίβο μείωσης της στο υδατικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα το ελάχιστο της απομάκρυνσης παρατηρείται για την μικρότερη ποσότητα ατταπουλγίτη 0,05gr στα 35,60%, για το 0,1 gr η απομάκρυνση αγγίζει το 50,73% της αρχικής τιμής, αυξάνει στα 81,99% και 86,80% για τις ποσότητες 0,2 και 0,3gr αντίστοιχα, και φτάνει στο μέγιστο για τις ποσότητες 0,5 και 0,7gr με μία μικρή μεταξύ τους διαφορά 95.56% και 97,22%. Αναφορικά με την ποσότητα  $q_e$ , φαίνεται να παρουσιάζει σταδιακή μείωση από την ποσότητα 0,05gr όπου  $q_e=17,80\text{mg/g}$  είναι η μέγιστη, έως το  $q_e=3,47\text{mg/g}$  για την ποσότητα 0,7gr όπου είναι η ελάχιστη.

Συγκριτικά για τα δύο μέταλλα οι τιμές του ποσοστού μείωσης της συγκέντρωσής του στο υδατικό διάλυμα είναι μεγαλύτερες για τον Zn με τη μέγιστη διαφορά να παρουσιάζεται για τις ποσότητες 0,1, 0,2 0,3gr ατταπουλγίτη. Ακόμη φαίνεται πως για ποσότητες 0,05, 0,5, 0,7gr ατταπουλγίτη οι τιμές των  $q_e$  για τα δύο μέταλλα είναι σχεδόν ίσες, ενώ για τις ποσότητες 0,1, 0,2, 0,3 gr ατταπουλγίτη παρουσιάζεται το μέγιστο της διαφοράς με αυτές του ψευδαργύρου να υπερέχουν.

Συνολικά παρατηρείται πως με αύξηση της ποσότητας του ατταπουλγίτη, αυξάνεται και το ποσοστό απομάκρυνσης των ιόντων  $Zn^{2+}$  και  $Ni^{2+}$  με προσρόφηση από το διάλυμα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι η μεγαλύτερη ποσότητα προσροφητικού υλικού συνεπάγεται μεγαλύτερη έκταση διαθέσιμης επιφάνειας του υλικού για προσρόφηση. Αντιθέτως, η  $q_e$  φαίνεται να ελαττώνεται και αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί ως ότι η ίδια ποσότητα μετάλλου καλείται να καλύψει όλο και μεγαλύτερη έκταση επιφάνειας του υλικού προσρόφησης. Έτσι αναμένεται να μείνουν ακάλυπτες ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του υλικού προσρόφησης, άρα και η ποσότητα του μετάλλου ανά μονάδα μάζας του υλικού να είναι μικρότερη (Gupta, Bhattacharyya, 2008).

Για το επόμενο μέρος του πειράματος επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η ποσότητα του 0,5gr ατταπουλγίτη καθώς αποδείχθηκε αρκετά αποτελεσματική ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων από το διάλυμα μέσω της προσρόφησης (μείωση 98,7% για τον Zn και 95,56% για το Ni), αφού προσφέρει αρκετή επιφάνεια για επαφή με το διάλυμα, αλλά και οικονομία υλικού στο λίτρο για μεγαλύτερης κλίμακας εφαρμογές.

Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου μέρους του πειράματος δηλαδή, πως με αύξηση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού αυξάνεται η απομάκρυνση των μετάλλων από το υδατικό διάλυμα και ελαττώνεται η  $q_e$ , συμφωνούν με αυτά πειραματικών εργασιών των: (Bourliva, Sikalidis et al. 2018) για την προσρόφηση  $Ni^{2+}$  από ατταπουλγίτη, (Potgieter et al., 2006) για την προσρόφηση  $Ni^{2+}$  από παλυγορσικήτη, (Bourliva, 2013) για την προσρόφηση  $Zn^{2+}$   $Ni^{2+}$  από ατταπουλγίτη, (Falayi, 2014) για την προσρόφηση  $Ni^{2+}$  από θερμικά επεξεργασμένο ατταπουλγίτη, (Bhattacharya, 2006) για την προσρόφηση  $Zn^{2+}$  από ενεργοποιημένη άργιλο, (Falayi, 2013) για την προσρόφηση  $Ni^{2+}$  από θερμικά επεξεργασμένο ατταπουλγίτη, (Veli, Alyüz, (2007) για την προσρόφηση  $Zn^{2+}$  από μπετονίτη. Οι πειραματικές συνθήκες στις εν λόγω εργασίες ήταν παρόμοιες ή διαφορετικές με  $pH=4,8-7$ , ποσότητα προσροφητικού υλικού 1-100gr/L, αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα 50-100mg/L και χρόνο επαφής προσροφητικού υλικού-υδατικού διαλύματος 35'- 4 ώρες .

## **Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα σε σταθερή τιμή θερμοκρασίας- Ισόθερμες προσρόφησης**

### Πειραματική διαδικασία

Για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα στο φαινόμενο της προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκε θερμικά επεξεργασμένος ατταπουλγίτης μεγέθους κόκκων 0,25-0,5mm, ποσότητας 0,5gr, σε 25ml διαλύματος  $pH=5\pm 0,2$  και συγκέντρωσης 20,50,100,200,400 mg/L Zn ή Ni. Ατταπουλγίτης και διάλυμα τοποθετήθηκαν σε μπουκάλια πολυαιθυλενίου των 50ml και παρέμειναν σε επαφή και σε μηχανική ανατάραξη (150 χτύποι/λεπτό) για 24 ώρες σε θάλαμο με συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας 15,25 και 35°C. Για κάθε διαφορετική αρχική συγκέντρωση μετάλλου έγιναν τρεις επαναλήψεις. Μετά το πέρας του 24ώρου έγινε διαχωρισμός του διαλύματος με τη χρήση διηθητικού χαρτιού (με τη βαρύτητα) και το διάλυμα συλλέχθηκε προκειμένου να γίνει μέτρηση της συγκέντρωσης των μετάλλων σε αυτό.

Για τα αποτελέσματα που παραθέτονται στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των επαναλήψεων. Τα πειραματικά αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν στην εφαρμογή των ισόθερων μοντέλων Freundlich, Langmuir, Temkin, ώστε να κατασκευαστούν οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης, δηλαδή τα σχηματικά διαγράμματα  $q_e-C_e$ , όπου  $q_e$  όπως είναι η μάζα του προσροφούμενου μετάλλου ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (mg/g) και  $C_e$  η συγκέντρωση ισορροπίας του μετάλλου στο διάλυμα σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας.

Η ποσότητα  $q_e$  αποτελεί εκτίμηση της ποσότητας της προσροφούμενης ουσίας ως προς τη μάζα του προσροφητικού υλικού αλλά και της έκτασης επικάλυψης της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου από την προσροφούμενη ουσία, και οι ισόθερμες καμπύλες με τις εκάστοτε παραμέτρους παρέχουν ποιοτικές πληροφορίες σχετικά με τη διαδικασία της προσρόφησης.

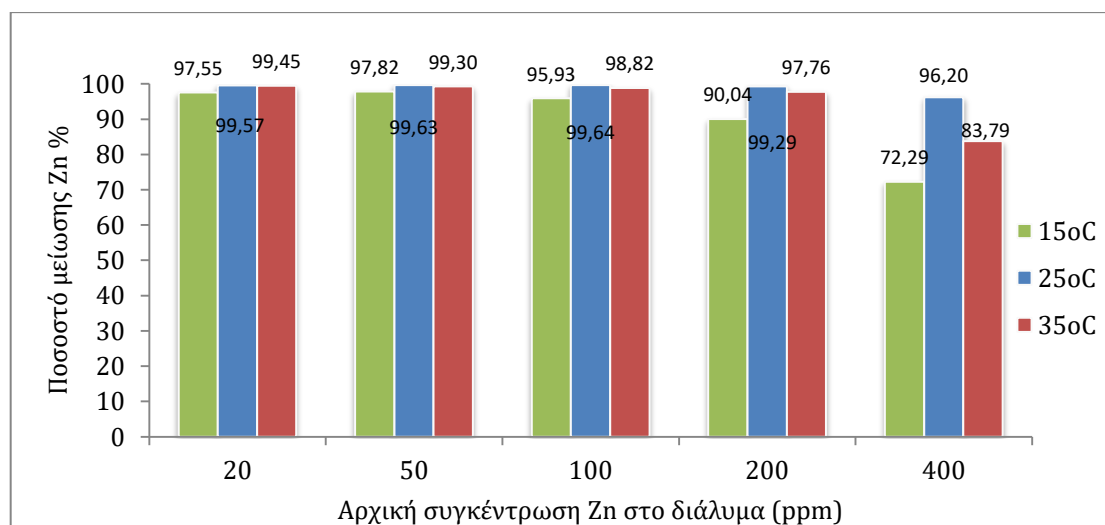
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για κάθε μέταλλο χωριστά και ακολουθεί η συζήτησή τους. Σκοπός αυτού του μέρους του πειράματος είναι να φανερωθεί κατά πόσο επηρεάζει η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα το φαινόμενο της προσρόφησης σε περιβάλλον με σταθερή θερμοκρασία.

## Αποτελέσματα για την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ψευδαργύρου στο υδατικό διάλυμα

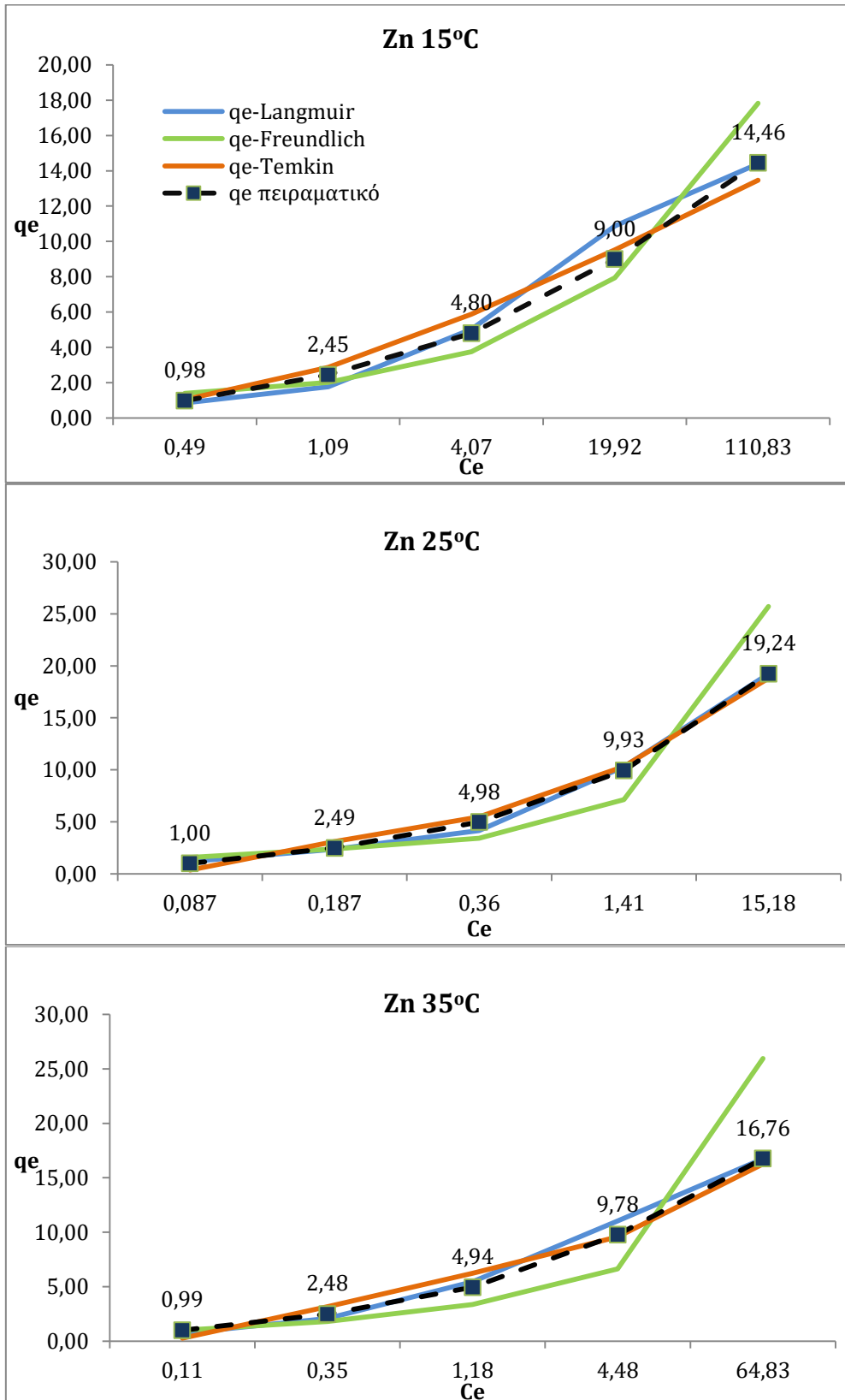
Από το Γράφημα 5 φαίνεται πως με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσής του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα το ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων ελαττώνεται σταδιακά από το 97,55% στο 72,29% για τους 15°C, από 99,57 σε 96,20% για τους 25°C και από 99,45 σε 83,79% για τους 35°C. Αυτό υποδηλώνει πως η μεγαλύτερη απομάκρυνση του μετάλλου από το διάλυμα για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες επιτυγχάνεται στις μικρότερες αρχικές συγκεντρώσεις.

Οι καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης του ψευδαργύρου παρουσιάζονται στο Γράφημα 6 και οι παράμετροι των μοντέλων Freundlich, Langmuir, Temkin στον Πίνακα 7. Αρχικά, από το Γράφημα 6 παρατηρείται πως με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα η  $q_e$  αυξάνεται από τα 20 στα 400mg/L, αυξάνεται η τιμή της  $q_e$ , από τα 0,98 στα 14,46 mg/g, το 1 στα 19,24mg/g και το 0,99 στα 16,76mg/g για τις θερμοκρασίες 15,25,35°C αντίστοιχα. Για τις τιμές αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου ως τα 200ppm οι τιμές των  $q_e$  είναι σχεδόν ίσες για τις τρεις θερμοκρασίες, και στα 400ppm παρατηρείται η μέγιστη διαφορά με αυτή των 25°C να παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή 19,24mg/g αλλά παράλληλα και την μικρότερη  $C_e$ . Επομένως συγκριτικά για τις τρεις τιμές θερμοκρασίας φαίνεται πως αυτή των 25°C, ευνοεί την απομάκρυνση των μετάλλων από το διάλυμα.

**Γράφημα 5** Γραφική απεικόνιση του ποσοστού μείωσης της αρχικής συγκέντρωσης του Zn στο διάλυμα για κάθε τιμή  $C_0$  και  $T$  που μελετήθηκε



**Γράφημα 6** Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης του Zn στο ορυκτό ατταπουλγίτης. Οι καμπύλες αναφέρονται στη μη-γραμμική προσαρμογή των μοντέλων Freundlich, Langmuir, Temkin ενώ προβάλλονται και οι πειραματικές τιμές  $q_e$ .



**Πίνακας 7** Οι παράμετροι των ισόθερμων μοντέλων Langmuir, Freundlich, Temkin για τον Zn στις θερμοκρασίες 15, 25, 35°C

T°C	Freundlich			Langmuir				Temkin		
	R <sup>2</sup>	1/n	Kf	R <sup>2</sup>	Q <sub>0</sub> (mg/g)	b (L/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	A <sub>T</sub>	B <sub>T</sub>
15	0,938	0,47	1,94	0,995	15,5	0,11	0,021- 0,298	0,985	2,38	2,47
25	0,897	0,54	5,91	0,999	21,09	0,67	0,003- 0,068	0,994	12,06	3,62
35	0,89	0,51	3,09	0,999	17,42	0,38	0,006- 0,114	0,983	9,04	2,57

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων των ισόθερμων μοντέλων Freundlich, Langmuir, Temkin χρησιμοποιήθηκε η γραμμική μορφή της εκάστοτε εξίσωσης. Οι παράμετροι των μοντέλων, οι σταθερές προσρόφησης και οι συντελεστές συσχέτισης R<sup>2</sup>, συνοψίζονται στον Πίνακα 8. Από τα στοιχεία του Πίνακα 8 φαίνεται πως για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες το μοντέλο του Langmuir έχει πολύ καλή εφαρμογή στα πειραματικά δεδομένα σε όλες τις θερμοκρασίες (R<sup>2</sup>>0,995), αλλά και το μοντέλο του Temkin δείχνει επίσης να έχει καλή εφαρμογή (R<sup>2</sup>>0,983). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ίσως συνδυαστικό μηχανισμό προσρόφησης. Οι τιμές της σταθεράς R<sub>L</sub> για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις και στις τρεις τιμές θερμοκρασίας, βρίσκονται κάτω από τη μονάδα και πάνω από το μηδέν (R<sub>L</sub>=0,003-0,298) κάτι που υποδηλώνει ότι η διαδικασία για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες ευνοείται (Webber, Chakkravorti, 1976). Η μέγιστη τιμή της Q<sub>0</sub> δηλαδή της μέγιστης κάλυψης του προσροφητικού υλικού από το μέταλλο (mg/g), παρατηρήθηκε στους 25°C.

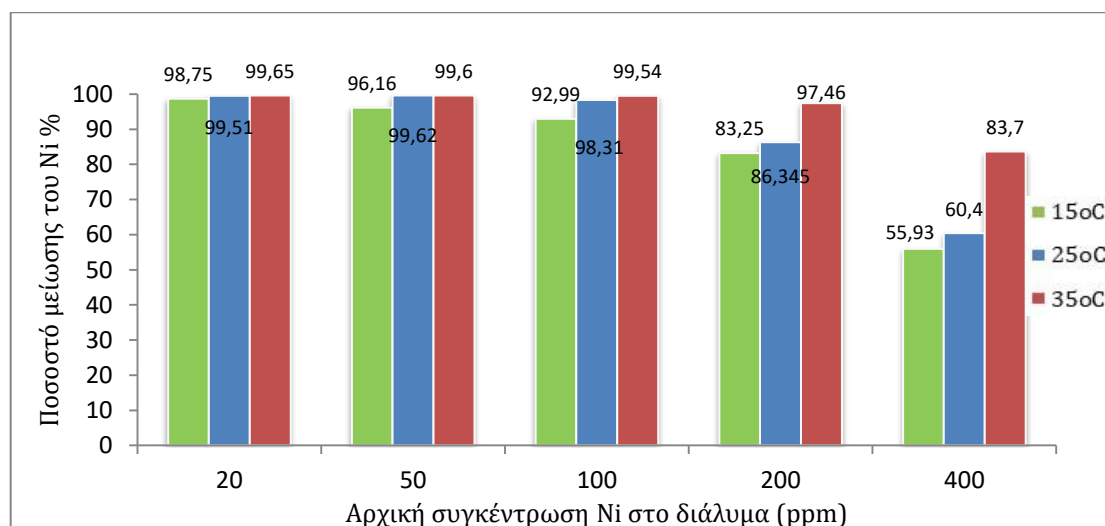
Για τον ψευδάργυρο από τις τρεις τιμές θερμοκρασίας που δοκιμάστηκαν ως παράμετρος επίδρασης στο φαινόμενο της προσρόφησης φαίνεται πως αυτή των 25°C έχει τη βέλτιστη επίδραση από άποψη μείωσης της συγκέντρωσης του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα και μεταφοράς του στην επιφάνεια του ορυκτού (Q<sub>0</sub>).

### Αποτελέσματα για την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης νικελίου στο υδατικό διάλυμα

Από το Γράφημα 7 φαίνεται πως το ποσοστό μείωσης της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου μειώνεται με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσής του στο υδατικό διάλυμα από 98,75 σε 55,93% για τους 15°C, από 99,51 σε 60,04% για τους 25°C και από 99,65 σε 83,70% για τους 35°C. Φαίνεται επομένως πως η μεγαλύτερη απομάκρυνση του μετάλλου από το διάλυμα για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες επιτυγχάνεται για τις μικρότερες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου.

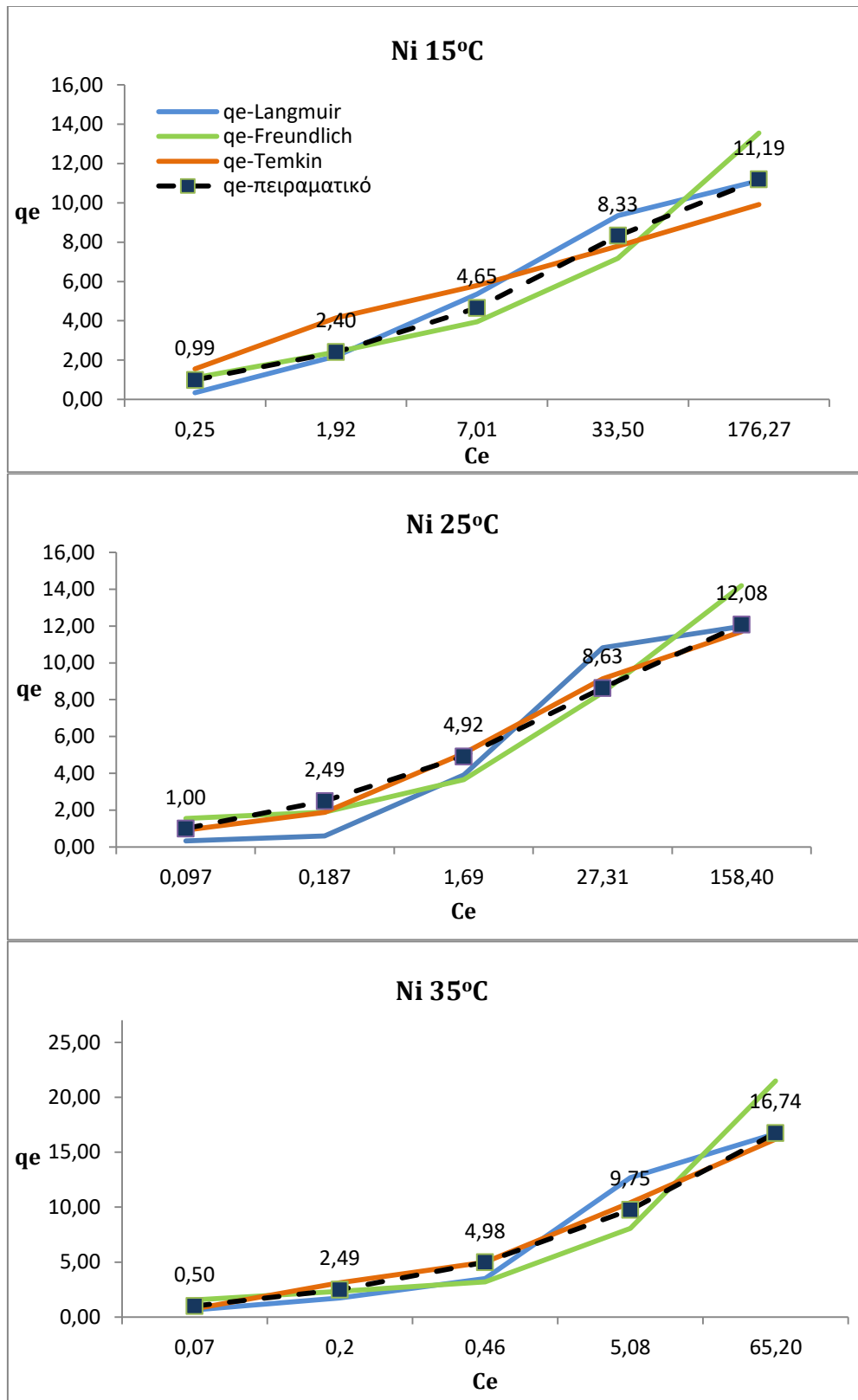
Οι καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης του νικελίου παρουσιάζονται στο Γράφημα 8 και οι παράμετροι των μοντέλων Freundlich, Langmuir, Temkin στον Πίνακα 8. Όπως και για τον ψευδάργυρο παρατηρείται πως με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα από τα 20 ως τα 400mg/L, αυξάνεται η τιμή της  $q_e$ , από τα 0,99 στα 11,19mg/g, το 1 στα 12,08mg/g και το 0,50 στα 16,74mg/g για τις θερμοκρασίες 15,25,35°C αντίστοιχα. Συγκριτικά για τις τρεις τιμές θερμοκρασίας, μέγιστη τιμή  $q_e$  παρατηρείται στους 35°C αλλά και οι μικρότερες τελικές συγκεντρώσεις του μετάλλου στο διάλυμα, επομένως θεωρείται ευνοϊκότερη για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου από το διάλυμα.

**Γράφημα 7** Γραφική απεικόνιση του ποσοστού μείωσης της αρχικής συγκέντρωσης του Ni στο διάλυμα, για κάθε τιμή Co και T που μελετήθηκε





**Γράφημα 8** Ισόθερμες προσρόφησης του Ni στο ορυκτό ατταπουλγίτης. Οι καμπύλες αναφέρονται στη μη-γραμμική προσαρμογή των μοντέλων Freundlich, Langmuir, Temkin, ενώ προβάλλονται και οι πειραματικές τιμές  $q_e$ .



**Πίνακας 8** Οι παράμετροι των ισόθερμων μοντέλων Langmuir, Freundlich, Temkin για το Ni στις θερμοκρασίες 15, 25, 25°C

T°C	Freundlich			Langmuir				Temkin		
	R <sup>2</sup>	1/n	Kf	R <sup>2</sup>	Q <sub>0</sub> (mg/g)	b (L/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	A <sub>T</sub>	B <sub>T</sub>
15	0,987	0,38	1,88	0,996	11,51	0,15	0,016-0,39	0,899	13,44	1,28
25	0,837	0,36	2,50	0,996	12,22	0,30	0,08-0,25	0,991	19,35	1,46
35	0,872	0,45	3,74	0,998	17,15	0,57	0,004-0,15	0,993	19,84	2,26

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων των ισόθερμων μοντέλων Freundlich, Langmuir, Temkin χρησιμοποιήθηκε η γραμμική μορφή της εκάστοτε εξίσωσης. Οι παράμετροι των μοντέλων, οι σταθερές προσρόφησης και οι συντελεστές συσχέτισης R<sup>2</sup>, συνοψίζονται στον Πίνακα 8. Από τα στοιχεία του Πίνακα 8 φαίνεται πως το μοντέλο του Langmuir εφαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα πολύ καλά με συντελεστή συσχέτισης και για τις τρεις θερμοκρασίες αγγίζει σχεδόν τη μονάδα R<sup>2</sup>>0,995. Επίσης, οι τιμές της σταθεράς R<sub>L</sub> για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις και στις τρεις τιμές θερμοκρασίας, βρίσκονται κάτω από τη μονάδα και πάνω από το μηδέν (R<sub>L</sub>=0,004-0,39) ένδειξη ότι η διαδικασία για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες ευνοείται (Webber, Chakkravorti, 1976). Η μέγιστη τιμή της Q<sub>0</sub> παρατηρήθηκε στους 35°C. Παράλληλα και το μοντέλο του Temkin φαίνεται να εφαρμόζει καλά για τις θερμοκρασίες 25, 35°C (R<sup>2</sup>=0,991, 0,993).

Για το νικέλιο από τις τρεις τιμές θερμοκρασίας που δοκιμάστηκαν ως παράμετρος επίδρασης στο φαινόμενο της προσρόφησης φαίνεται πως η μεγαλύτερη των 35°C, έχει τη βέλτιστη επίδραση από άποψη μείωσης της συγκέντρωσης του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα και μεταφοράς του στην επιφάνεια του ορυκτού (Q<sub>0</sub>).

## Συζήτηση αποτελεσμάτων για τα δύο μέταλλα

Και για τα δύο μέταλλα παρατηρήθηκε πως με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσής τους στο υδατικό διάλυμα αυξάνεται η  $q_e$  και μειώνεται το ποσοστό απομάκρυνσής τους από το διάλυμα. Στο συγκεκριμένο μέρος του πειράματος η ποσότητα του προσροφητικού υλικού ατταπουλγίτης (0,5gr/25ml) -και συνεπώς η έκταση της διαθέσιμης επιφάνειας για προσρόφηση-είναι σταθερή, επομένως ο αριθμός των ενεργών και διαθέσιμων αρνητικά φορτισμένων θέσεων είναι ορισμένος. Κάθε φορά με τη μεταβολή της συγκέντρωσης των μετάλλων, διαφορετικό πλήθος μεταλλικών ιόντων διατίθεται να τις καλύψει. Όταν το πλήθος των ιόντων των μετάλλων είναι μεγαλύτερο σε αριθμό από τις διαθέσιμες για προσρόφηση θέσεις στην επιφάνεια του ορυκτού, η προσρόφηση μειώνεται ή και παύει να εξελίσσεται

Η μορφή της ισόθερμης καμπύλης των πειραματικών δεδομένων και για τα δύο μέταλλα χαρακτηρίζεται αρχικά από μικρή κλίση η οποία αυξάνεται ελαφρά με την αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα. Η ίδια τάση επαναλαμβάνεται σε όλες τις θερμοκρασίες, που σημαίνει πως τα υλικά αντέδρασαν μεταξύ τους παρομοίως σε όλες τις θερμοκρασίες (το κάθε μέταλλο χωριστά). Για το νικέλιο στις θερμοκρασίες των 15 και 25°C η καμπύλη φαίνεται να τείνει να λάβει ένα μέγιστο κλίσης. Η γενική εικόνα είναι πως η καμπύλη δεν δείχνει να φτάνει ένα μέγιστο κλίσης, γεγονός που οφείλεται ίσως στο ότι δεν έχουν καλυφθεί όλες οι διαθέσιμες θέσεις για προσρόφηση στην επιφάνεια του ορυκτού. Ενδεχομένως για μεγαλύτερες τιμές αρχικής συγκέντρωσης (>400ppm) να μπορούσε να επιτευχθεί μεγαλύτερη επιφανειακή κάλυψη του ορυκτού, αλλά και να διεξαχθούν πιο διαφορετικά αποτελέσματα για τη διαδικασία της προσρόφησης με την εφαρμογή των μοντέλων-αυτό μπορεί να αποτελέσει αντικείμενο για περαιτέρω έρευνα. Ο μηχανισμός απομάκρυνσης των μετάλλων από το υδατικό διάλυμα θεωρείται πως είναι αυτός της προσρόφησης, τον οποίο περιγράφουν τα μοντέλα, και δεν εξετάζεται το ενδεχόμενο απομάκρυνσής τους με καθίζηση.

Για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες καλή εφαρμογή φάνηκαν να έχουν τα μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης Langmuir και Temkin, με του Langmuir να εφαρμόζεται καλύτερα και για τα δύο μέταλλα σε όλες τις τιμές θερμοκρασίας. Αυτό μπορεί να σημαίνει για τη διαδικασία της προσρόφησης πως είναι μονοστρωματική και επιφανειακή. Η ταυτόχρονα καλή εφαρμογή των δύο μοντέλων ίσως υποδηλώνει συνδυαστικό μηχανισμό προσρόφησης και ετερογένεια της επιφάνειας του δείγματος. Το υλικό προσρόφησης που χρησιμοποιήθηκε αποτελεί ετερογενές στερεό μίγμα (Zotiadis, Argyraki,2013), οπότε υπάρχει έδαφος για περαιτέρω μελέτη του φαινομένου.

Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου μέρους του πειράματος ως προς το ότι με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσής των μετάλλων στο υδατικό διάλυμα αυξάνεται η  $q_e$  και μειώνεται το ποσοστό απομάκρυνσής τους συμφωνούν με αυτά πειραμάτων των εργασιών των (Bourliva, Sikalidis et al. 2018) για την προσρόφηση  $Ni^{2+}$  από ατταπουλγίτη, (Potgieter et al., 2006) για την προσρόφηση  $Ni^{2+}$  από παλυγορσικήτη, (Bourliva,2013) για την προσρόφηση  $Zn^{2+}$   $Ni^{2+}$  από ατταπουλγίτη, (Falayi Ntuli,,2014) για την προσρόφηση  $Ni^{+2}$  από θερμικά επεξεργασμένο ατταπουλγίτη, (El-Mofty, Ashour,El-Shall,2008) για την προσρόφηση  $Ni^{2+}$  από ατταπουλγίτη (Falayi, Ntuli,2013) για την προσρόφηση  $Ni^{+2}$  από θερμικά επεξεργασμένο ατταπουλγίτη. Παρότι οι πειραματικές συνθήκες στις αναφερόμενες εργασίες δεν ήταν ίδιες με αυτές του πειράματος της παρούσας εργασίας και ο κοινός τόπος τους ήταν το υλικό προσρόφησης και τα μέταλλα στο υδατικό διάλυμα, το ότι το μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir φάνηκε να έχει καλή εφαρμογή στα πειραματικά δεδομένα και πως με αύξηση της συγκέντρωσης μετάλλου στο υδατικό διάλυμα αυξάνεται η  $q_e$  είναι κοινό συμπέρασμα.

## Σύνοψη

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των θεσπισμένων μπορούν μακροπρόθεσμα να έχουν επιβλαβή επίδραση σε όλους τους κρίκους της τροφικής αλυσίδας με πολλές φορές τελικό αποδέκτη και ζημιωμένο τον άνθρωπο. Ως εκ τούτου επιδιώκεται η απομάκρυνσή τους από εδάφη και ύδατα με χρήση διάφορων τεχνικών μεταξύ αυτών και η προσρόφηση. Η προσρόφηση αποτελεί τεχνική απομάκρυνσης μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα και προϋποθέτει την ύπαρξη ενός υλικού που θα χρησιμοποιηθεί ως επιφάνεια δέσμευσης των μετάλλων. Το αργιλικό ορυκτό ατταπουλγίτης έχει χρησιμοποιηθεί για αυτόν τον σκοπό, λόγω των διαπιστωμένων ιδιοτήτων του να έλκει και να δεσμεύει στην επιφάνειά του κατιόντα όταν έρθει σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα που τα περιέχει (Haden 1961, Murray 1999).

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της αλλαγής ορισμένων μεταβλητών -pH διαλύματος, ποσότητα προσροφητικού υλικού, αρχική τιμή συγκέντρωσης μετάλλου, T- στο φαινόμενο της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων ψευδάργυρος και νικέλιο σε υδατικά διαλύματα από το ορυκτό ατταπουλγίτης. Το pH φαίνεται να επιδρά σημαντικά στο φαινόμενο μιας και διαμορφώνει την ιοντική μορφή των μετάλλων στο υδατικό διάλυμα με πιο ευνοϊκές για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, τις τιμές pH=5-7. Η αύξηση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού φάνηκε να οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού μείωσης των μετάλλων από το υδατικό διάλυμα, αλλά και μείωση της qe. Η αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων στο υδατικό διάλυμα οδηγεί σε αύξηση της qe αλλά μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης των μετάλλων. Συγκριτικά για τις τρεις θερμοκρασίες 15,25,35°C, οι υψηλότερες των 25,35°C φαίνεται να ευνοούν περισσότερο τη διαδικασία. Επίσης, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερα για τον Zn από ότι για το Ni. Ο μηχανισμός απομάκρυνσης των μετάλλων από το υδατικό διάλυμα θεωρείται πως είναι αυτός της προσρόφησης, τον οποίο περιγράφει το μοντέλο Langmuir που φαίνεται να εφαρμόζει καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα.

## Βιβλιογραφία

- Alloway B.J. (2016), Zinc in Soils and Crop Nutrition, chap.2, p.14-23.
- Appelo C., Postma D. (2005) Geochemistry, groundwater and pollution, Balkena publishing 2<sup>nd</sup> edition.
- Arias, F., & Sen, T. K. (2009). Removal of zinc metal ion (Zn<sup>2+</sup>) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 348(1-3), 100–108.
- ASTDR (2005), Toxicological profile for Nickel.
- ASTDR (2005), Toxicological profile for Zinc.
- Alvarez-Ayuso E. and Garcia-Sanchez A. 2003. Palygorskite as a Feasible Amendment to Stabilize Metal Polluted Soils, *Environmental Pollution* 125, p.337-344
- Barrer R.M., Mackenzie N. (1954), Sorption BY Attapulgate. Part 1. Availability of intracrystalline channels vol58, p.560.
- Bayat, B. (2002). Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes. *Journal of Hazardous Materials*, 95(3), p. 251–273.
- Bhattacharya A. K., Mandal S. N., & Das S. K. (2006). Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 123(1-2), p. 43–51.
- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140(2), p. 114–131.
- Blume, H.P., Brümmer, G. (1991), Prediction of heavy metal behavior in soil by means of simple field tests. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 22(2), p.164–174.
- Bourliva, A., Sikalidis, A. K., Papadopoulou, L., Betsiou, M., Michailidis, K., Sikalidis, C., & Filippidis, A. (2018). Removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by adsorption onto natural palygorskite and vermiculite. *Clay Minerals*, 53(01), p.1–15.
- Brady, John B., and Boardman, Shelby J., 1995, Introducing Mineralogy Students to X-ray Diffraction Through Optical Diffraction Experiments Using Lasers. *Jour. Geol. Education*, v. 43 #5, p.471-476
- Brady C.N., Weil R.R. (1990), *The Nature and Properties of SOILS* (14<sup>th</sup> Ed.), Chapter 8, p.310-347
- Brigatti M.F., Corradini F., Franchini G.C., Mazzoni S., Medici L., Poppi L. (1995), Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-water: exchange of Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 9, p. 383-395.

- Bruemmer G.W., Gerth J., Herms U. (1986), Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils, p.382-398.
- Callen R. A. 1984, Clays of the Palygorskite-Sepiolite Group: Depositional Environment, Age and Distribution, Developments in Sedimentology, vol.37, p.1-37.
- Chai W., Huang Y., Su S., Han G., Liu J., Cao Y., (2017), Adsorption of Zn (II) onto natural minerals in wastewater. A comparative study of Bentonite and Kaolinite, Physicochemical Problems Mineral Processing, 53(1), p.264-278.
- Chantawong V., Harvey N. W., & Bashkin V. N. (2003). Comparison of heavy metal adsorption by Thai kaolin and ball clay. Water, Air, and Soil Pollution, 148(1/4), p.111-125.
- Chen, H.; Wang, A. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. J. Colloid Interface Sci. 2007, 307, 309-316
- Christensen, J. B., Jensen, D. L., & Christensen, T. H. (1996), Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater. Water Research, 30(12), p. 3037-3049.
- Churchman, G. J., Gates, W. P., Theng, B. K. G., & Yuan, G. (2006). Chapter 11.1 Clays and Clay Minerals for Pollution Control. Handbook of Clay Science, Chapter 11.1, p. 625-675.
- Clementi E., Raimondi D.L. and Reinhardt W.P. , J. Chem. Phys. 1963, 38, 2686.
- Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. , Echeverría M.R.J. , Cremades E., Barragán F. and Alvarez S., in "Covalent radii revisited", Dalton Trans., 2008.
- Dada A., Olalekan A., Olatunya A. (2012), Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> onto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, Journal of Applied Chemistry Volume 3, p.38-45.
- Elliott, H. A., Liberati, M. R., & Huang, C. P. (1986). Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils. Journal of Environment Quality, 15(3), 214.
- El-mofty S.E., Ashour F.H., El-Shall H., (2008), Adsorption Mechanism of Toxic Metal Ions by Clay (Attapulgite). In Proceedings of the Twelfth International Water Technology Conference, IWTC12 2008, Alexandria, Egypt, 1 January, p. 403-414.
- Essington M.E. (2004), Soil and water chemistry: An integrative approach. CRC Press LLC, Florida, U.S.A.
- Falayi, T., & Ntuli, F. (2015), Effect of attapulgite calcinations on heavy metal adsorption from acid mine drainage, Korean Journal of Chemical Engineering, vol.32(4) , p.707-716.
- Falayi, T., & Ntuli, F. (2013), Thermally activated attapulgite as an adsorbent for heavy metals, 3<sup>rd</sup> Conference on Medical Sciences and Chemical Engineering, p.16-21.

- Falayi, T., & Ntuli, F. (2014), Removal of heavy metals and neutralisation of acid mine drainage with un-activated attapulgite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), p. 1285–1292.
- Fan, Q., Li, Z., Zhao, H., Jia, Z., Xu, J., & Wu, W. (2009). Adsorption of Pb(II) on palygorskite from aqueous solution: Effects of pH, ionic strength and temperature. *Applied Clay Science*, 45(3), 111–116
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010), Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), p.2–10.
- Freundlich H.M.F. (1906), Over the adsorption in solution, *J.Phys.Chem.*57, p.385-471.
- Galan E., Pozo M. (2011), Palygorskite and Sepiolite Deposits in Continental Environments. *Description, Genetic Patterns and Sedimentary Settings*, p.125-173.
- Garcia-Romero E., Suarez M. (2011), on the chemical composition of Sepiolite and Palygorskite.
- Ghadiri, M., Chrzanowski, W., & Rohanzadeh, R. (2015) Biomedical applications of cationic clay minerals , p. 29468.
- Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm: I.Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), p.755-765.
- Giustetto R., Chiari G. (2004) Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction. *European Journal of Mineralogy*, 16, p.521-532.
- Haden W.L.Jr. (1961) Attapulgite: Properties and Uses, *Clays and Clay Minerals*; vol.10, no.1, p.284-290.
- Harter, R. D. (1983), Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper, Zinc, and Nickel1, *Soil Science Society of America Journal*, p.47-51.
- Jackson M.L. (1958) *Soil Chemical analysis* Ed.Prentice-Hall inc. Englewood Cliffs, N.J., p.59-67
- Jaggi, N., Vij, D. R. (2007), Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, p.411–450
- Kabata-Pendias A. and H. Pendias (2001), *Trace Elements in Soils and Plants* (3d ed.) CRC Press, Boca Raton, p.365.
- Kanti T.S., Khoo C. (2013), Adsorption Characteristics of Zinc (Zn<sup>2+</sup>) from Aqueous Solution by Natural Bentonite and Kaolin Clay Minerals: A comparative Study, *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering*, 2, p.1-6.
- Kareem K.A. (2016), Removal and Recovery of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution using Avena Fatua Seed Husk, *Ibn Al-Haitham Jour. for Pure & Appl. Sci.*, Vol. 29 (3).
- Kaya, A., & Ören, A. H. (2005). Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1-3), p.183–189.



- Khan, S. A., Riaz-ur-Rehman, & Khan, M. A. (1995). Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Management*, 15(4), p. 271–282.
- Kastritis D. , Mposkos E., Kacandes G.H. (2003) The palygorskite and Mg-Fe smectite clay deposits of the Ventsia basin, western Macedonia, Greece. In: Eliopoulos et al. (Eds), *Proceedings of the 7th SGA-Mineral exploration and Sustainable Development Meeting*, Millpress, Rotterdam, 891-894.
- Langmuir, I. (1916), *The constitution and fundamental properties of solids and liquids Part I*, *Solids Journal of the American Chemical Society*, 38(11), p.2221–2295.
- Lin, S. (2002). Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 92(3), p. 315–326
- Lindsay W.L. (1979) *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons Inc.
- Mellah, A., & Chegrouche, S. (1997).The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. *Water Research*, 31(3), p. 621–629
- Murray,H.H. *Applied clay mineralogy today and tomorrow*. (1999) *Clay minerals* 34, p.39-49.
- Persson, I. (2010). Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? *Pure and Applied Chemistry*, vol.82,no 10, p. 1901–1917.
- Potgieter, J. H., Potgieter-Vermaak, S. S., & Kalibantonga, P. D. (2006).Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering*, 19(5), p. 463–470.
- Pradas, E. G., Sánchez, M. V., Cruz, F. C., Viciana, M. S., & Pérez, M. F. (1994). Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. *Journal of Chemical Technology AND Biotechnology*, 59(3), p. 289–295
- Pyrgaki, K., Messini, P., & Zotiadis, V. (2018). Adsorption of Pb and Cu from Aqueous Solutions by Raw and Heat-Treated Attapulgitic Clay. *Geosciences*, 8(5), 157.
- Pyykkö, P., & Atsumi, M. (2009).Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1-118. *Chemistry - A European Journal*, 15(1), 186–197
- P. Pyykkö and M. Atsumi, Molecular Double-Bond Covalent Radii for Elements E112, *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 12770-12779
- Sen Gupta S., Bhattacharyya K.G. (2008) Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, 87, p.46-58.
- Sen, T. K., & Gomez, D. (2011).Adsorption of zinc (Zn<sup>2+</sup>) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*, 267(2-3), p.286–294.
- Sheikhhosseini, A.; Shirvani, M.; Shariatmadari, H. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on attapulgitic and sepiolite silicate clay minerals. *Geoderma* 2013, 192, 249–253

- Singer A. (1989), Palygorskite and Sepiolite-The enigmatic clay minerals, p.213-216
- Slater, J. C. (1964), Atomic Radii in Crystals. The Journal of Chemical Physics, 41(10), p.3199–3204.
- Sposito G. (1980), Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils, Soil.Sci.Soc.Am.J. vol.44, p. 652-654
- Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., & Delacroix, A. (2003).Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinus sylvestris. Journal of Hazardous Materials, 105(1-3), p. 121–142
- Tempkin M.I., Pyzhev V., Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, Acta Phys. Chim. USSR 12 (1940), p. 327–356
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M. R., & Montanarella, L. (2016), Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. Environment International, 88, p. 299–309.
- Triantafyllou S., E. Christodolou, P. Neou-Syngouna, Removal of nickel and cobalt from aqueous solutions by Na-activated bentonite, Clays Clay Miner. 47 (5) (1999) 567–572.
- Turekian K. K., Wedepohl K. H. (1961), Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. Geological Society of America Bulletin, 72(2), p.175-191
- USDA Technical Services (2010), Technical Evaluation Report Attapulgitic, p.1-10
- Veli, S., & Alyüz, B. (2007), Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. Journal of Hazardous Materials, 149(1), p. 226–233
- Vengris T., Binkien R., Sveikauskait A. (2001), Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. Applied Clay Science, 18, 183-190.
- Vernon-Parry, K. D. (2000), Scanning electron microscopy: an introduction. III-Vs Review, 13(4), p.40–44
- Viraraghavan T., Kapoor A. (1994) Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. Applied Clay Science, 9, p. 31-49
- Wang W., Chen H., Wang A. (2007), Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite. Separation and Purification Technology, 55, p.157-164
- Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974), Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. AIChE Journal, 20(2), p. 228–238
- Weaver C.E., Pollard D.L (1973)., Developments in Sedimentology Volume 15, Chapter 9 Attapulgitic and Palygorskite, .119-126 (IAK)
- WHO Guidelines for Drinking-water Quality 4<sup>th</sup> Edition (2011)

- Zotiadis, V.; Argyraki, A.; Theologou, E. A Pilot Scale Application of Attapulgitic Clay for Stabilization of Toxic Elements in Contaminated Soil. J. Geotech. Geoenviron. Eng. 2012, 138, p.633–637.
- Zotiadis, V. and Argyraki, A. (2013) Development of innovative environmental applications of attapulgite clay. Bulletin of the Geological Society of Greece, Proceedings of the 13th International Congress Chania, Sept. 2013, vol. XLVII No. 2, p.992-1001
- Μπούρλιβα Α. (2013), Διδακτορική διατριβή ‘Χρήση φυσικών αργίλων στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και αστικά και βιομηχανικά λύματα’
- Τσιραμπίδης Α. (2005), Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδος. Εκδ. Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη

#### Ηλεκτρονικές πηγές

1. <https://www.mindat.org/min-3072.html>
2. <http://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/>
3. [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)
4. [www.webelements.com](http://www.webelements.com)

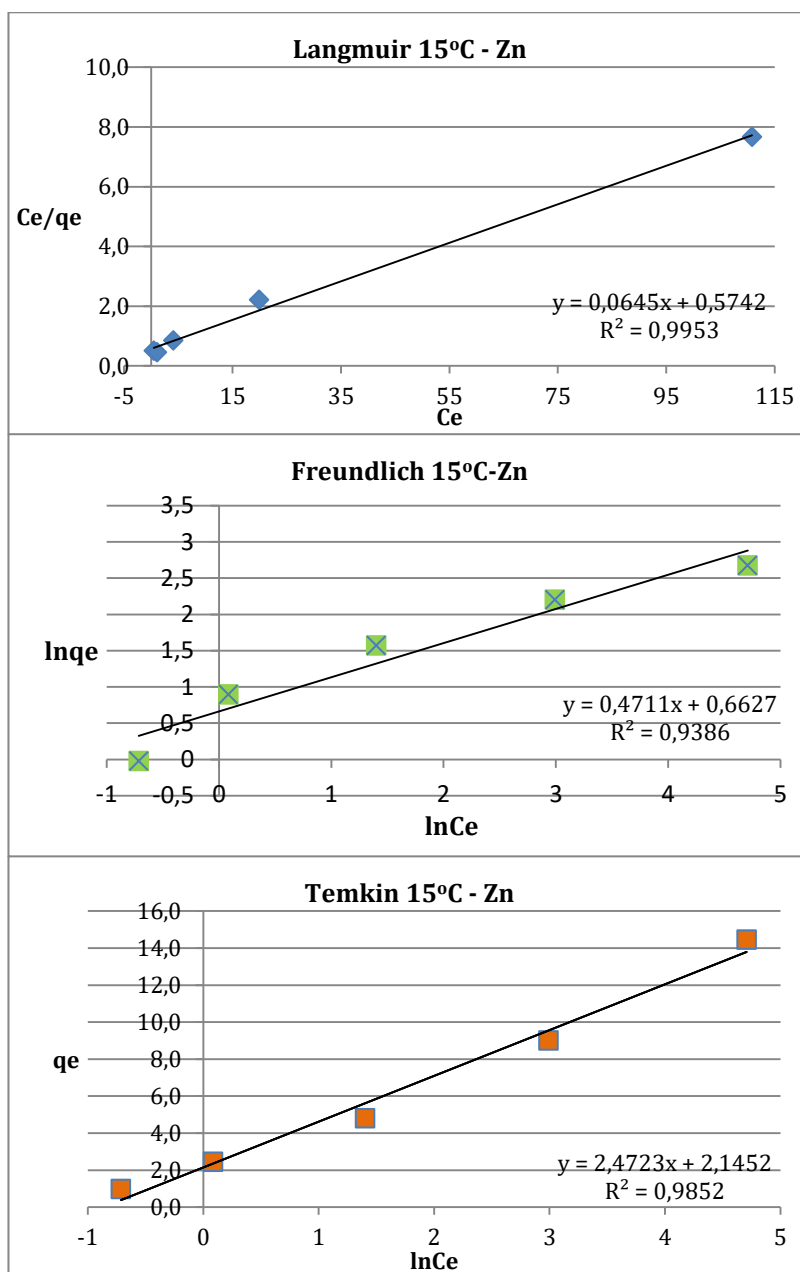
## Παράρτημα

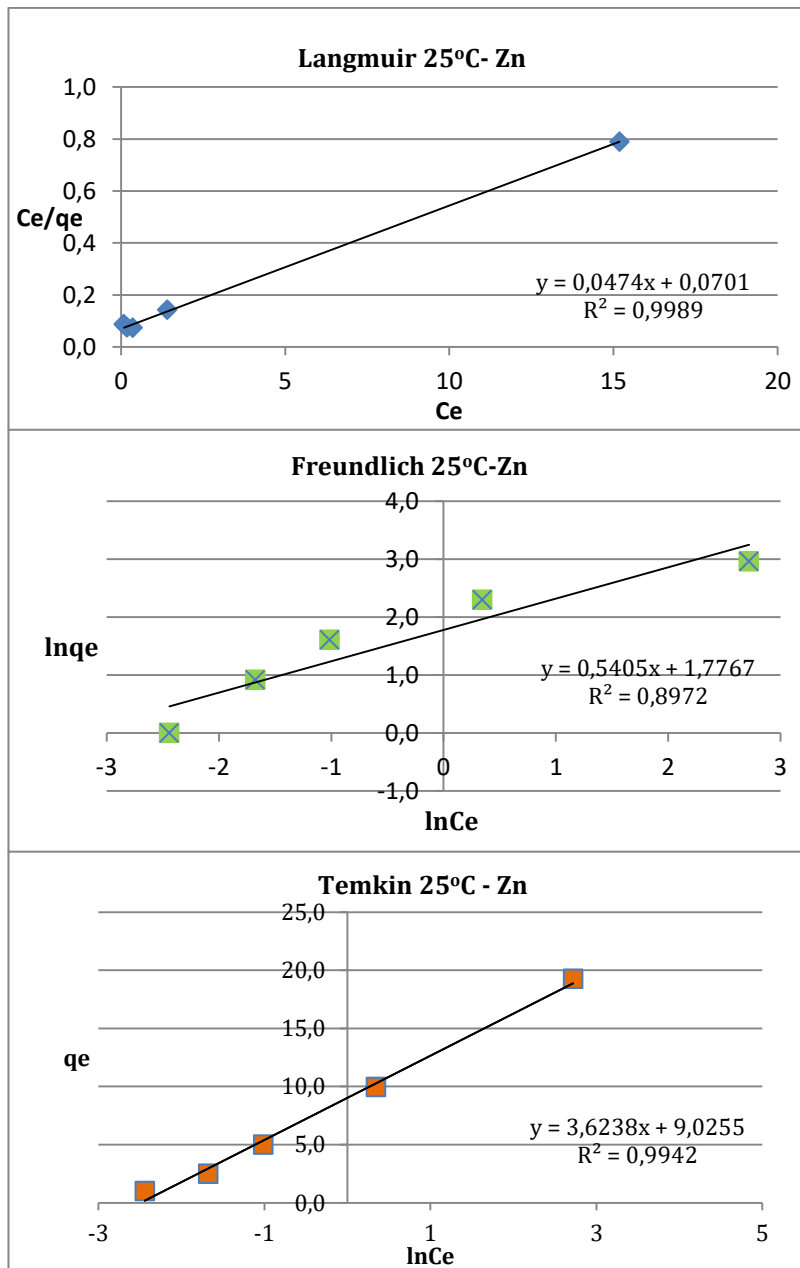
**Πίνακας Π1.** Τα δεδομένα του πειράματος απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων Zn, Ni από υδατικά διαλύματα με χρήση ατταπουλγίτη για κάθε μεταβλητή που μελετήθηκε πως επιδρά στο φαινόμενο της προσρόφησης (όπου Co: η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων στο υδατικό διάλυμα mg/L, Ce η συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα σε συνθήκη ισορροπίας mg/L, και qe: η ποσότητα μετάλλου στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού σε συνθήκη ισορροπίας).

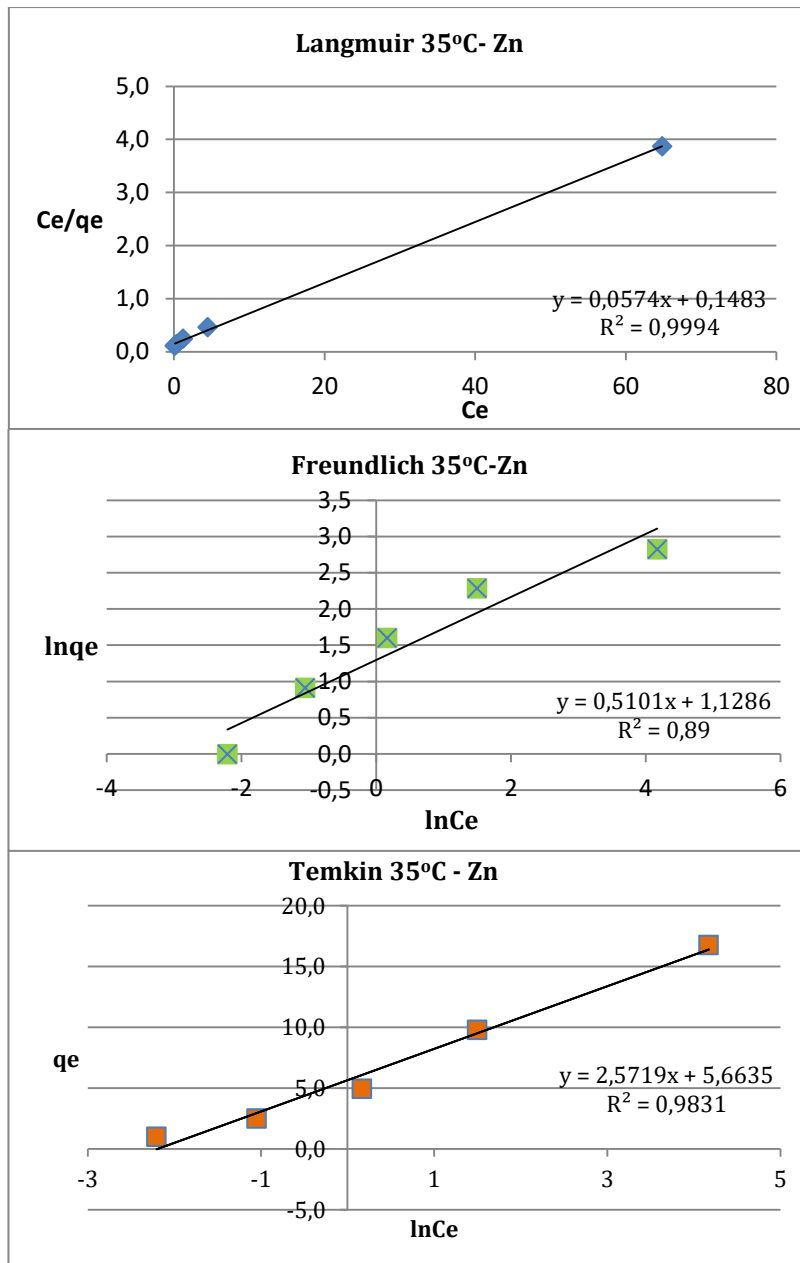
Μεταβλητή	Ψευδάργυρος					
<b>pH</b>	αρχικό pH	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	μείωσης συγκέντρωσης Zn <sup>2+</sup> (%)	qe (mg/g)	τελικό pH
	2,3	100	1,46	98,54	4,92	7,10
	3,6	100	0,54	99,46	4,97	7,12
	5,2	100	0,24	99,76	4,99	7,16
	6,2	100	0,32	99,68	4,98	7,11
	7,3	100	0,12	99,88	4,99	7,20
	Νικέλιο					
	αρχικό pH	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	μείωσης συγκέντρωσης Ni <sup>2+</sup> (%)	qe (mg/g)	τελικό pH
	2,3	100	17,03	82,97	4,15	6,77
	3,6	100	5,20	94,80	4,74	7,00
	5,2	100	4,63	95,37	4,77	7,08
6,2	100	4,93	95,07	4,75	7,10	
7,3	100	3,90	96,10	4,80	7,15	

Μεταβλητή	Ψευδάργυρος							
<b>Ποσότητα ατταπουλγίτη</b>	ποσότητα ατταπουλγίτη (gr/25ml)	ποσότητα ατταπουλγίτη (gr/L)	Co (mg/L)	αρχικό pH	Ce (mg/L)	μείωσης συγκέντρωσης Zn <sup>2+</sup> (%)	qe (mg/g)	τελικό pH
	0,05	2	100	5,00	64,33	35,67	17,83	6,40
	0,1	4	100	5,15	39,33	60,67	15,17	6,58
	0,2	8	100	5,00	5,76	94,24	11,78	6,87
	0,3	12	100	5,05	1,30	98,70	8,23	7,15
	0,5	20	100	5,00	1,30	98,70	4,93	7,15
	0,7	28	100	4,99	0,78	99,22	3,54	7,27
	Νικέλιο							
	ποσότητα ατταπουλγίτη (gr/25ml)	ποσότητα ατταπουλγίτη (gr/L)	Co (mg/L)	αρχικό pH	Ce (mg/L)	μείωσης συγκέντρωσης Ni <sup>2+</sup> (%)	qe (mg/g)	τελικό pH
	0,05	2	100	5,08	64,40	35,60	17,80	6,72
	0,1	4	100	5,00	49,27	50,73	12,68	6,82
	0,2	8	100	5,05	18,01	81,99	10,25	7,08
	0,3	12	100	5,02	13,20	86,80	7,23	7,18
	0,5	20	100	5,01	4,44	95,56	4,78	7,35
	0,7	28	100	5,00	2,78	97,22	3,47	7,45

**Γραφήματα Π1.** Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας μετά από επεξεργασία τους με τη χρήση των μοντέλων ισόθερμης προσρόφησης των Langmuir, Freundlich, Temkin για τις θερμοκρασίες 15,25,35 °C για τον ψευδάργυρο. Μεταβλητή του πειράματος είναι η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων στο υδατικό διάλυμα. Στα διαγράμματα δίνονται οι εξισώσεις και ο συντελεστής  $R^2$  που προέκυψαν από τη γραμμική συσχέτιση των δεδομένων.







**Γραφήματα Π1.** Παρουσίαση των αποτελεσμάτων της πειραματικής διαδικασίας μετά από επεξεργασία τους με τη χρήση των μοντέλων ισόθερμης προσρόφησης των Langmuir, Freundlich, Temkin για τις θερμοκρασίες 15,25,35 °C για το νικέλιο. Μεταβλητή του πειράματος είναι η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων στο υδατικό διάλυμα. Στα διαγράμματα δίνονται οι εξισώσεις και ο συντελεστής  $R^2$  που προέκυψαν από τη γραμμική συσχέτιση των δεδομένων.

