



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου από την περιοχή της Αγγεριάς

**Αγγέλου Κωνσταντίνος**

Τριμελής εξεταστική επιτροπή:

**Χρηστίδης Γεώργιος (επιβλέπων)**  
**Δρ. Μακρή Παγώνα (ΕΔΙΠ)**  
**Δρ. Καραλής Αθανάσιος (IMERYS)**

Χανιά, 2025

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Στα πλαίσια της διεκπεραίωσης της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Χρηστίδης Γεώργιος καθώς και στην κα Μακρή Παγώνα, της οποίας ο ρόλος ήταν καθοριστικός για την καθοδήγηση και την διεκπεραίωση της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Καραλή Αθανάσιο , που δέχτηκε να συμμετάσχει στην εξεταστική επιτροπή

Επιπλέον, οφείλω να εκφράσω ευγνωμοσύνη στην οικογένεια μου και σε όλους τους φίλους μου που στάθηκαν δίπλα μου σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Ελλάδα συγκαταλέγεται στις χώρες με σημαντικό πλούτο σε φυσικούς πόρους, ιδιαίτερα σε ορυκτές πρώτες ύλες. Η εξορυκτική δραστηριότητα αποτελεί έναν από τους παραδοσιακούς κλάδους της ελληνικής βιομηχανίας, συμβάλλοντας στην οικονομία κυρίως μέσω των εξαγωγών και της παροχής πρώτων υλών για διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Παρότι ο κλάδος αντιμετωπίζει προκλήσεις, όπως περιβαλλοντικοί περιορισμοί και διακυμάνσεις στη ζήτηση, εξακολουθεί να έχει σημαντική παρουσία στην ελληνική οικονομία. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η ποιότητα ενός ευρέως διαδεδομένου ορυκτού που απαντάται σε σημαντικά κοιτάσματα στο ελληνικό υπέδαφος και χρησιμοποιείται σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Πρόκειται για τον ελληνικό μπεντονίτη, του οποίου τα κοιτάσματα εντοπίζονται κυρίως στη Μήλο, τη Χίο και άλλες περιοχές της χώρας. Για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δείγματα μπεντονίτη που συλλέχθηκαν από κοιτάσμα μπεντονίτη της Μήλου και συγκεκριμένα από την περιοχή της Αγγεριάς. Αναλυτικότερα, μελετήθηκε η προσροφητική τους ικανότητα μέσω της εφαρμογής των μεθόδων κυανού του μεθυλενίου και κεραμικών πλακών. Σε κάθε επιμέρους μέθοδο ανάλυσης παρατίθεται λεπτομερής περιγραφή της συνολικής διαδικασίας ανάλυσης καθώς και του θεωρητικού υπόβαθρου με σκοπό την βέλτιστη κατανόηση της διαδικασίας από τον αναγνώστη. Επιπρόσθετα, παρέχονται αναλυτικά οι τρόποι προετοιμασίας των δειγμάτων για την έναρξη του πειραματικού μέρους των μεθόδων και στην συνέχεια ακολουθεί η παρουσίαση των εκάστοτε αποτελεσμάτων των μετρήσεων.

Αξίζει να αναφερθεί ότι πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση εφαρμόζοντας την τεχνική της περιθλασιμετρίας Ακτίνων-Χ για τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων μπεντονίτη. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η διεξαγωγή της προσροφητικής ανάλυσης στο σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων με τη μέθοδο της κεραμικής πλάκας. Η μέθοδος αυτή αποδείχθηκε απολύτως αποτελεσματική καθώς προέκυψαν ενδιαφέροντα συμπεράσματα σχετικά με την ικανότητα προσρόφησης τους. Έπειτα, εφαρμόστηκε και η δεύτερη μέθοδος ανάλυσης, η μέθοδος του κυανού του μεθυλενίου στο ίδιο πλήθος δειγμάτων, μέσω της οποίας αξιολογήθηκε η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις των αναλύσεων εμφάνισαν αξιόλογα συμπεράσματα σχετικά με την διαδικασία της εκτίμησης της συμπεριφοράς των δειγμάτων. Επιπλέον, παρουσιάστηκαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα όσον αφορά την συσχέτιση της περιεκτικότητας σε σμεκτίτη και της απορροφητικής ικανότητας των μπεντονιτών της Μήλου.

## ABSTRACT

Greece is one of the richest countries in terms of natural resources, specifically mineral raw materials. This fact ranked the miner sector one of the most important branches of Greek industrial production which is in fact a strong source of economic and industrial prosperity for the country. In this dissertation, the quality of a widespread species of mineral is examined that is found in a multitude of deposits in the Greek subsoil with various applications and uses. The specific mineral is the Greek bentonite, deposits of which are found in many regions of Greece. The specific mineral is the Greek bentonite, deposits of which are found in many regions of Greece. For its development of the dissertation, bentonite samples were evaluated collected from a well-known mine in Greece, located on the island of Milos, in the area of Aggeria.

More specifically, their adsorption capacity was evaluated through application of the methylene blue and ceramic plate method. In each individual analysis method a detailed description of the overall analysis procedure is provided as well as the theoretical background in order to better understand the process by the reader. Additionally, the preparation methods of samples are provided in detail to start the experimental part of the methods and then the presentation of the respective results of the measurements follows.

It is worth mentioning that, before the application of the methods, a qualitative study was carried out of the twenty samples collected by applying the diffraction technique X-rays to evaluate their mineralogical composition. Through the diffractometry a quantitative assessment was made in order to identify the most accurate sample composition. Then, the implementation of adsorptive analysis was carried out in the number of examined samples with the method of ceramic plate. This method proved to be absolutely effective as interesting conclusions were reached regarding the correlation of the structure of samples and their adsorption capacity. Then, the second method of analysis was applied that is, of methylene blue in the same number of samples, by means of which cation exchange capacity of the specific category was evaluated.

The results obtained from the measurements of the analyzes showed valuable findings regarding the process of assessing the behavior of samples. In addition, encouraging results were presented regarding the correlation of admixture content and absorbent capacity of bentonites of Milos.

# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT .....	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ : ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	8
1.1 ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ : ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ .....	8
1.2 ΕΙΔΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ.....	9
1.2.1 ΝΑΤΡΙΟΥΧΟΙ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ .....	9
1.2.2 ΑΣΒΕΣΤΟΥΧΟΙ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ .....	10
1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ .....	11
1.3.1 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΔΙΑΣΤΟΛΗ.....	11
1.3.2 ΚΟΛΛΟΕΙΔΕΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	13
1.3.3 ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΣΥΝΔΕΣΗΣ .....	13
1.3.4 ΥΨΗΛΟΣ ΒΑΘΜΟΣ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ.....	14
1.3.5 ΘΙΞΟΤΡΟΠΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΞΩΔΕΣ.....	15
1.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ .....	17
1.4.1 ΟΙΝΟΠΟΙΑ .....	17
1.4.2 ΧΥΤΗΡΙΑ .....	18
1.4.3 ΓΕΩΤΡΗΣΕΙΣ .....	18
1.4.4 ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΟΣ ΤΟΜΕΑΣ .....	19
1.4.5 ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ .....	19
1.4.6 ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΣ ΚΛΑΔΟΣ .....	21
1.4.7 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΧΑΡΤΙΟΥ .....	22
1.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ .....	23
1.5.1 ΕΞΟΡΥΞΗ ΣΤΗΝ ΜΗΛΟ .....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	27
2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ- ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	27
2.1.1 ΚΙΝΔΥΝΟΙ ΣΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ .....	27
2.1.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ.....	28
2.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΥΑΝΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ .....	29
2.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΠΛΑΚΑΣ-ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ .....	30
2.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ .....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	36
3.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD) .....	36
3.1.1 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ .....	38
3.1.2 ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ .....	39
3.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ .....	42
3.2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	42

3.2.2 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	45
3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΠΛΑΚΑΣ .....	47
3.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	47
3.3.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ .....	47
3.3.3 ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΝΑΤΡΙΟ ( $\text{Na}_2\text{CO}_2$ ) .....	49
3.3.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ .....	53
3.3.5 ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΙ .....	57
4.1 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΘΟΔΟΥ PLANE TEST .....	57
4.1.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ .....	57
4.1.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ PLATE TEST ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ .....	59
4.1.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ PLATE TEST ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ .....	61
4.1.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ PLATE TEST ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ .....	65
4.2 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΤΟΥ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ .....	65
4.2.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.3 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	68
ΠΑΡΤΑΡΤΗΜΑΤΑ .....	69
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 .....	69
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 .....	76
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 .....	77
ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ .....	81
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	86

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ορυκτές πρώτες ύλες αποτελούν ένα αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινής ζωής στην σύγχρονη κοινωνία. Η επαρκής διαθεσιμότητα ορυκτών υλών είναι απαραίτητη για την κάλυψη των αναγκών χρήσης τους, καθώς αποτελούν βασικό συστατικό σε πολλές βιομηχανικές και καθημερινές εφαρμογές. Η ικανότητα εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων ορυκτών πρώτων υλών σε μία χώρα διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην βιομηχανική και οικονομική της ανάπτυξη, προάγοντας με αυτόν τον τρόπο την περαιτέρω πρόοδο και ευημερία της.

Η Ελλάδα διαθέτει σημαντικά αποθέματα ορυκτού πλούτου, γεγονός που καθιστά τον εξορυκτικό τομέα έναν από τους πλέον χαρακτηριστικούς κλάδους της ελληνικής οικονομίας. Ο εξορυκτικός κλάδος παρέχει τις αναγκαίες πρώτες ύλες για την τροφοδότηση ποικίλων οικονομικών κλάδων όπως της παραγωγής ενέργειας, της τσιμεντοβιομηχανίας, των κατασκευών, της βιομηχανίας αλουμινίου, των οικοδομικών υλικών κτλ. Ταυτόχρονα, η Ελλάδα χαρακτηρίζεται τόσο για την ποιότητα όσο και για την ποσότητα μεγάλου εύρους ορυκτών και μεταλλευμάτων που βρίσκονται στο υπέδαφος της και χρησιμοποιούνται στην ελληνική αλλά και διεθνή βιομηχανική αγορά. Παράλληλα, η έντονη εξαγωγική δραστηριότητα των βιομηχανικών ορυκτών σε συνδυασμό με την αξιοποίηση τους για καινοτόμες και εξειδικευμένες χρήσεις, που έχουν περιβαλλοντικό προσανατολισμό και υψηλή προστιθέμενη αξία, έχουν σαν αποτέλεσμα την προσφορά πληθώρας ανταγωνιστικών πλεονεκτημάτων και πλεονεκτημάτων στήριξης της εγχώριας βιομηχανίας.

Επομένως, έχοντας πλήρη αναγνώριση ότι σε κάποια από τα βιομηχανικά ορυκτά και μεταλλεύματα καταλαμβάνεται μία ξεχωριστή θέση μεταξύ των ευρωπαϊκών και μη, χωρών, στην παρούσα διπλωματική εργασία θα πραγματοποιηθεί αναλυτική μελέτη για την αξιολόγηση της ποιότητας του ελληνικού μπεντονίτη. Πιο συγκεκριμένα, αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αποτελεί η μελέτη της ικανότητας προσρόφησης των μπεντονιτών από δείγματα που συλλέχθηκαν από το ορυχείο της Μήλου στην περιοχή της Αγγερίας. Μέσω της ανάλυσης των δειγμάτων εξετάστηκε η δυνατότητά τους να προσροφούν νερό. Σύμφωνα λοιπόν με τα αποτελέσματα του πειραματικού μέρους, σχετικά με την απορροφητική τους ικανότητα προέκυψαν πολύτιμα συμπεράσματα σχετικά με την ποιότητα και τις ιδιότητες του μπεντονίτη του ορυχείου της Αγγερίας.

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ : ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

## **1.1 ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ : ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ**

Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα, του οποίου το κύριο συστατικό είναι ο σμεκτίτης, και ειδικότερα το ορυκτό μοντμοριλλονίτης. Όταν η περιεκτικότητα σε σμεκτίτη κυμαίνεται μεταξύ 60% και 80%, ο όρος που χρησιμοποιείται συχνά είναι «μπεντονιτική άργιλος», υποδηλώνοντας μερική αλλά όχι κυρίαρχη παρουσία του ορυκτού. Εκτός από σμεκτίτη, ο μπεντονίτης μπορεί να περιέχει μικρότερες ποσότητες από άλλα συστατικά όπως ασβέστιο, νάτριο, πυρίτιο, καθώς και ιχνοστοιχεία όπως αλουμίνιο και μαγνήσιο, τα οποία επηρεάζουν τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, όπως η διόγκωση και η προσροφητική ικανότητα (Grim, 1968; Christidis, 2006).

Ο σμεκτίτης ανήκει στην ομάδα των φυλλοπηριτικών ορυκτών (phyllosilicates), τα οποία χαρακτηρίζονται από τη διαστρωματωμένη δομή τους, αποτελούμενη από εναλλασσόμενα φύλλα τετραεδρικών και οκταεδρικών δομικών μονάδων. Ο μπεντονίτης είναι πέτρωμα πλούσιο σε μοντμοριλλονίτη, ένα φυλλοπηριτικό ορυκτό με χαρακτηριστική στρωματώδη δομή. Κάθε κρύσταλλος μοντμοριλλονίτη αποτελείται από διαδοχικές στοιβάδες τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων (δομή T-O-T), οι οποίες σχηματίζουν πολύ λεπτές πλακοειδείς δομές. Η παρουσία ασθενών δυνάμεων μεταξύ των στρωμάτων αυτών επιτρέπει την εύκολη αποκόλληση και τη διόγκωση του ορυκτού όταν έρχεται σε επαφή με νερό (Grim, 1968; Murray, 2000). Ο ορισμός του μπεντονίτη προτάθηκε για πρώτη φορά το 1898 από τον Αμερικανό Γεωλόγο Wilbur C. Knight, στην προσπάθειά του να περιγράψει την άργιλο που εντοπίστηκε στην περιοχή Fort Benton της πολιτείας Wyoming των ΗΠΑ. Σύμφωνα με τον Knight, οι μπεντονίτες απαντώνται σε στρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε αργιλικό υλικό με απαλή και συνεκτική υφή που βρίσκονται μέσα σε ιζηματογενή πετρώματα, τα οποία αναπτύχθηκαν την εποχή του Κρητιδικού και Τριτογενούς και προήλθαν από την εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού.

Στη συνέχεια, μία σημαντική προσέγγιση του ορισμού του μπεντονίτη έγινε το 1926 από τους Ross και Shannon, οι οποίοι τον χαρακτήρισαν ως ένα πέτρωμα που αποτελείται κυρίως από σμεκτίτη, ένα αργιλικό ορυκτό που προέρχεται από την αφυάλωση ηφαιστειακού υλικού, συνήθως τόφφου ή ηφαιστειακής σποδού. Το ηφαιστειακό αυτό υλικό περιέχει διάσπαρτους κρυστάλλους διαφόρων μεγεθών, όπως καλιούχοι άστριοι (Κ-άστριοι), πλαγιόκλαστες, βιοτίτης, χαλαζίας, πυρόξενοι και ζirkόνιο, εγκλεισμένους σε άμορφο ηφαιστειακό γυαλί (Ross & Shannon, 1926).



Μία από τις πιο επεξηγηματικές και ευρέως αποδεκτές προσεγγίσεις για τον ορισμό του μπεντονίτη διατυπώθηκε το 1972 από τον R. E. Grim, κατά τη διάρκεια διάλεξής του στο Διεθνές Συνέδριο Αργίλων (International Clay Conference, Μαδρίτη, 27/6/1972). Σε αυτήν, ο Grim χαρακτήρισε τον μπεντονίτη ως άργιλο που περιέχει κυρίως ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, με κυρίαρχο τον μοντμοριλλονίτη, ανεξαρτήτως του μηχανισμού προέλευσης ή εμφάνισής του.

Η προσέγγιση αυτή έλυσε έναν βασικό προβληματισμό της εποχής, καθώς γεφύρωσε τη διάκριση μεταξύ του γεωλογικού και του βιομηχανικού ορισμού του μπεντονίτη. Πλέον, περιλαμβάνονται και ιζηματογενή ή αμφιβόλου προέλευσης πετρώματα, που δεν σχετίζονται αναγκαστικά με την αφυάλωση ηφαιστειακών υλικών όπως τόφφοι, σποδός ή ηφαιστειακό γυαλί (Grim, 1972).

Για τον λόγο αυτό, ο ορισμός του Grim εξακολουθεί να αποτελεί τη βασική αναφορά για την περιγραφή του μπεντονίτη, τόσο στη γεωλογική όσο και στη βιομηχανική πρακτική.

## **1.2 ΕΙΔΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ**

Ο μπεντονίτης είναι ένα είδος αργιλικού πετρώματος που αποτελείται κυρίως από σμεκτίτη, έναν τύπο φυλλοπυριτικού ορυκτού με ικανότητα διόγκωσης και προσρόφησης νερού. Η σμεκτίτης, ως ομάδα ορυκτών, χαρακτηρίζεται από τη δομή της, η οποία επιτρέπει την εναλλαγή κατιόντων και την προσρόφηση μορίων νερού, δίνοντας στον μπεντονίτη τις ιδιαίτερες φυσικοχημικές του ιδιότητες. Η διαφοροποίηση μεταξύ των τύπων του μπεντονίτη βασίζεται στις χημικές και φυσικές του ιδιότητες, οι οποίες καθορίζουν τη χρήση του σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές (Murray, 2007). Πιο συγκεκριμένα, η ταξινόμησή του γίνεται με βάση την αναλογία των ανταλλάξιμων κατιόντων νατρίου ( $\text{Na}^+$ ) και ασβεστίου ( $\text{Ca}^{2+}$ ) που καθορίζουν τη συμπεριφορά κακά την διόγκωση. Έτσι, οι μπεντονίτες διακρίνονται κυρίως σε δύο βασικές κατηγορίες: τους νατριούχους μπεντονίτες, που εμφανίζουν υψηλή διόγκωση παρουσία νερού λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε νάτριο, και τους ασβεστούχους μπεντονίτες, οι οποίοι παρουσιάζουν μικρότερη διόγκωση παρουσία νερού.

### **1.2.1 ΝΑΤΡΙΟΥΧΟΙ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ**

Όπως προκύπτει και από την ονομασία, η συγκεκριμένη κατηγορία μπεντονιτών έχουν ως επικρατέστερο ανταλλάξιμο ιόν το νάτριο ( $\text{Na}^+$ ) στον ενδοστρωματικό χώρο του σμεκτίτη. Η προσθήκη του νατρίου επηρεάζει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του ορυκτού. Οι νατριούχοι μπεντονίτες ονομάζονται και ως διογκούμενοι μπεντονίτες (τύπος Wyoming) λόγω της υψηλής δυνατότητας τους να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και να διογκώνονται. Η ικανότητα της διόγκωσής τους δύναται να φτάσει έως και το εικοσαπλάσιο του αρχικού τους όγκου ενώ η

παραμονή τους σε αυτή την κατάσταση μπορεί να διαρκέσει για μεγάλα χρονικά διαστήματα (Ηλιόπουλος, 2017).

Αξίζει να σημειωθεί ότι, παρουσία περίσσειας ύδατος, οι νατριούχοι μπεντονίτες σχηματίζουν ένα είδος πηκτώματος (gel), καθώς τα υδατικά τους αιωρήματα εμφανίζουν θιξοτροπική συμπεριφορά, ακόμη και όταν η περιεκτικότητα σε στερεά φάση είναι μικρότερη από 10% κ.β.

Αυτοί οι μπεντονίτες αποτελούν την κατηγορία με το υψηλότερο ιξώδες και, κατ' επέκταση, με τη μεγαλύτερη θιξοτροπική συμπεριφορά. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται κυρίως στις μεγάλες ποσότητες ανταλλάξιμου νατρίου που περιέχουν. Το υψηλό ιξώδες των νατριούχων μπεντονιτών αποδίδεται στους εξής παράγοντες:

- i) το μικρό μέγεθος των κρυσταλλινών
- ii) τη μεγάλη ειδική επιφάνεια
- iii) την υψηλή ικανότητα διασκορπισμού
- iv) και, σε μικρότερο βαθμό τις ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ των κρυστάλλων

Τέλος, οι νατριούχοι μπεντονίτες αξιοποιούνται ευρέως σε πλήθος βιομηχανικών και κατασκευαστικών εφαρμογών, εκμεταλλευόμενοι τις παραπάνω φυσικοχημικές τους ιδιότητες (van Olphen, 1977; Christidis, 2008).

### **1.2.2 ΑΣΒΕΣΤΟΥΧΟΙ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ**

Οι μπεντονίτες διακρίνονται κυρίως σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το επικρατέστερο ανταλλάξιμο ιόν τους: νατριούχοι και ασβεστούχοι. Οι ασβεστούχοι μπεντονίτες, που συχνά χαρακτηρίζονται ως «μπεντονίτες χαμηλής ποιότητας» λόγω της αυξημένης περιεκτικότητάς τους σε μαγνήσιο και της χαμηλής σε νάτριο, περιλαμβάνουν επίσης την κατηγορία των καλιούχων ή «μετα-μπεντονιτών», οι οποίοι είναι μη διογκούμενοι. Η σταθερότητα και η αυξημένη θερμοαντοχή τους οφείλονται στο ασβέστιο που προσροφάται στον ενδοστρωματικό χώρο και δημιουργεί ισχυρούς χημικούς δεσμούς. Αν και μπορούν να προσροφούν περισσότερο νερό και να διογκώνονται περισσότερο από άλλες αργίλους, η αύξηση του όγκου τους είναι μικρότερη σε σχέση με τους νατριούχους, οι οποίοι παρουσιάζουν και υψηλότερη θιξοτροπική συμπεριφορά. Επιπλέον, οι ασβεστούχοι μπεντονίτες υφίστανται γρήγορη καθίζηση σε υδατικά περιβάλλοντα, γεγονός που επηρεάζει αρνητικά την αντοχή και τη σταθερότητα τους.

Η παρουσία κατιόντων όπως το νάτριο ( $\text{Na}^+$ ) και το ασβέστιο ( $\text{Ca}^{2+}$ ), καθώς και η περιεκτικότητα σε αλκαλικά οξείδια ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των μπεντονιτών, επηρεάζοντας τη ιοντοανταλλακτική συμπεριφορά και την ικανότητα διόγκωσης τους (Mitchell & Soga, 2005; ΕΜΠ, 2020). Οι νατριούχοι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται κυρίως σε τομείς όπως οι γεωτρήσεις και η χύτευση, ενώ οι ασβεστούχοι βρίσκουν εφαρμογή σε άλλους βιομηχανικούς κλάδους λόγω της διαφοροποιημένης χημικής

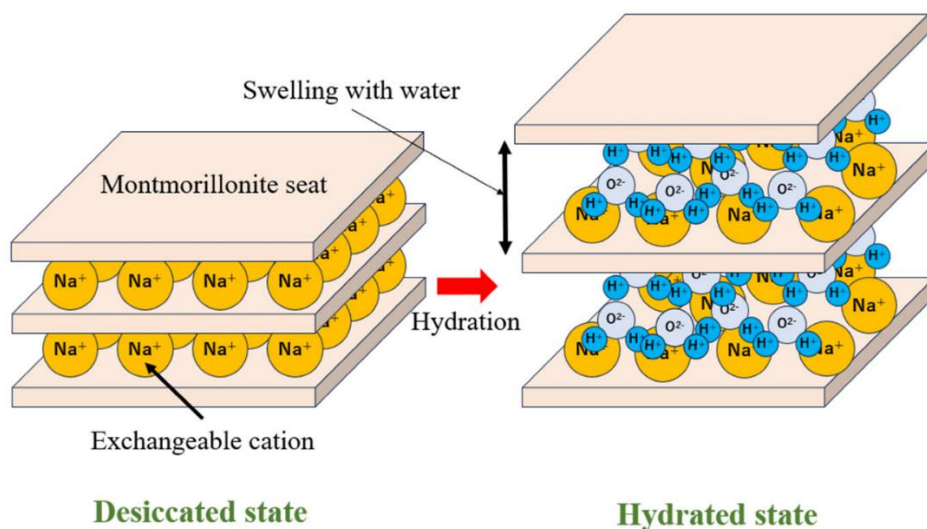
τους σύνθεσης.

### 1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

Οι ιδιότητες των μπεντονιτών είναι ευρέως γνωστές, καθώς χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας. Ανάλογα με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, καθορίζεται και η αντίστοιχη βιομηχανική τους εφαρμογή. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά ορισμένες από τις σημαντικότερες ιδιότητές τους:

#### 1.3.1 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΔΙΟΓΚΩΣΗ

Η συγκεκριμένη ιδιότητα αποτελεί μία από τις κυριότερες ιδιότητες των μπεντονιτών και αναφέρεται στην ικανότητά τους να προσροφούν νερό και να διογκώνονται. Όταν οι μπεντονίτες βρίσκονται σε υδατικό περιβάλλον, το νερό εισέρχεται στον ενδοστρωματικό χώρο και απομακρύνει τους κρυστάλλους, με αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου των σωματιδίων, ενώ ταυτόχρονα κλείνουν οι πόροι και τα κενά ανάμεσα στους κόκκους τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο αρχικός όγκος τους να αυξηθεί έως και είκοσι φορές. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται το φαινόμενο της διόγκωσης του μπεντονίτη όταν εισέρχεται νερό στο εσωτερικό του (Mitchell & Soga, 2005; Van Olphen, 1977; Christidis, 2008).



Εικόνα 1 : Σχηματική

αναπαράσταση διόγκωσης μοντμοριλλονίτη.

Πηγή: Προσαρμοσμένο από Sato et al. (2008).

Η προσροφητική ικανότητα των μπεντονιτών διαφοροποιείται ανάλογα με την ειδική επιφάνεια των κόκκων, το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος, το φορτίο και το μέγεθος των

κατιόντων. Η απορροφητική ικανότητα και η διόγκωση του μπεντονίτη καθορίζονται κυρίως από τον τύπο των ανταλλάξιμων ιόντων που περιέχει, τα οποία διαφέρουν ως προς την υδρόφιλη και διαλυτική τους ισχύ. Συγκεκριμένα, ο νατριούχος μπεντονίτης, στον οποίο επικρατούν τα κατιόντα νατρίου ( $\text{Na}^+$ ), επιτρέπει στο νερό να διεισδύσει μεταξύ των δομικών του φύλλων (πλακιδίων), διαχωρίζοντάς τα και προκαλώντας έντονη διόγκωση. Αντίθετα, στον ασβεστούχο μπεντονίτη, όπου κυριαρχούν τα κατιόντα ασβεστίου ( $\text{Ca}^{2+}$ ), το νερό μπορεί να διεισδύσει με παρόμοιο τρόπο, αλλά λόγω της ισχυρότερης ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ των δομικών φύλλων, η απορρόφηση είναι μικρότερη. Ως αποτέλεσμα, τα φύλλα δεν απομακρύνονται σημαντικά μεταξύ τους, με συνέπεια ο μπεντονίτης να μη διογκώνεται (Mitchell&Soga,2005;VanOlphen,1977). Η ικανότητα του εκάστοτε τύπου μπεντονίτη να απορροφά νερό δύναται να προσδιοριστεί με την εφαρμογή διαφόρων δοκιμών και μεθόδων. Κατά κύριο λόγο, χρησιμοποιούνται η δοκιμή προσροφητικότητας ή η μέθοδος εξάτμισης (Christidis, 2008).

### 1.3.2 ΚΟΛΛΟΕΙΔΕΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ο μπεντονίτης εκδηλώνει κολλοειδή συμπεριφορά όταν έρχεται σε επαφή με νερό, λόγω της ικανότητάς του να προσροφά υγρασία και της διασποράς των κρυσταλλιτών του στο υδατικό περιβάλλον. Καθώς το νερό διεισδύει στον ενδοστρωματικό χώρο του ορυκτού, οι κρυσταλλίτες λόγω του μικρού μεγέθους τους, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του αρνητικού τους φορτίου αναπτύσσουν ηλεκτροστατικές απωθήσεις μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό και την αιώρησή τους στο νερό (Grim, 1968). Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός κολλοειδούς διασποράς ή και πηκτώματος (gel), ανάλογα με την περιεκτικότητα σε στερεά και τη συγκέντρωση ιόντων, κυρίως  $\text{Na}^+$ , που ενισχύουν τη θιξοτροπική συμπεριφορά του υλικού (Mitchell & Soga, 2005).

Η συμπεριφορά αυτή, η οποία συνδέεται άμεσα με τις πλαστικές και θιξοτροπικές ιδιότητες του μπεντονίτη, είναι καθοριστικής σημασίας για την αξιοποίησή του σε πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών, όπως η γεωτεχνική μηχανική, η διάτρηση γεωτρήσεων και η χύτευση μετάλλων.

### 1.3.3 ΣΥΝΔΕΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

Ο μπεντονίτης διαθέτει σημαντικές συνδετικές ιδιότητες, οι οποίες του επιτρέπουν να λειτουργεί ως συνδετικό υλικό σε ποικίλες εφαρμογές. Η ικανότητά του αυτή οφείλεται τόσο στη στρωματώδη δομή του όσο και στις χημικές του ιδιότητες, που του επιτρέπουν να συγκρατεί ιόντα ή άλλες ουσίες στην επιφάνειά του (Murray, 2007).

Πιο συγκεκριμένα, ο μπεντονίτης έχει τη δυνατότητα να δημιουργεί πηκτώματα ή γέλες (gels), οι οποίες δρουν ως φορείς πρόσδεσης και συνεισφέρουν στη δημιουργία στερεών ή ημιστερεών δομών. Αυτή η ιδιότητα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στη γεωτεχνική μηχανική, στη διάτρηση γεωτρήσεων, στη φαρμακευτική και στη βιομηχανία κατασκευών (Grim & Güven, 1978).

Σημαντική είναι η διάκριση μεταξύ των δύο βασικών τύπων μπεντονίτη:

- **Νατριούχος μπεντονίτης:** Παρουσιάζει εξαιρετική ικανότητα διόγκωσης και διατήρησης των συνδετικών του ιδιοτήτων ακόμα και υπό υψηλή συμπίεση και ενυδάτωση. Ωστόσο, η ανθεκτικότητά του μειώνεται αισθητά μετά από ξήρανση, καθώς χάνει σημαντικό μέρος της πλαστικότητας και της συνοχής του (Hosterman & Patterson, 1992).
- **Ασβεστούχος μπεντονίτης:** Αντίθετα, διαθέτει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη συμπίεση κατά την ξήρανση, αλλά μειωμένη ικανότητα διόγκωσης και ασθενέστερη συνδετική

συμπεριφορά κατά την ενυδάτωση, καθιστώντας τον λιγότερο κατάλληλο για εφαρμογές που απαιτούν υψηλή υδροφιλικότητα (Christidis, 2006).

Η επιλογή του κατάλληλου τύπου μπεντονίτη εξαρτάται άμεσα από τις απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής, καθώς η συμπεριφορά του σε συνθήκες υγρασίας και πίεσης καθορίζει την αποτελεσματικότητά του ως συνδετικό μέσο.

### 1.3.4 ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες του μπεντονίτη είναι η ικανότητά του να ανταλλάσσει κατιόντα, δηλαδή θετικά φορτισμένα ιόντα, με το περιβάλλον του. Η ιδιότητα αυτή αποκαλείται ιοντοανταλλακτική ικανότητα (Cation Exchange Capacity - CEC) και σχετίζεται άμεσα με τη δομή και τη χημική του σύσταση.

Η στρωματώδης δομή του μπεντονίτη (και ιδιαίτερα του μοντοριλλονίτη, που είναι το κύριο συστατικό του) διαθέτει ενδοστρωματικές επιφανειακές θέσεις προσρόφησης, στις οποίες τα κατιόντα μπορούν να προσκολληθούν και να ανταλλάσσονται (Murray, 2007). Τα συνηθέστερα ανταλλάξιμα κατιόντα είναι το νάτριο ( $\text{Na}^+$ ), το ασβέστιο ( $\text{Ca}^{2+}$ ), το μαγνήσιο ( $\text{Mg}^{2+}$ ) και το υδρογόνο ( $\text{H}^+$ ) (Grim & Güven, 1978).

#### Μηχανισμός Ανταλλαγής Κατιόντων

Η ικανότητα αυτή προκύπτει από ισομορφικές αντικαταστάσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα, όπως:

- Αντικατάσταση του  $\text{Si}^{4+}$  από  $\text{Al}^{3+}$  στα τετράεδρα.
- Αντικατάσταση του  $\text{Al}^{3+}$  από  $\text{Mg}^{2+}$  στα οκτάεδρα.

Αυτές οι αντικαταστάσεις προκαλούν αρνητικό φορτίο στο φύλλο του πυριτικού πλέγματος, το οποίο αντισταθμίζεται από χαλαρά συνδεδεμένα κατιόντα στην επιφάνεια, που συγκρατούνται μέσω δυνάμεων Coulomb. Αυτά τα κατιόντα είναι ευκίνητα και μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα, μέσω της ιοντοανταλλαγής (Christidis, 2006).

#### Συσχέτιση με τη Διόγκωση

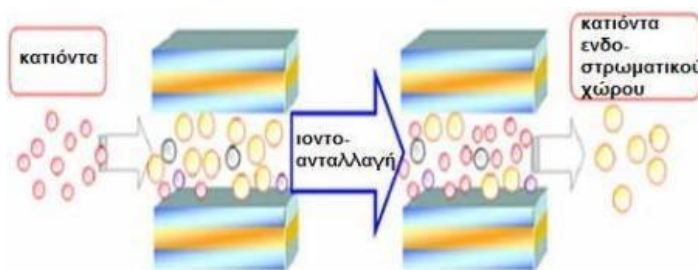
Το είδος των κατιόντων επηρεάζει άμεσα την ικανότητα διόγκωσης του μπεντονίτη:

- Νατριούχος μπεντονίτης: Υψηλή ικανότητα διόγκωσης λόγω δημιουργίας πολλαπλών προσανατολισμένων στρωμάτων νερού στον ενδοστρωματικό χώρο.
- Ασβεστούχος και μαγνησιούχος μπεντονίτης: Σαφώς μικρότερη ικανότητα διόγκωσης, ακόμα και σε συνθήκες πλήρους ενυδάτωσης (Kahr & Müller-Vonmoos, 1982).

## Βιομηχανική Σημασία

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα είναι καθοριστική για τη χρήση του μπεντονίτη σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως:

- Στεγανοποίηση γεωτεχνικών φραγμάτων ή χώρων ταφής αποβλήτων (γεωφράγματα).
- Επεξεργασία νερού για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και κατιόντων από υδατικά συστήματα.
- Καθαρισμός υγρών αποβλήτων ή χρήση ως φορέας στη χημική καταλυτική δράση.



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση της εναλλαγής των ενδοστρωματικών κατιόντων από άλλα κατιόντα

Πηγή: Τροποποιημένο από Smith et al., 2018

### 1.3.5 ΘΙΞΟΤΡΟΠΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΙΞΩΔΕΣ

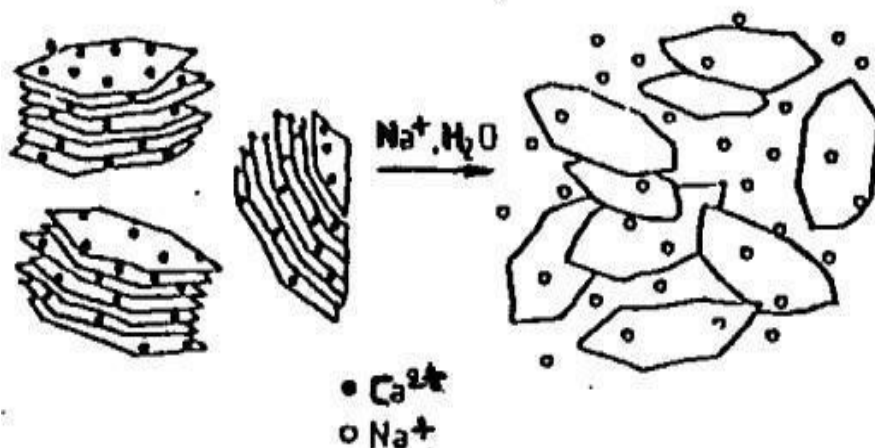
Η θιξοτροπία είναι ένα ρεολογικό φαινόμενο κατά το οποίο ένα υλικό παρουσιάζει μείωση του ιξώδους του υπό την επίδραση μηχανικής καταπόνησης (όπως ανάδευση ή πίεση), ενώ όταν η καταπόνηση παύει, το υλικό επανέρχεται σταδιακά στην αρχική του, πιο ιξώδη μορφή (Barnes, 1997· Mewis & Wagner, 2012). Ο μπεντονίτης, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε μοντμοριλλονίτη, έχει τη δυνατότητα να απορροφά νερό και να διογκώνεται, σχηματίζοντας ένα κολλοειδές αιώρημα (Grim & Güven, 1978· Murray, 2000). Με την πάροδο του χρόνου και υπό συνθήκες ηρεμίας, το αιώρημα αυτό αποκτά μεγαλύτερη συνοχή, δημιουργώντας μία ημι-στερεή δομή, γνωστή ως πήκτωμα (gel). Όταν εφαρμοστεί μηχανική ενέργεια, όπως ανάδευση ή ακόμα και μετακίνηση, το πήκτωμα διασπάται και επανέρχεται σε πιο ρευστή μορφή, δηλαδή στο αρχικό αιώρημα (Luckham & Rossi, 1999). Η συνεχής και αναστρέψιμη αυτή μετάβαση μεταξύ των δύο καταστάσεων ( $gel \leftrightarrow sol$ ) αποτελεί χαρακτηριστικό δείγμα της θιξοτροπικής συμπεριφοράς του μπεντονίτη, με άμεση σημασία για τις εφαρμογές του σε γεωτεχνικά και περιβαλλοντικά πεδία (Tadros, 2010).

Αναφορικά, οι φυσικοί νατριούχοι μπεντονίτες, ο εκτορίτης, ο σαπωνίτης καθώς και οι

ενεργοποιημένοι με νάτριο μπεντονίτες, αναπτύσσουν υψηλό ιξώδες και θιξοτροπική συμπεριφορά. Αυτό οφείλεται εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων ανταλλάξιμου νατρίου. Αντιθέτως, χαμηλό ιξώδες και μη θιξοτροπική συμπεριφορά παρουσιάζουν οι ασβεστούχοι-μαγνησιούχοι σμεκτίτες (Αντωναράς, 2015).

Αυτή η ιδιότητα καθιστά τον μπεντονίτη ιδιαίτερα χρήσιμο σε ποικίλες εφαρμογές όπου η θιξοτροπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί προς γενικότερο όφελος. Συνήθως, η ιδιότητα αυτή χρησιμοποιείται στις γεώτρησης, αλλά και σε ορισμένες ιατρικές εφαρμογές. Παρόλα αυτά, η ικανότητα του να μπορεί να αλλάζει κατάσταση δίνει το έναυσμα για νέες δυνατότητες σε πολλούς τομείς της επιστήμης.





Εικόνα 3 : Αναπαράσταση της εμφάνισης κολλοειδών αιωρημάτων νατριούχων σμεκτιτών .

Πηγή: Τροποποιημένο από Grim, R.E. (1968). *Clay Mineralogy*, 2η έκδ., McGraw-Hill.

## 1.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΪΤΗ

Ο μπεντονίτης είναι ένα μοναδικό υλικό με ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών εξαιτίας των ιδιότητων χαρακτηριστικών του. Η υψηλή του προσροφητική ικανότητα στην προσρόφηση νερού και ανεπιθύμητων ουσιών, καθώς και οι δεσμευτικές του ιδιότητες που προαναφέρθηκαν, καθιστούν τον μπεντονίτη ένα ιδιαίτερα χρήσιμο και φιλικό προς το περιβάλλον υλικό. Οι πολλαπλές εφαρμογές του αποτελούν ένδειξη της προσαρμοστικότητας και της πολυμορφίας σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας. Παρακάτω, γίνεται αναφορά στις συνηθέστερες εφαρμογές του.

### 1.4.1 ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΟΣ ΤΟΜΕΑΣ

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως στον κατασκευαστικό τομέα λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων του, όπως η υψηλή ικανότητα προσρόφησης νερού και η δυνατότητα σχηματισμού πηκτώματος. Αυτές οι ιδιότητες τον καθιστούν πολύτιμο υλικό σε πλήθος εφαρμογών, αξιοποιώντας τις συνδετικές του ιδιότητες, τη θιξοτροπία, το ιξώδες, τη στεγανότητα και την ελαστικότητά του (Mitchell & Soga, 2005).

- Υλικό στεγανοποίησης

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως βασικό υλικό στεγανοποίησης σε έργα όπως οι χώροι υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ). Εκεί λειτουργεί ως στρώση χαμηλής διαπερατότητας, που αποτρέπει τη διείσδυση ρύπων στο έδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα,

εξασφαλίζοντας την προστασία του περιβάλλοντος (Santamarina et al., 2002). Επιπλέον, εφαρμόζεται στη στεγανοποίηση φραγμάτων τεχνητών λιμνών, στην κατασκευή αναχωμάτων, διαφραγμάτων και υδραυλικών δομικών στοιχείων όπως δεξαμενές νερού και αποχέτευσης (Das, 2010).

- Λιπαντικό και υποστηρικτικό υλικό

Η θιξοτροπική συμπεριφορά του μπεντονίτη τον καθιστά ιδανικό μέσο λίπανσης στις εργασίες κατασκευής τοίχων και γεωτρήσεων. Παράλληλα, η χρήση του ως υποστηρικτικού υλικού βελτιώνει την απόδοση και την αντοχή διαφόρων οικοδομικών υλικών (Mitchell & Soga, 2005).

- Αδιαβροχοποίηση

Χρησιμοποιείται επίσης για την αδιαβροχοποίηση οικοδομικών δομών, όπως σοφίτες, υπόγεια και θεμέλια, όπου η ιδιότητα σχηματισμού πηκτώματος βοηθά στην αποτροπή διέλευσης νερού. Η εφαρμογή του είναι κρίσιμη σε έργα θεμελίωσης, διάνοιξης σηράγγων και εκσκαφών διαφραγματικών τοίχων, όπου απαιτείται αποτελεσματική πρόληψη διείσδυσης νερού (Das, 2010; Santamarina et al., 2002).

### **1.4.2 ΧΥΤΗΡΙΑ**

Η εφαρμογή των μπεντονιτών στα χυτήρια μετάλλων αποτελεί μία από τις σημαντικότερες και ευρύτερα διαδεδομένες χρήσεις τους στη βιομηχανία. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή άμμου χύτευσης, αξιοποιώντας τις ιδιαίτερες φυσικοχημικές του ιδιότητες. Συγκεκριμένα, προστίθεται στη μίξη άμμου για την παραγωγή χυτοσιδήρου, χάλυβα και μη σιδηρούχων μετάλλων, βελτιώνοντας τη μορφοποίηση και τη σταθερότητα της άμμου κατά τη διαδικασία χύτευσης (Shukla & Harad, 2014).

Η προσθήκη μπεντονίτη παρέχει στην άμμο αντοχή σε συμπίεση ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, διατηρώντας το σχήμα του καλουπιού καθ' όλη τη διάρκεια της χύτευσης (ASTM International, 2016). Επιπλέον, η ευκαμψία που επιτυγχάνεται επιτρέπει την αναπαραγωγή λεπτομερειών στα χυτά, ενώ οι προσροφητικές του ιδιότητες ενισχύουν την ικανότητα συγκράτησης υγρασίας, βελτιώνοντας τη συνολική απόδοση του υλικού (Patel & Patel, 2015).

Η ποσότητα και ο τύπος μπεντονίτη που χρησιμοποιείται διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος του μετάλλου που χυτεύεται, με προτίμηση στους φυσικούς νατριούχους μπεντονίτες για τη βέλτιστη απόδοση (Rawlings & Brack, 2016).

### **1.4.3 ΓΕΩΤΡΗΣΕΙΣ**

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως βασικό συστατικό στην παρασκευή των ρευστών γεώτρησης, γνωστών και ως λάσπες γεώτρησης. Η επιτυχία μιας γεώτρησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα του ρευστού, καθώς η λάσπη γεώτρησης συμβάλλει στη διατήρηση της σταθερότητας του φρέατος και στην ψύξη των εργαλείων κατά την εξόρυξη πετρελαίου, φυσικού

αερίου, νερού και γεωθερμικής ενέργειας (Ahmed, 2010; Bourgoyne et al., 1991).

Η προσθήκη μπεντονίτη στους πολφούς γεώτρησης προσφέρει σημαντικά οφέλη, όπως:

- Ελαχιστοποίηση των τριβών και λίπανση: Ο μπεντονίτης προσδίδει λιπαντικές ιδιότητες στο ρευστό, μειώνοντας τις τριβές μεταξύ του γεωτρήπανου και του εδάφους (Sharma & Patzek, 2010).

Ψύξη των εργαλείων: Κατά τη διάρκεια της γεώτρησης, τα κοπτικά εργαλεία θερμαίνονται. Ο μπεντονίτης λειτουργεί ως ψυκτικό μέσο, αποτρέποντας την υπερθέρμανση και τη φθορά των εργαλείων (Bourgoyne et al., 1991).

- Καθαρισμός των τοιχωμάτων του φρέατος: Παγιδεύει και απομακρύνει τα θραύσματα και τα σωματίδια που παράγονται κατά τη διάνοιξη, εμποδίζοντας τη συσσώρευση και το φράξιμο του δακτυλίου της γεώτρησης, διατηρώντας τον πυθμένα και τα κοπτικά καθαρά (Nelson, 1990).
- Διατήρηση της σταθερότητας των τοιχωμάτων: Η ανάπτυξη γέλης από τον μπεντονίτη συμβάλλει στη στήριξη και σταθεροποίηση των τοιχωμάτων του φρέατος, μειώνοντας τον κίνδυνο κατάρρευσης (Luppens & Osterloh, 2016).

#### **1.4.4 ΟΙΝΟΠΟΙΑ**

Ο μπεντονίτης βρίσκει ευρεία εφαρμογή στον κλάδο της ποτοποιίας και ειδικότερα στην οينوποιία, κυρίως λόγω της ικανότητάς του να λειτουργεί ως φυσικό καθαριστικό και σταθεροποιητικό μέσο. Χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών, όπως φυτικές πρωτεΐνες, φαινολικές ενώσεις, βακτήρια και άλλα κολλοειδή, τα οποία ενδέχεται να προκαλέσουν θάμπωμα, αστάθεια ή αλλοίωση στη γεύση και το χρώμα του κρασιού (Boulton et al., 1996· Zoecklein et al., 2005).

Η ικανότητά του να προσροφά θετικά φορτισμένες πρωτεΐνες συμβάλλει σημαντικά στην πρωτεϊνική σταθεροποίηση, ένα κρίσιμο στάδιο στην παραγωγή, ιδιαίτερα του λευκού κρασιού (Laguna et al., 2017). Παράλληλα, ο μπεντονίτης μπορεί να δεσμεύει κατιόντα, συμπεριλαμβανομένων και των ιόντων υδρογόνου, ρυθμίζοντας έτσι την οξύτητα και το pH του τελικού προϊόντος (Zoecklein et al., 2005). Επιπλέον, χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ιζημάτων κατά τη φάση της αποθήκευσης, διασφαλίζοντας τη σταθερότητα και καθαρότητα του κρασιού καθ' όλη τη διάρκεια της ωρίμανσης και της διανομής (Marchal et al., 2009).

#### **1.4.5 ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ**

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μία αυξημένη τάση χρήσης νατριούχων μπεντονιτών σε πληθώρα φαρμακευτικών και καλλυντικών προϊόντων. Εκμεταλλευόμενοι τις ισχυρές ιδιότητες προσρόφησης και διόγκωσης, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως έκδοχο σε φαρμακευτικά

προϊόντα και σκόνες στην ευρεία κατηγορία των καλλυντικών προσώπου.

Αναφορικά, στην φαρμακευτική βιομηχανία εφαρμόζεται για την παρασκευή προϊόντων για τη διαχείριση ουλών στο στομάχι και την καταπολέμηση της διάρροιας. Η ικανότητά του να προσροφά το νερό μπορεί να βοηθήσει στη διατήρηση της φυσιολογικής λειτουργίας του εντέρου. Επιπρόσθετα, στο πλαίσιο των στομαχικών διαταραχών, ορισμένες φορές ο μπεντονίτης εμφανίζεται ως συστατικό καταπολέμησης συμπτωμάτων δηλητηρίασης, καθώς μπορεί να δεσμεύσει ορισμένες τοξικές ουσίες στο πεπτικό σύστημα. Παράλληλα, ενδιαφέρον προκαλεί η χρήση του σε φαρμακευτικά και παραφαρμακευτικά προϊόντα ως πρόσθετο παράτασης των ημερομηνιών λήξης των προϊόντων. Επιπλέον, στον τομέα της κοσμετολογίας χρησιμοποιείται ως συστατικό βάσης κρεμών και γαλακτωμάτων καθώς μέσω της εφαρμογής των συνεκτικών ιδιοτήτων του, επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση των γαλακτωμάτων, λειτουργώντας παράλληλα ως συστατικό σύνδεσης του μείγματος.

Οι μπεντονίτες είναι ευρέως διαδεδομένοι στο συγκεκριμένο τομέα λόγω της ικανότητάς τους να προσροφούν τους ρύπους του δέρματος ανοίγοντας τους πόρους. Για αυτόν τον λόγο, γίνεται προσθήκη και χρήση του μπεντονίτη στην παραγωγή καθαριστικών καλλυντικών σαπουνιών και масκών προσώπου. Αναλυτικότερα, χρησιμοποιείται και στη σύνθεση καλλυντικών και προϊόντων προσωπικής φροντίδας, όπως μάσκες απολέπισης, καθώς η ικανότητά του να προσροφά νερό και να δημιουργεί πήκτωμα μπορεί να βοηθήσει στην προσρόφηση του λιπαρού εκκρίματος του δέρματος.

#### **1.4.6 ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΟΣ ΚΛΑΔΟΣ**

Μεταξύ των σημαντικότερων εφαρμογών του μπεντονίτη είναι εκείνες που σχετίζονται με τον κτηνοτροφικό τομέα, καθώς συμβάλλει στη βελτίωση της υγείας των ζώων και των συνθηκών διαβίωσής τους. Οι κύριες χρήσεις του εντοπίζονται στον τομέα των ζωοτροφών και της άμμου υγιεινής για κατοικίδια.

##### **Ως πρόσθετη ύλη στις ζωοτροφές**

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα στις ζωοτροφές, κυρίως λόγω της ικανότητάς του να δεσμεύει τοξίνες και να ενισχύει την υγεία του γαστρεντερικού συστήματος των ζώων. Επιπλέον, έχει την ικανότητα να προσδίδει ανόργανα άλατα μέσω της ιδιότητάς του να σχηματίζει πήκτωμα, προσφέροντας βελτίωση στην απορρόφηση θρεπτικών συστατικών και στη συνολική φυσική κατάσταση των ζώων (EFSA, 2012). Χάρη στη συνεκτική του ικανότητα, χρησιμοποιείται και για τη σφαιροποίηση λεπτόκοκκων ζωοτροφών, διευκολύνοντας τον

χειρισμό και την αποθήκευσή τους. Ο μπεντονίτης έχει χαρακτηριστεί ως πρόσθετο ζωοτροφών από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Κανονισμός ΕΕ 1060/2013), με συνιστώμενη περιεκτικότητα έως 2%, και χρησιμοποιούνται κυρίως νατριούχοι ή ασβεστούχοι τύποι.

### **Στην απορροφητική άμμο για κατοικίδια**

Η απορροφητική άμμος υγιεινής για κατοικίδια αποτελεί ίσως τη δημοφιλέστερη εφαρμογή του μπεντονίτη στην καθημερινότητα. Από τη δεκαετία του 1980, ο μπεντονίτης άρχισε να αντικαθιστά την απλή άμμο ή άλλους άργιλοι, εξαιτίας της ικανότητάς του να προσροφά υγρά και να σχηματίζει συμπαγείς σβόλους (Murray, 2007). Η συγκεκριμένη ιδιότητα βοηθά στην απορρόφηση οσμών και υγρών αποβλήτων, καθιστώντας την άμμο πιο αποδοτική και ευκολότερη στη χρήση, καθώς μειώνεται η ανάγκη για συχνή αντικατάσταση. Ο νατριούχος μπεντονίτης είναι ιδιαίτερα αποδοτικός για τον σκοπό αυτό, καθώς σχηματίζει σφαιρίδια που καλύπτουν αποτελεσματικά τα περιττώματα των ζώων.

## **1.4.7 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΧΑΡΤΙΟΥ**

Η χρήση του μπεντονίτη στη βιομηχανία χαρτιού αποσκοπεί αφενός στη βελτίωση της ποιότητας του παραγόμενου προϊόντος και αφετέρου στην ενίσχυση της αποδοτικότητας της παραγωγικής διαδικασίας. Ο μπεντονίτης δρα ως λειτουργικό πρόσθετο στον χαρτοπολτό, προσφέροντας πλεονεκτήματα τόσο σε επίπεδο παραγωγής όσο και στην τελική μορφή του χαρτιού.

### **Βελτιστοποίηση της παραγωγικής διαδικασίας**

Κατά τη διαδικασία παραγωγής, ο μπεντονίτης αποτρέπει τη συσσώρευση λεπτών μορίων πίσσας και ρητινών, τα οποία διαφορετικά θα μπορούσαν να προκαλέσουν ατέλειες στην επιφάνεια του χαρτιού και δυσκολίες στον εξοπλισμό παραγωγής. Η ικανότητά του να προσροφά αυτές τις ανεπιθύμητες ουσίες συντελεί στην καθαρότερη και αποτελεσματικότερη μετατροπή του χαρτοπολτού σε φύλλα χαρτιού (Murray, 2007). Παράλληλα, συμβάλλει στον καθαρισμό του νερού διεργασίας, περιορίζοντας το κόστος και τη χρήση χημικών.

### **Βελτίωση των ιδιοτήτων του χαρτιού**

Ο μπεντονίτης ενισχύει την υφή και την αντοχή του χαρτιού χάρη στις προσροφητικές του

ιδιότητες. Η χρήση του οδηγεί σε μεγαλύτερη συγκράτηση νερού, γεγονός που επιτρέπει την παραγωγή χαρτιού με αυξημένη απορροφητικότητα και μηχανική αντοχή. Επιπλέον, συντελεί στην αφαίρεση ινών και χρωμάτων, βελτιώνοντας τη λευκότητα και την καθαρότητα του τελικού προϊόντος.

### **Ανακύκλωση και αποχρωματισμός**

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται και στη διαδικασία της ανακύκλωσης χαρτιού, συγκεκριμένα στο στάδιο του αποχρωματισμού. Με την προσθήκη του, αφαιρούνται υπολείμματα μελανιών και βαφών, επιτρέποντας την επαναχρησιμοποίηση των ινών για την παραγωγή ποιοτικότερου ανακυκλωμένου χαρτιού (Grim & Güven, 1978).

## **1.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ**

Η παραγωγή μπεντονίτη αποτελεί ένα από τα πιο δυναμικά πεδία της ελληνικής εξορυκτικής βιομηχανίας. Ο μπεντονίτης είναι ένα φυσικό, εκρηξιγενές ιζηματογενές ορυκτό που προέρχεται από την αποσάθρωση ηφαιστειακής τέφρας σε περιβάλλοντα πλούσια σε νερό. Η ιδιαίτερη γεωλογική σύσταση του ελληνικού υπεδάφους, και ειδικότερα των ηφαιστειακών νησιών του Αιγαίου, καθιστά την Ελλάδα σημαντικό παραγωγό αυτού του ορυκτού σε ευρωπαϊκό και παγκόσμιο επίπεδο.

Η εταιρεία IMERYS Βιομηχανικά Ορυκτά Ελλάς Α.Ε. εκμεταλλεύεται το μεγαλύτερο ορυχείο μπεντονίτη στην Ευρώπη, με ετήσια παραγωγή που αγγίζει το 1 εκατομμύριο τόνους (Hellenic Survey of Geology and Mineral Exploration [HSGME], 2021). Η ελληνική παραγωγή κατατάσσεται πρώτη στην Ευρώπη και έκτη παγκοσμίως, επιβεβαιώνοντας την καίρια θέση της χώρας στον παγκόσμιο χάρτη παραγωγής μπεντονίτη.

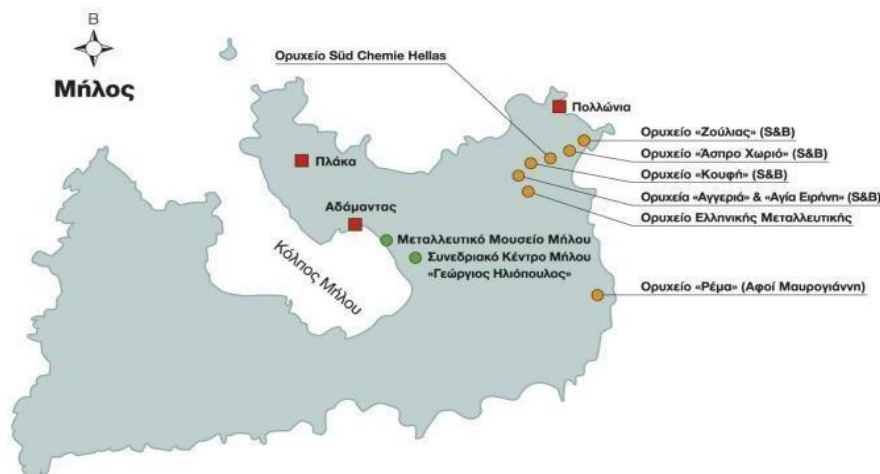
Η εξόρυξη επικεντρώνεται κυρίως στη Μήλο, ιδιαίτερα στις περιοχές Αγγελιά και Άσπρο Χωριό στο βορειοανατολικό τμήμα του νησιού. Παράλληλα, στην Κίμωλο (περιοχή Πράσσα), αξιοποιούνται κοιτάσματα λευκού μπεντονίτη, γνωστά για την εξαιρετική καθαρότητα και ποιότητά τους. Μικρότερης σημασίας αποθέματα έχουν εντοπιστεί επίσης σε Λέσβο, Χίο και στον Έβρο (περιοχές Μέστη και Συκορράχη), χωρίς ωστόσο να έχουν αναπτυχθεί εμπορικά σε μεγάλη κλίμακα (IGME, 2020).

Η ποιότητα του ελληνικού μπεντονίτη αναγνωρίζεται διεθνώς, καθιστώντας τον ιδανικό για πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών, όπως γεωτρήσεις, κατασκευές, καθαρισμό νερού, ζωοτροφές

και χαρτοποιία. Ενδεικτικό της σημασίας του είναι ο χαρακτηρισμός του ως «ο άργιλος με τις χίλιες χρήσεις», λόγω της ευρείας πολυμορφίας και λειτουργικότητάς του (Murray, 2007).

### 1.5.1 ΕΞΟΡΥΞΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΣΤΗΝ ΜΗΛΟ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του Ελληνικού μπεντονίτη που βρίσκεται στο νησί της Μήλου. Η προέλευση των κοιτασμάτων μπεντονίτη της Μήλου προέκυψε από την εξαλλοίωση ηφαιστειο κλαστικών υλικών ενδιάμεσης σύστασης, πλούσιων σε υαλώδη μάζα (Christidis et al 1995; Christidis & Huff, 2009) Η εξορυκτική διαδικασία του μπεντονίτη της Μήλου ξεκίνησε το 1950 στο βορειοανατολικό τμήμα του νησιού. Στο συγκεκριμένο τμήμα του νησιού βρίσκονται όλα τα ορυχεία επιφανειακής εκμετάλλευσης όπου εμφανίζονται και στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 4: Σχηματική απεικόνιση των ορυχείων μπεντονίτη της Μήλου.

Πηγή: Μεταλλευτικό Μουσείο Μήλου (<https://www.milosminingmuseum.gr/>)

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από το ορυχείο της Αγγεριάς. Αναλυτικότερα, το ορυχείο της Αγγεριάς απαρτίζεται από τρία επιμέρους ορυχεία, αυτά αποτελούν το ορυχείο της Κουφής, Αγγεριάς και της Αγίας Ειρήνης με συνολικό μήκος περίπου δύο χιλιόμετρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι, το ορυχείο της Αγγεριάς θεωρείται το μεγαλύτερο ορυχείο μπεντονίτη στην Ευρώπη, με ετήσια παραγωγή της τάξεως του ενός εκατομμυρίου τόνων. Ο μπεντονίτης της Μήλου έχει περιεκτικότητα σε ποσοστό πάνω από 80% Ca-μοντμοριλλονίτη και σε πολύ μικρότερο ποσοστό χαλαζία, αστρίους, καολινίτη και ηφαιστειακό γυαλί. Η εταιρία “S&B Βιομηχανικά Ορυκτά ΑΕ”, η οποία πλέον έχει συγχωνευτεί στον όμιλο Imerys, κατέχει πρωταρχική θέση στον τομέα που ασχολείται με την εξόρυξη και γενικότερα την εκμετάλλευση μπεντονίτη στο νησί.





Εικόνα 5 : Το ορυχείο μπεντονίτη της Αγγερίας στην Μήλο.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζεται η πορεία της παραγωγικής και εξαγωγικής δραστηριότητας μπεντονίτη στην Ελλάδα. Σύμφωνα με τις αναγραφόμενες τιμές, τόσο η παραγωγική όσο και η εξαγωγική πορεία του μπεντονίτη σημειώνουν σταθερά ανοδικά βήματα από το 2016 έως και το 2022.

ΠΡΟΪΟΝ	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
<b>Μπεντονίτης (ορυκτός) t</b>	883 t	1100 t	1355 t	1300 t	1105 t	1415 t	1250 t
<b>Μπεντονίτης (κατεργασμένος- ημικατεργ.)</b>	787 t	880 t	824 t	840,5 t	742 t	944,5 t	979 t

Πίνακας 1 : Η εξελικτική πορεία της παραγωγικής δραστηριότητας του μπεντονίτη για τα έτη 2016-2022

Κατά τη διάρκεια αυτού του χρονικού διαστήματος, η εξόρυξη και η παραγωγή μπεντονίτη παραμένουν σημαντικές δραστηριότητες στον τομέα της βιομηχανίας. Εμφανίζεται συνολικά μια αυξητική τάση όσον αφορά την παραγωγική δραστηριότητα και την ζήτηση του συγκεκριμένου ορυκτού. Η αυξητική τάση στην ζήτηση δικαιολογείται από την πληθώρα των εφαρμογών του

σε διάφορους τομείς.

Οι πωλήσεις μπεντονίτη προορίζονται και στην αγορά του εξωτερικού, καλύπτοντας όλη την ευρωπαϊκή αγορά αλλά και αρκετές αγορές της Αμερικής όπως είναι οι ΗΠΑ, η Βραζιλία και ο Καναδάς. Ταυτόχρονα, η εξαγωγική δραστηριότητα της Ελλάδας κατευθύνεται και στην Ανατολική Μεσόγειο και την Ρωσία καλύπτοντας και εκεί τις αγορές του μπεντονίτη. Σύμφωνα με τον ακόλουθο πίνακα, εμφανίζεται μία σημαντικά αυξητική πορεία όσον αφορά και την εξαγωγική δραστηριότητα του μπεντονίτη στην χώρα μας. Πιο συγκεκριμένα, κατά την διάρκεια του χρονικού πλαισίου 2015-2021 εμφανίστηκε μια συνεχή τάση ανόδου όσον αφορά την εξαγωγή του ορυκτού παρουσιάζοντας την χώρα μας ως σημαντικό παραγωγό μπεντονίτη στο διεθνές εμπορικό σκηνικό, επιβεβαιώνοντας την υψηλή ποιότητα των προϊόντων της και την ανταγωνιστικότητά της στις διεθνείς αγορές.

ΠΡΟΪΟΝ	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
<b>Μπεντονίτης (ορυκτός)</b>	250* t	200* t	225 t	250 t	200 t	540 t	600 t
<b>Μπεντονίτης (κατεργασμένος)</b>	69011 t	62658 t	68368 t	76927 t	74248 t	65420 t	79090 t

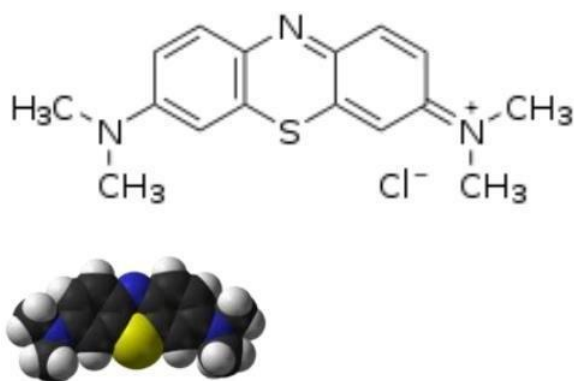
Πίνακας 2 : Η εξελικτική πορεία της εξαγωγικής δραστηριότητας του μπεντονίτη για τα έτη 2015-2021

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

### 2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ- ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Το κυανό του μεθυλενίου, γνωστό με τον συμβολισμό “MB” και με την διεθνή ονομασία methylthioninium chloride, αποτελεί μία βασική συνθετική χρωστική ουσία η οποία είναι υδατοδιάλυτη και άοσμη. Η συγκεκριμένη χρωστική ουσία εμφανίζει κατιονικές ιδιότητες και αποτελείται είτε από κρυστάλλους είτε από στερεή σκόνη (πράσινου χρώματος). Το χρώμα της μετατρέπεται σε σκούρο μπλε όταν αναμιγνύεται σε υδατικά ή αλκοολικά διαλύματα.

Η συγκεκριμένη χημική ένωση έχει μοριακό τύπο  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  ενώ ο συντακτικός της τύπος παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 6 : Μοριακή δομή της χρωστικής ουσίας μπλε του μεθυλενίου

Το κυανό του μεθυλενίου δημιουργήθηκε το 1876 από έναν Γερμανό χημικό Heinrich Caro και από τότε έως και σήμερα εμφανίζει πληθώρα εφαρμογών. Η συγκεκριμένη χρωστική ουσία είναι άοσμη και όταν διαλυθεί σε νερό δημιουργεί ένα διάλυμα μπλε χρώματος (Wainwright, 2002).

#### 2.1.1 ΚΙΝΔΥΝΟΙ ΣΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ

Το κυανό του μεθυλενίου αποτελεί μία οργανική χρωστική ουσία με ευρύ φάσμα εφαρμογών σε διάφορους επιστημονικούς και βιομηχανικούς τομείς, όπως η μικροσκοπία, η φαρμακευτική, η χαρτοβιομηχανία και η παραγωγή χρωμάτων. Παρά τη χρησιμότητά του, η ουσία αυτή χαρακτηρίζεται από τοξικότητα τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον, καθιστώντας αναγκαία τη συμμόρφωση με μέτρα προστασίας και ελέγχου της χρήσης της.

Από περιβαλλοντικής σκοπιάς, η ευρεία χρήση του κυανού του μεθυλενίου στις βιομηχανίες συμβάλλει στη ρύπανση των υδάτινων σωμάτων, καθώς οι απορρίψεις χρωστικών ουσιών σε υδάτινα οικοσυστήματα μειώνουν τη διαπερατότητα του φωτός και επηρεάζουν τη φωτοσυνθετική ικανότητα των φυκών και άλλων υδρόβιων οργανισμών. Λόγω της σταθερότητάς του στο περιβάλλον και της δυσκολίας αποδόμησής του, το κυανό του μεθυλενίου κατατάσσεται ως μία από τις τοξικές ενώσεις προτεραιότητας στη ρύπανση των υδάτων (Forgacs et al., 2004). Σε σχέση με την ανθρώπινη υγεία, η επαφή με το κυανό του μεθυλενίου ενδέχεται να προκαλέσει ποικίλες ανεπιθύμητες ενέργειες. Πρόκειται για οξειδωτική ουσία που μπορεί να προκαλέσει δερματικό ερεθισμό, ερεθισμό των ματιών ή ακόμη και βλάβες στον γαστρεντερικό σωλήνα σε περίπτωση κατάποσης. Η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις δύναται να προκαλέσει ερυθρότητα, κάψιμο στο δέρμα, ναυτία, έμετο ή αναπνευστικές διαταραχές, ιδιαίτερα σε χώρους με ελλιπή αερισμό και χωρίς χρήση κατάλληλων μέσων ατομικής προστασίας (NIOSH, 2010). Παρά τη διαδεδομένη χρήση του, η αίσθηση ασφάλειας που το συνοδεύει συχνά είναι παραπλανητική. Για τον λόγο αυτό, κρίνεται απαραίτητη η αυστηρή τήρηση πρωτοκόλλων ασφαλείας, η χρήση προστατευτικού εξοπλισμού (γάντια, μάσκες, προστατευτικά γυαλιά) και η αποθήκευση της ουσίας σύμφωνα με τις προβλεπόμενες κανονιστικές οδηγίες. Η διαχείρισή του τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό περιβάλλον πρέπει να γίνεται με πλήρη επίγνωση των κινδύνων που συνεπάγεται η αλόγιστη χρήση του.

### **2.1.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ**

Το κυανό του μεθυλενίου (methylene blue) είναι μία οργανική χρωστική ένωση με πολυάριθμες εφαρμογές που εκτείνονται σε ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών και βιομηχανικών πεδίων, όπως η χημεία, η βιοχημεία, η βιολογία, η ιατρική και η φαρμακευτική. Χάρη στις ιδιότητές του, έχει καθιερωθεί ως βασικό εργαλείο σε εργαστηριακά πειράματα, αναλυτικές μεθόδους και διαγνωστικές εφαρμογές (Wainwright & Crossley, 2002).

#### **Χημικές και αναλυτικές εφαρμογές**

Στο πεδίο της χημείας, το κυανό του μεθυλενίου χρησιμοποιείται ευρέως ως δείκτης οξειδοαναγωγής. Η έντονη χρωματική μεταβολή του, από σκούρο μπλε παρουσία οξυγόνου σε άχρωμο υπό αναγωγικές συνθήκες, επιτρέπει την παρακολούθηση αντιδράσεων και τη διερεύνηση της παρουσίας οξειδωτικών ή αναγωγικών παραγόντων (Skoog, Holler, & Crouch, 2017). Αυτή η συμπεριφορά καθιστά το κυανό του μεθυλενίου εξαιρετικά χρήσιμο στη μελέτη μεταβολικών διεργασιών, βιοχημικών μηχανισμών και κινητικής χημικών αντιδράσεων.

#### **Ιατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές**

Η χρήση του στον ιατρικό τομέα είναι εξίσου σημαντική. Το κυανό του μεθυλενίου:

- Χρησιμοποιείται στη θεραπεία της μεθαιμοσφαιριναιμίας, καθώς δρα ως αναγωγικός παράγοντας που επαναφέρει την αιμοσφαιρίνη στην φυσιολογική της κατάσταση (Rehman, 2001).
- Εφαρμόζεται ως αντίδοτο σε δηλητηριάσεις από υδροκυάνιο ή μονοξείδιο του άνθρακα (CO) (Bradberry, 2003).
- Αποτελεί συστατικό φαρμακευτικών σκευασμάτων, κυρίως ως αντισηπτικό και βακτηριοστατικό.
- Χρησιμοποιείται για ιστολογικές και διαγνωστικές εξετάσεις, λόγω της ικανότητάς του να προσκολλάται σε κυτταρικές δομές και να παρέχει χρωματική αντίθεση (Gonzalez-Lima & Auchter, 2015).

Πρόσφατες έρευνες υποδεικνύουν ότι το κυανό του μεθυλενίου μπορεί να εμφανίζει αντικαταθλιπτική και αγχολυτική δράση, υποστηρίζοντας τη χρήση του σε ψυχιατρικές παθήσεις όπως η διπολική διαταραχή και η γενικευμένη αγχώδης διαταραχή (Naylor et al., 1986; Wen et al., 2011).

#### Βιομηχανικές και τεχνικές εφαρμογές

Πέραν του επιστημονικού πεδίου, το κυανό του μεθυλενίου χρησιμοποιείται στην κλωστοϋφαντουργία για τη βαφή μάλλινων, βαμβακερών και μεταξωτών υφασμάτων. Επίσης, χρησιμοποιείται στον χαρακτηρισμό φυσικών υλικών. Συγκεκριμένα, αποτελεί μέσο αξιολόγησης της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC) σε αργιλικά ορυκτά, όπως ο μπεντονίτης, προσδιορίζοντας την ικανότητά τους να δεσμεύουν και να συγκρατούν κατιόντα από τα διαλύματα (Lagaly, 2006).

#### Σκοπός της εργασίας

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, το κυανό του μεθυλενίου επιλέχθηκε ως πρότυπη χρωστική ουσία για την εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας του μπεντονίτη. Η αλληλεπίδραση του ξηρού μπεντονίτη με διάλυμα μπλε του μεθυλενίου θα επιτρέψει την αποτίμηση της απορροφητικότητας και της ιοντικής συμπεριφοράς του ορυκτού, αξιοποιώντας τη μεταβολή του χρώματος και την απομάκρυνση της χρωστικής από το υδάτινο περιβάλλον (Bulut et al., 2008).

## 2.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΥΑΝΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ

Η συγκεκριμένη μέθοδος συμβάλλει στον προσδιορισμό της δυνατότητας προσρόφησης διαφόρων ορυκτών. Η δυνατότητα διόγκωσης αποτελεί μέρος των ιδιοτήτων των ενεργών αργιλικών ορυκτών και είναι ανάλογη της ποσότητας νερού που περιέχεται σε αυτά. Η ικανότητα των υλικών να χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα δύναται να αξιολογηθεί με την μέθοδο

του κυανού μεθυλενίου. επίσης, η μέθοδος κυανού μεθυλενίου αποτελεί μία εκτίμηση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας σε βιομηχανική κλίμακα. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων αναφέρεται στην ποσότητα των συγκρατούμενων θετικά φορτισμένων ιόντων ως προς την μάζα του ορυκτού.

Το κυανό του μεθυλενίου είναι μια κατιονική χρωστική ουσία, η οποία απορροφά το ορατό φως με μήκος κύματος κοντά στα 675nm σε αραιά υδατικά διαλύματα. Όταν αναμιγνύεται με αιωρήματα αργίλου προσροφάται γρήγορα από την επιφάνεια της αργίλου προσδίδοντας έναν μπλε χρωματισμό. Η προσρόφηση της χρωστικής συνοδεύεται πάντα από αυτή την χρωματική αλλαγή η οποία οφείλεται στον σχηματισμό συσσωματωμάτων των κατιόντων της ουσίας και στην οξίνισή της στην επιφάνεια του ορυκτού (Bujdak et al., 2001).

Η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου είναι ανάλογη της περιεκτικότητας του σμεκτίτη στο δείγμα. Συνήθως σε περιπτώσεις με δείγματα υψηλού ποσοστού σμεκτίτη παρατηρείται απορρόφηση μεγαλύτερης ποσότητας του κυανού του μεθυλενίου. Ουσιαστικά, παρατηρείται θετική συσχέτιση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε σμεκτίτη και της ικανότητας τους να προσροφούν κυανό του μεθυλενίου. Η απορρόφηση της χρωστικής ουσίας αρχικά συμβαίνει στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων του μοντμοριλλονίτη. Η συγκέντρωση της χρωστικής σε αυτή την περιοχή αυξάνεται σημαντικά και προκαλεί τον σχηματισμό συσσωματωμάτων των μορίων της. Στη συνέχεια, τα μόρια της χρωστικής μεταναστεύουν από την εξωτερική επιφάνεια στον ενδοστρωματικό χώρο (Lagaly et al., 2013).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η πραγματική ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων είναι σημαντικά υψηλότερη από την τιμή που υπολογίζεται με τη συγκεκριμένη μέθοδο. Μέσω της μεθόδου επιτυγχάνεται και η αξιολόγηση της συνολικής ποιότητας του μπεντονίτη. Τέλος, αποτελεί μία ταχεία και εύκολη διαδικασία καθώς δεν προϋποθέτει την παρουσία ειδικευμένου προσωπικού για την διαδικασία και την ανάλυση. Μπορεί να γίνει άμεση καταμέτρηση του φορτίου κρυσταλλικής δομής του μπεντονίτη μέσω της οπτικής παρατήρησης αλλαγής χρώματος του δείκτη. Βασικό μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου αποτελεί η ευαισθησία στην υποκειμενική κρίση του αναλυτή.

## **2.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΠΛΑΚΑΣ-ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

Η μέθοδος κεραμικής πλάκας αποτελεί μία διαδεδομένη τεχνική ανάλυσης που εφαρμόζεται για τη μελέτη και εκτίμηση της ικανότητας προσρόφησης νερού από ορυκτά υλικά. Η εφαρμογή της είναι ευρεία, κυρίως σε ερευνητικά εργαστήρια, αλλά και στον τομέα ελέγχου ποιότητας στη βιομηχανία (Klute, 1986).

Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος χρησιμοποιείται στη γεωλογία και στην επιστήμη των υλικών,

καθώς παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τον τρόπο με τον οποίο τα υλικά προσροφούν ουσίες σε υδατικό περιβάλλον. Επιπλέον, επιτρέπει τη συγκριτική αξιολόγηση διαφορετικών δειγμάτων ως προς τις υδροσκοπικές και πορώδεις ιδιότητές τους (Tuller & Or, 2005).

Η τεχνική αυτή θεωρείται αξιόπιστη, χάρη στην απλότητα εφαρμογής της και στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων που παρέχει. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό της αντοχής και της ποιότητας ορυκτών υλικών, ιδιότητες που σχετίζονται άμεσα με την ικανότητά τους να δεσμεύουν νερό ή άλλα υγρά διαλύματα (Dane & Topp, 2002).

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας είναι ο προσδιορισμός του ποσοστού προσρόφησης νερού από δείγματα μπεντονίτη. Μέσω αυτής, αντλούνται κρίσιμες πληροφορίες για τις προσροφητικές και πορώδεις ιδιότητες του υλικού.

Είναι ιδιαίτερα σημαντικό, για τη σωστή διεξαγωγή της μεθόδου, να γίνει η κατάλληλη επιλογή κεραμικής πλάκας. Αρχικά, επιλέγεται μια λεπτή πλάκα προκαθορισμένων διαστάσεων, ώστε να εξασφαλίζεται η σταθερότητα καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας. Τα κεραμικά υλικά, λόγω της υψηλής τους αντοχής στην υγρασία, καθίστανται κατάλληλα για την αξιόπιστη μέτρηση της προσροφητικής ικανότητας διαφόρων υλικών (Cassel & Nielsen, 1986).

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, τα δείγματα βρίσκονται σε κονιοποιημένη μορφή, γεγονός που ενισχύει την ομοιομορφία στην επαφή τους με το υγρό μέσο και αυξάνει την ακρίβεια των μετρήσεων.

## 2.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Η Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction, XRD) αποτελεί μία από τις σημαντικότερες τεχνικές για την ανάλυση της ορυκτολογικής σύστασης στερεών δειγμάτων. Χρησιμοποιείται κυρίως για την ταυτοποίηση αργιλικών και μη αργιλικών ορυκτών, καθώς και για την παροχή ημιποσοτικών εκτιμήσεων της περιεκτικότητας τους (Cullity & Stock, 2001). Η XRD εφαρμόζεται συνήθως ως προκαταρκτικό στάδιο πριν από άλλες αναλυτικές μεθόδους, καθώς επιτρέπει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό άγνωστων κρυσταλλικών φάσεων, όπως ορυκτά και ανόργανες ενώσεις (Brindley & Brown, 1980).

Η τεχνική βασίζεται στην περίθλαση της ακτινοβολίας Χ από επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος, παρέχοντας δυνατότητα προσδιορισμού της μέσης απόστασης μεταξύ ατομικών επιπέδων και, κατ' επέκταση, την ταυτοποίηση της θέσης των ατόμων στο πλέγμα. Η θέση και η ένταση των κορυφών που προκύπτουν από την περίθλαση είναι μοναδικές για κάθε φάση και χρησιμοποιούνται ως «δακτυλικό αποτύπωμα» για τη σύγκριση με πρότυπες βιβλιοθήκες (Dźwigońska et al., 2012).

Η μέθοδος αυτή συνδυάζει υψηλή ακρίβεια με ευελιξία και σχετικά χαμηλό λειτουργικό κόστος, γεγονός που την καθιστά ιδανική τόσο για ερευνητική όσο και για εφαρμοσμένη χρήση. Επιπλέον, η χρήση σύγχρονου λογισμικού και αυτοματοποιημένων συστημάτων διευκολύνει τη χρήση της ακόμη και από μη εξειδικευμένους χρήστες (Γιαννακάς, 2009).

Η προετοιμασία του δείγματος είναι ουσιαστικό βήμα και συνίσταται στη μετατροπή του στερεού υλικού σε λεπτή σκόνη μέσω κονιοποίησης. Αυτό εξασφαλίζει ότι οι μικροκρύσταλλοι προσανατολίζονται τυχαία, ώστε να είναι δυνατή η πλήρης και αντιπροσωπευτική καταγραφή της περίθλασης από όλα τα κρυσταλλικά επίπεδα (Klug & Alexander, 1974).

Η φυσική βάση της τεχνικής σχετίζεται με το φαινόμενο της περίθλασης, δηλαδή τη σκέδαση ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος όταν συναντά εμπόδιο συγκρίσιμο με το μήκος κύματος του. Το μήκος κύματος των ακτίνων Χ (περίπου 1 Å) είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοπλέγματικές αποστάσεις των ατόμων σε έναν κρύσταλλο, επιτρέποντας την παραγωγή περιθλώμενης ακτινοβολίας (Cullity & Stock, 2001).

Η περιοδική διάταξη των ατόμων σε κρυσταλλικά υλικά προκαλεί την κατευθυνόμενη σκέδαση των ακτίνων Χ, η οποία υπακούει στον νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

όπου d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων, θ η γωνία περίθλασης, λ το μήκος κύματος και n ακέραιος αριθμός τάξης περίθλασης (Bragg, 1913).

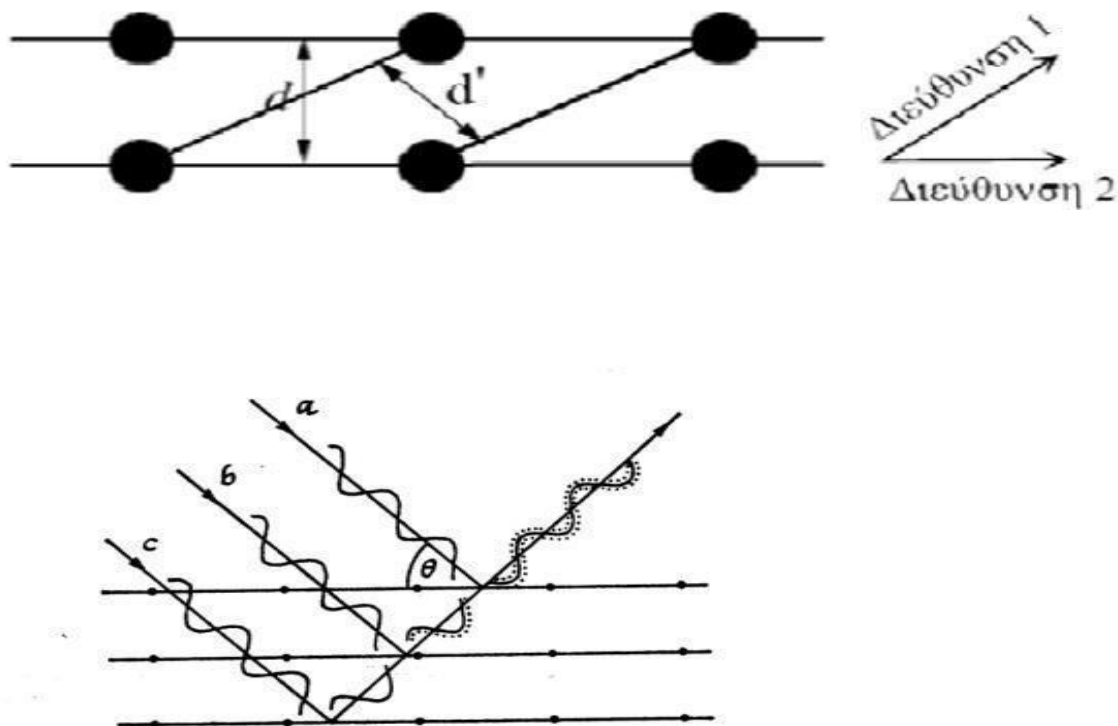
Σε αντίθεση με τα κρυσταλλικά υλικά, τα άμορφα στερεά δε διαθέτουν περιοδική διάταξη, με αποτέλεσμα να μην παράγουν σαφή μοτίβα περίθλασης (Dutrow & Clark, 2012).



Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, οι ανακλώμενες ακτίνες σχηματίζουν μοτίβα κώνων, μοναδικά για κάθε υλικό. Το ληφθέν διάγραμμα συγκρίνεται με πρότυπες βάσεις δεδομένων (π.χ. ICDD PDF-2), καθιστώντας δυνατή την ακριβή ποιοτική ταυτοποίηση (Γιαννακάς, 2009; Δήμος, 2009).

#### 2.4.1 ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ BRAGG

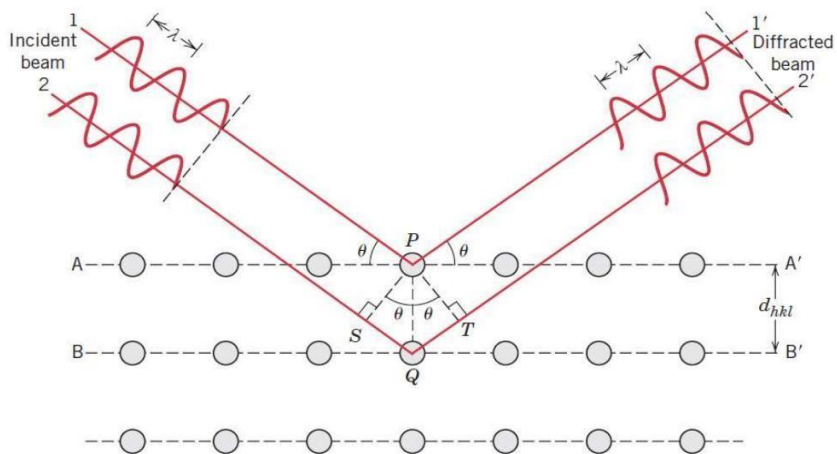
Ο νόμος του Bragg αποτελεί θεμελιώδη αρχή για τη μελέτη της περίθλασης ακτίνων X από τα πλεγματικά επίπεδα των κρυστάλλων ενός δείγματος, επιτρέποντας τη μη καταστροφική διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής. Κάθε κρυσταλλικό υλικό αποτελείται από παράλληλα πλεγματικά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση  $d$ .



Εικόνα 7 : Περίθλαση ακτίνων σε παράλληλα επίπεδα

Πηγή: Bragg, W. H., & Bragg, W. L. (1913). X-ray and crystal structure.

Όταν προσπίπτουν σε αυτά ακτίνες X με μήκος κύματος  $\lambda$ , αυτές ανακλώνται από τα πλεγματικά επίπεδα. Η συμβολή των ανακλώμενων ακτίνων δημιουργεί ενισχυμένες κορυφές (περίθλαση) μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  ικανοποιεί την εξίσωση του νόμου του Bragg:



Εικόνα 8 : Αναπαράσταση περιθλώμενων ακτίνων 1' και 2' όπου σύμφωνα με τον νόμο του Bragg η ακτίνα 1 θα φτάσει πρώτη στο επίπεδο και θα ανακλαστεί ως 1' ακτίνα. Η ακτίνα 2 θα διανύσει επομένως μια επιπλέον απόσταση μήκους  $d \cdot \sin \theta$  για να περιθλαστεί ως 2'

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

- $\lambda$  = μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
- $d$  = απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων
- $\theta$  = γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X
- $n$  = ακέραιος αριθμός που αντιπροσωπεύει την τάξη περίθλασης

Με βάση αυτή τη σχέση, είναι δυνατός ο υπολογισμός της απόστασης  $d$  των πλεγματικών επιπέδων, χρησιμοποιώντας τις τιμές της γωνίας  $\theta$  και του μήκους κύματος  $\lambda$ , όπως αυτές προκύπτουν από το φάσμα περίθλασης.

Η τιμή της  $d$  βοηθά στην ακριβή ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής του δείγματος, καθώς και στον προσδιορισμό των φάσεων που περιέχει. Με αυτόν τον τρόπο, ο νόμος του Bragg αποτελεί βασικό εργαλείο για την ανάλυση και κατανόηση των υλικών μέσω της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων X.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 3.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

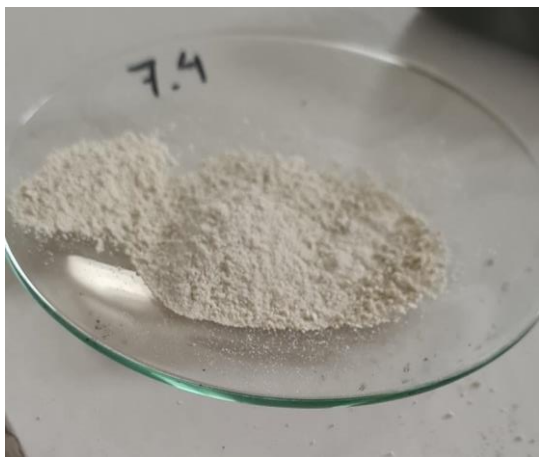
Για τη σωστή ανάλυση, είναι απαραίτητο το δείγμα να βρίσκεται σε κονιοποιημένη μορφή, δηλαδή να αποτελείται από μικρούς κρυστάλλους με τυχαίους προσανατολισμούς. Η διαδικασία αυτή, γνωστή ως λειοτρίβηση, είναι απλή και πραγματοποιείται από τον αναλυτή, ο οποίος θρυμματίζει χειροκίνητα ένα μέρος του δείγματος χρησιμοποιώντας γουδί. Στην εικόνα 9 παρουσιάζονται τα δείγματα στην αρχική τους μορφή, πριν από τη διαδικασία της λειοτρίβησης, ενώ στις εικόνες 10 και 11 απεικονίζεται η μορφή του δείγματος μετά την ολοκλήρωσή της. Τέλος, το κονιοποιημένο δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα, σχηματίζοντας μια επίπεδη επιφάνεια, όπως φαίνεται στην εικόνα 12.



Εικόνα 9 : Αρχική μορφή των δειγμάτων του πειράματος



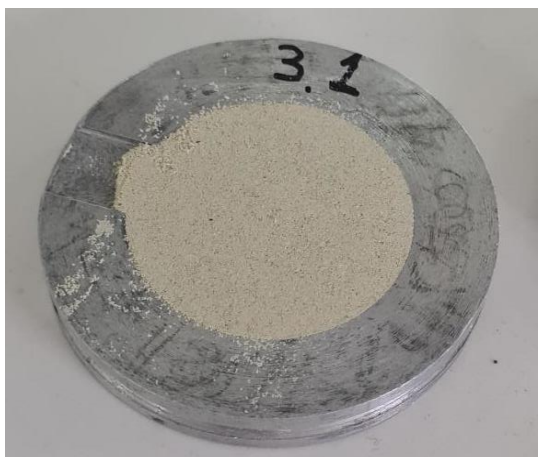
**Εικόνα 10: Λειοτριβήση όλων των δειγμάτων με γουδί**



**Εικόνα 11 : Αποτέλεσμα της λειοτριβήσης**



**Εικόνα 12 : Τοποθέτηση παραγωγού στον δειγματοφορέα**



**Εικόνα 13: Τελική μορφή δειγματοφορέα πριν την μέτρηση**

Αφού το κονιοποιημένο δείγμα τοποθετηθεί σε ειδική βάση, διαμορφώνοντας μια επίπεδη και σταθερή επιφάνεια για τη διάρκεια της ανάλυσης, εισάγεται στο περιθλασίμετρο. Οι ακτίνες X διέρχονται μέσα από το δείγμα και παράγουν ένα πρότυπο περίθλασης, το οποίο αντιστοιχεί στις χαρακτηριστικές γωνίες περίθλασης των κρυσταλλικών επιπέδων του υλικού. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται το περιθλασίμετρο του εργαστηρίου, όπου τοποθετήθηκαν τα

κονιοποιημένα δείγματα για ανάλυση.



Εικόνα 14 : Περιθλασίμετρο Ακτινών X (XRD)

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων εμφανίζονται υπό την μορφή ενός διαγράμματος όπου στον κατακόρυφο άξονα εμφανίζεται η ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας, ενώ στον οριζόντιο άξονα αποτυπώνεται η τιμή της γωνίας  $2\theta$  του γωνιόμετρου του συστήματος. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού (στην προκειμένη περίπτωση το EVADiffrac), καλούμαστε να προσδιορίσουμε ποια ορυκτά υπάρχουν στο δείγμα, γνωρίζοντας την αντίστοιχη τιμή  $d$  για κάθε ορυκτό.

### 3.1.1 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

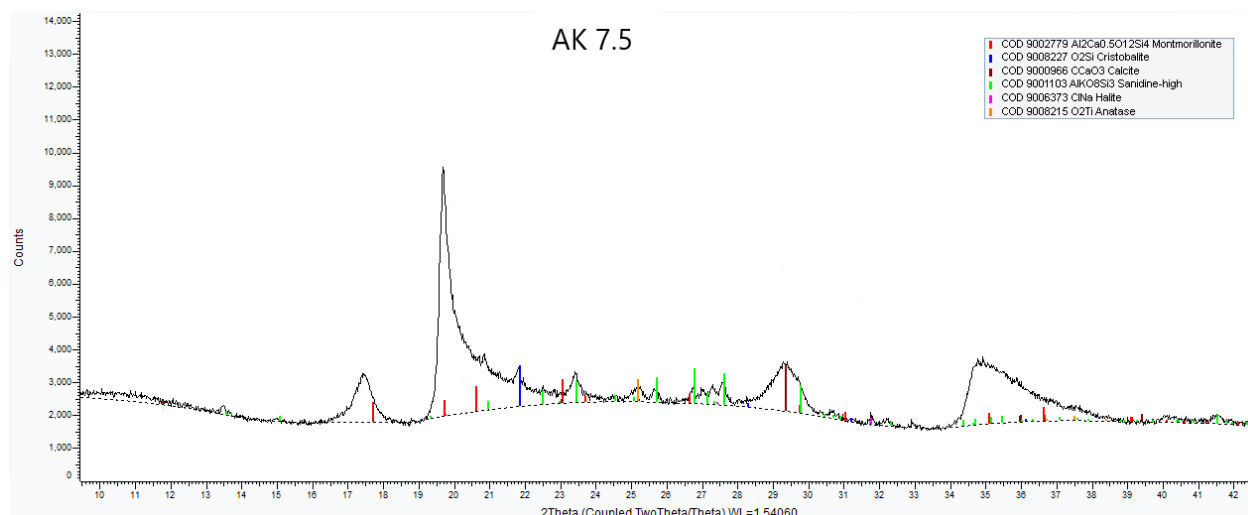
Η ποιοτική ανάλυση αφορά την αναγνώριση των ορυκτολογικών φάσεων σε δείγματα μπεντονίτη, μέσω της χρήσης του λογισμικού EVA Diffraction. Η διαδικασία βασίζεται στην αντιστοίχιση των κορυφών περίθλασης με γνωστά ορυκτά, σύμφωνα με τα εξής δύο βασικά κριτήρια:

1. **Συμφωνία των κορυφών διάθλασης με τις χαρακτηριστικές τιμές  $d$ :** Δεδομένου ότι οι τιμές  $d$  είναι μοναδικές για κάθε ορυκτό, η ακριβής ευθυγράμμιση τους με τις κορυφές περίθλασης επιτρέπει την αναγνώριση των ορυκτολογικών φάσεων.
2. **Υποστήριξη από τη βιβλιογραφία και προηγούμενες αναλύσεις:** Η ύπαρξη ενός ορυκτού μπορεί να επιβεβαιωθεί εφόσον έχει ήδη αναφερθεί σε σχετικές μελέτες ή έχει εντοπιστεί σε προηγούμενες αναλύσεις. Στην περίπτωση του μπεντονίτη, για παράδειγμα, η παρουσία σμεκτίτη θεωρείται αναμενόμενη, καθώς αποτελεί κύριο συστατικό του υλικού αυτού.

Η συγκεκριμένη μεθοδολογία εφαρμόζεται σε όλα τα δείγματα, επιτρέποντας την ταυτοποίηση

χαρακτηριστικών ορυκτών. Ένα από τα πλέον συνήθη ευρήματα είναι η παρουσία χαλαζία, η οποία επιβεβαιώνεται μέσω των διαγραμμάτων διάθλασης.

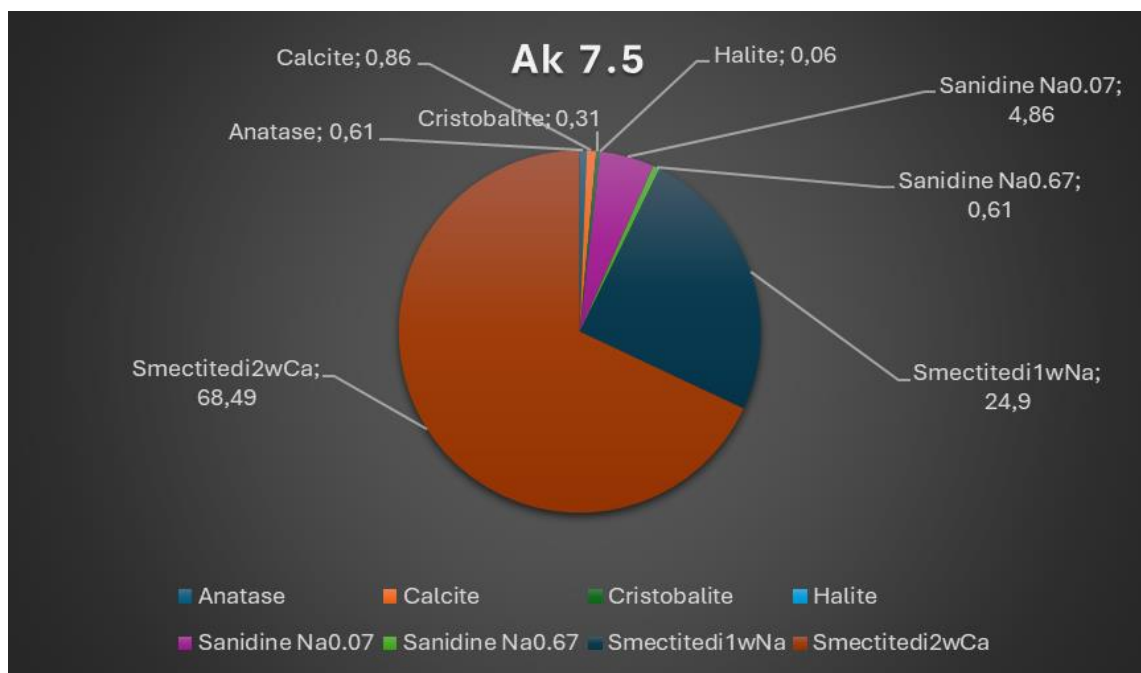
Αυτή η ποιοτική ανάλυση βοηθά να αναγνωριστούν τα κυριότερα ορυκτά που υπάρχουν στα δείγματα, ενώ τα ακτινογραφήματα για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στο παράρτημα 1.



**Διάγραμμα 1 :Διάγραμμα ακτίνων-Χ δείγματος μπεντονίτη**

### 3.1.2 ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Στο πλαίσιο της ποσοτικής ανάλυσης, αξιοποιήθηκαν τα αποτελέσματα της ποιοτικής εκτίμησης και εφαρμόστηκε το λογισμικό AutoQuan για τον υπολογισμό των ποσοστιαίων περιεκτικοτήτων των ορυκτών σε κάθε δείγμα. Τυχόν ασυμφωνίες μεταξύ των δύο μεθόδων εντοπίστηκαν και διορθώθηκαν κατάλληλα, εξασφαλίζοντας μεγαλύτερη ακρίβεια. Για παράδειγμα, στο δείγμα Ak 7.5, η ποσοτική ανάλυση παρείχε ακριβείς πληροφορίες σχετικά με την περιεκτικότητα των ορυκτών, οι οποίες συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα της ποιοτικής ανάλυσης. Σε περιπτώσεις αποκλίσεων, πραγματοποιήθηκαν οι απαραίτητες προσαρμογές ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη συνέπεια μεταξύ των δεδομένων..



**Διάγραμμα 2 :Παρουσίαση των αποτελεσμάτων από το λογισμικό AutoQuan όπου απεικονίζονται οι περιεκτικότητες των ορυκτών σε κάθε δείγμα**

Ένα από τα πλέον ενδιαφέροντα σημεία της ανάλυσης ήταν η ποσοτική εκτίμηση του σμεκτίτη στα δείγματα. Τα αποτελέσματα αυτής της εκτίμησης συνοψίζονται στον Πίνακα 3, όπου καταγράφονται οι ποσοστιαίες περιεκτικότητες του σμεκτίτη για κάθε δείγμα. Η πληροφορία αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς ο σμεκτίτης αποτελεί το κυρίαρχο ορυκτό στους μπεντονίτες και η ποσοτική του ανάλυση συμβάλλει στην καλύτερη κατανόηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των δειγμάτων.



A/A	Δείγματα	Smectitedi1wNa	Smectitedi2wCa	% Σμεκρίτη
1	Ak 1.8	39,4	56,0	95,4
2	Ak 2.5	21,1	31,1	52,2
3	Ak 3.1	32,8	65,4	98,2
4	Ak 4.1	28,4	63,5	91,9
5	Ak 4.4	30,3	63,7	93,4
6	Ak 4.7	30,2	56,4	86,6
7	Ak 4.8	26,2	60,6	86,8
8	Ak 4.10	29,4	67,4	96,8
9	Ak 5.4	29,0	67,0	96,0
10	Ak 5.6	24,2	64,5	88,7
11	Ak 5.7	35,6	44,5	80,1
12	Ak 5.8	22,9	73,7	96,6
13	Ak 5.10	28,0	70,8	98,8
14	Ak 6.1	24,4	61,6	86,0
15	Ak 6.4	24,1	65,4	89,5
16	Ak 6.5	22,8	64,4	87,2
17	Ak 7.2	24,6	66,3	90,9
18	Ak 7.4	31,6	67,0	98,6

19	Ak 7.5	25,0	68,5	93,5
----	--------	------	------	------

**Πίνακας 3 : Παρουσίαση των αποτελεσμάτων της ποσοτικής ανάλυσης για την περιεκτικότητα του Σμεκτίτη**

## **3.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ**

### **3.2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

Για την πραγματοποίηση της πειραματικής διαδικασίας με την χρήση του μπλε του μεθυλενίου σε αρχικό στάδιο χρειάστηκε η παρασκευή διαλύματος θειικού οξέος ( $H_2SO_4$ ) με συγκέντρωση 5M. Συγκεκριμένα, για την δημιουργία του διαλύματος, χρειάστηκε να ζυγιστεί με ακρίβεια 5,0030g κυανού του μεθυλενίου ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ). Η συγκεκριμένη ποσότητα αναμείχθηκε με την βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα με 600 mL θερμού απιονισμένου νερού για 40 λεπτά έτσι ώστε να διαλυθούν πλήρως τυχόν στερεά υπολείμματα του στερεού κυανού του μεθυλενίου. Στην συνέχεια, το συγκεκριμένο διάλυμα έμεινε για 24 ώρες έτσι ώστε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη ημέρα, πραγματοποιήθηκε εκ νέου έλεγχος για τυχόν στερεά υπολείμματα που θα μπορούσαν να είχαν παραμείνει αδιάλυτα και στην συνέχεια συμπληρώθηκαν 400 mL απιονισμένου νερού ώστε να επιτευχθεί τελικός όγκος 1000 mL. Το διάλυμα διατηρήθηκε σε σκιερό μέρος, μακριά από φως και από υψηλές θερμοκρασίες.

Στην παρακάτω φωτογραφία παρουσιάζεται η διαδικασία παρασκευής κυανού του μεθυλενίου. Στο αριστερό μέρος της παρακάτω εικόνας εμφανίζεται το διάλυμα  $H_2SO_4$  συγκέντρωσης 5M ενώ στο δεξί μέρος παρουσιάζεται το δοχείο στο οποίο πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της προετοιμασίας του δείγματος.

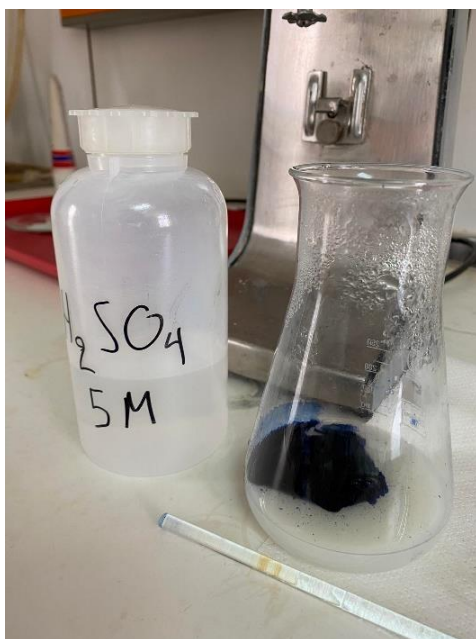


**Εικόνα 15:** Άλας κυανού του μεθυλενίου MERCK NR 6040.



**Εικόνα 16 :** Παρασκευή του διαλύματος κυανού του μεθυλενίου

Ταυτόχρονα, πραγματοποιήθηκε ξήρανση όλων των δειγμάτων στους 110°C για 24 ώρες. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ζύγιση των δειγμάτων ( $0,5000\text{gr} \pm 0,0001\text{g}$ ) και στη συνέχεια το κάθε δείγμα προστέθηκε σε κωνική φιάλη μαζί με 50mL απιονισμένο νερό και αναμειχθηκε για τρία λεπτά πάλι με την χρήση μαγνητικού αναδευτήρα. Έπειτα, το διάλυμα θερμάνθηκε στους 90°C υπό συνεχή ανάδευση και μετά ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησε προσθήκη ποσότητας 2mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  συγκέντρωσης 5M, και το αιώρημα αναδεύτηκε ακόμα για 30 s.



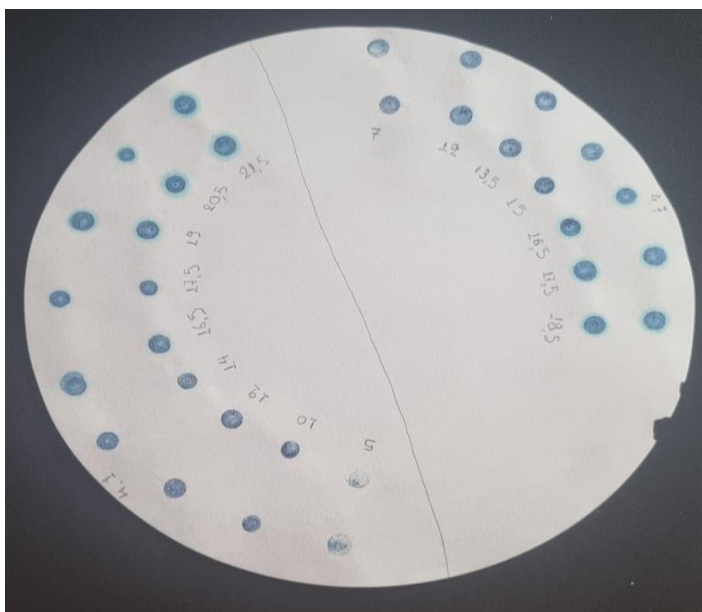
**Εικόνα 17 :** Διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5M και προετοιμασία δείγματος προς εξέταση

Με χρήση γυάλινης προχοϊδας (50 mL) έγινε σταδιακή προσθήκη διαλύματος κυανού του μεθυλενίου σε αρχικό στάδιο ανά 2mL και κοντά στο σημείο κορεσμού, ανά 1mL. Μετά από κάθε επιμέρους προσθήκη το αιώρημα αναδεύτηκε με την βοήθεια γυάλινης ράβδου για ένα λεπτό, και μεταφέρθηκε μια σταγόνα από το αιώρημα σε διηθητικό χαρτί Whatman No 1 διαμέτρου 125mm. Στο πρωταρχικό σημείο κορεσμού εμφανίστηκε κυανή άλως γύρω από την σταγόνα πάνω στο διηθητικό χαρτί. Επομένως, από το σημείο αυτό, το αιώρημα αναδεύτηκε για ένα ακόμα ολόκληρο λεπτό χωρίς περαιτέρω προσθήκη κυανού του μεθυλενίου, και ακολουθούσε προσθήκη μια σταγόνας στο διηθητικό χαρτί.

Στην περίπτωση που εμφανιζόταν εκ νέου η κυανή άλως είχε επιτευχθεί κορεσμός. Εναλλακτικά, η διαδικασία επαναλαμβανόταν με περαιτέρω προσθήκη 1mL κυανού του μεθυλενίου μέχρι να εμφανιστεί η κυανή άλως. Η συγκεκριμένη διαδικασία εφαρμόστηκε για όλο το πλήθος των δειγμάτων του πειράματος.



Εικόνα 18 : Τελική λήψη των δειγμάτων με την μέθοδο του μεθυλενίου



Εικόνα 19 : Ο ηθμός με την μέτρηση του κυανού του μεθυλενίου

### 3.2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Παρακάτω παρουσιάζεται ο σχετικός πίνακας με όλο το πλήθος των δειγμάτων.

A/A	Δείγμα	Βάρος δείγματος (gr)	Όγκος προσροφημένου MB (mL)
1	Ακ 4.10	0,5001	17
2	Ακ 5.7	0,5038	8
3	Ακ 1.8	0,5014	13
4	Ακ 6.1	0,5011	17
5	Ακ 5.6	0,5030	17,5
6	Ακ 5.10	0,5022	20
7	Ακ 5.4	0,5023	20
8	Ακ 6.5	0,5029	21
9	Ακ 4.4	0,5041	19
10	Ακ 4.7	0,5017	16,5
11	Ακ 4.1	0,5042	18
12	Ακ 7.4	0,5038	16
13	Ακ 7.5	0,5003	21
14	Ακ 3.1	0,5047	20
15	Ακ 2.5	0,5020	15,5
16	Ακ 4.8	0,5040	22
17	Ακ 6.4	0,5032	15
18	Ακ 5.8	0,5014	14.5
19	Ακ 7.2	0,5012	13

**Πίνακας 4:** Παρουσίαση αποτελεσμάτων της διαδικασίας προσρόφησης με την μέθοδο κυανού του μεθυλενίου.

### **3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΠΛΑΚΑΣ**

Η συγκεκριμένη μέθοδος στοχεύει στην προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων του πειράματος. Ουσιαστικά, εξετάστηκαν 21 δείγματα μπεντονίτη ως προς την ικανότητα τους να προσροφούν νερό με την μέθοδο της κεραμικής πλάκας. Κατά την έναρξη του πειράματος όλα τα δείγματα ήταν λειοτριβημένα δηλαδή σε μορφή σκόνης.

#### **3.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

Για την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας με την μέθοδο κεραμικής πλάκας, τοποθετήθηκε η πλάκα στο κέντρο μίας γυάλινης λεκάνης. Στη συνέχεια η λεκάνη γέμισε με απιονισμένο νερό μέχρι η στάθμη του νερού να απέχει 0,8 cm από την πάνω οριζόντια επιφάνεια της πλάκας και αφέθηκε για 24 ώρες ώστε να κορεστεί η πλάκα με το νερό. Επιπρόσθετα, πριν από κάθε μέτρηση γινόταν εκ νέου έλεγχος της στάθμης του νερού.

#### **3.3.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ**

Για την πραγματοποίηση της προετοιμασίας των δειγμάτων, τοποθετήθηκε μία ποσότητα 2,5-3 g λειοτριβημένου δείγματος σε ξηραντήριο σε θερμοκρασία 110 °C ώστε να επιτευχθεί η ξήρανση τους. Στην συνέχεια, το δείγμα ζυγίστηκε σε ζυγαριά ακριβείας ( $\pm 0,0001$  gr). Συγκεκριμένα, ζυγίστηκε το βάρος του κενού ηθμού και το μεικτό βάρος του ξηρού δείγματος με τον ηθμό (από την αφαίρεση του βάρους του ξηρού ηθμού από το μικτό βάρος ξηρού δείγματος + ξηρού ηθμού προσδιορίζεται το βάρος του ξηρού δείγματος). Χρησιμοποιήθηκαν χάρτινοι ηθμοί, διαμέτρου 9 cm τύπου Whatman, grade 50 hardened lowashgrade, ενώ σε κάθε δοκιμή χρησιμοποιήθηκαν  $0,5000 \pm 0,0001$  g δείγματος.

Το δείγμα είναι σημαντικό να ξηρανθεί πριν την ζύγιση (τελική υγρασία 10%) γιατί λόγω της μεγάλης τάσης για προσρόφηση του και των μικρών ποσοτήτων που χρησιμοποιήθηκαν, η υγρασία στο δείγμα μπορεί να προκαλέσει σημαντικές μεταβολές στο βάρος του, ικανές να επηρεάσουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Μετά την ζύγιση τα δείγματα τοποθετούνται στο κέντρο του ηθμού με την βοήθεια πλαστικού δακτυλίου. Παρακάτω, στην εικόνα 12 εμφανίζεται ο τρόπος που τοποθετήθηκε το δείγμα στον ηθμό με την χρήση του δακτυλίου ενώ δεξιά παρουσιάζεται η μορφή του δείγματος στο τελευταίο στάδιο



**Εικόνα 20:** Ζύγισμα του δείγματος με την χρήση πλαστικού δακτυλίου για την διατήρηση ομοιόμορφου σχήματος και την προετοιμασία για την μέθοδο κεραμικής πλάκας

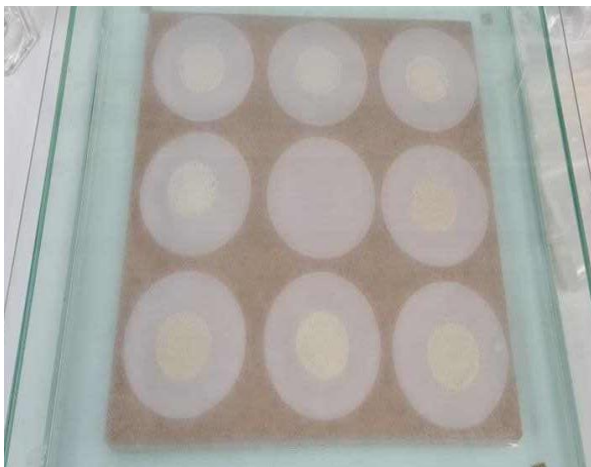


**Εικόνα 21:** Τοποθέτηση δείγματος με την βοήθεια δακτυλίου και παρουσίαση μορφής δείγματος στο τελικό στάδιο

Στην συνέχεια, απομακρύνθηκε προσεκτικά ο δακτύλιος ενώ αφαιρούνται και καθαρίζονται πολύ προσεκτικά τυχόν υπολείμματα του δείγματος. Κατόπιν μεταφέρθηκε το δείγμα στην πλάκα με προσοχή, ώστε να μην διασκορπιστεί, ενώ ο ηθμός είχε πλήρη επαφή με την επιφάνεια της πλάκας. Για αυτό τον λόγο, απομακρύνθηκαν τυχόν φυσαλίδες αέρα. Η πλάκα χωράει 9 ηθμούς σε κάθε μέτρηση, αυτό σημαίνει ότι ταυτόχρονα μετρούνται 4 δείγματα (2 ηθμοί για κάθε δείγμα) και ένας κενός ηθμός αναφοράς (τυφλό). Τα δείγματα μετά την ζύγιση τους τοποθετούνται ταυτόχρονα στην πλάκα όπως στην παρακάτω εικόνα.

Μετά την τοποθέτηση των ηθμών η πλάκα σκεπάζεται με το καπάκι της γυάλινης λεκάνης και τα δείγματα αφήνονται για τέσσερις ώρες. Στην συνέχεια τα δείγματα αφαιρούνται με μεταλλική σπάτουλα καταγράφεται το βάρος του διαβρεγμένου δείγματος-ηθμού. Η ζύγιση πραγματοποιείται σε σύντομο χρονικό διάστημα επειδή τυχόν εξάτμιση του νερού μπορεί να επιφέρει αξιοσημείωτες μεταβολές στο βάρος του δείγματος. Τέλος, η επιφάνεια της κεραμικής πλάκας ξεπλένεται με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση ενδεχόμενων σωματιδίων.





**Εικόνα 22 :** Τοποθέτηση των δειγμάτων πάνω στην κεραμική πλάκα. Υπάρχουν δύο ηθμοί για κάθε δείγμα και ένας ηθμός (τυφλό) στο κέντρο.

### **3.3.3 ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΝΑΤΡΙΟ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )**

Είναι γνωστό ότι, οι νατριούχοι σμεκτίτες έχουν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης νερού σε σύγκριση με τους ασβεστούχους σμεκτίτες. Κατά την ενεργοποίηση ενός ασβεστούχου μοντμοριλλονίτη, τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, που είναι ανταλλάξιμα, αντικαθίστανται από ιόντα νατρίου. Αυτό οδηγεί σε αυξημένη ικανότητα διόγκωσης και καλύτερης διασποράς στο νερό.

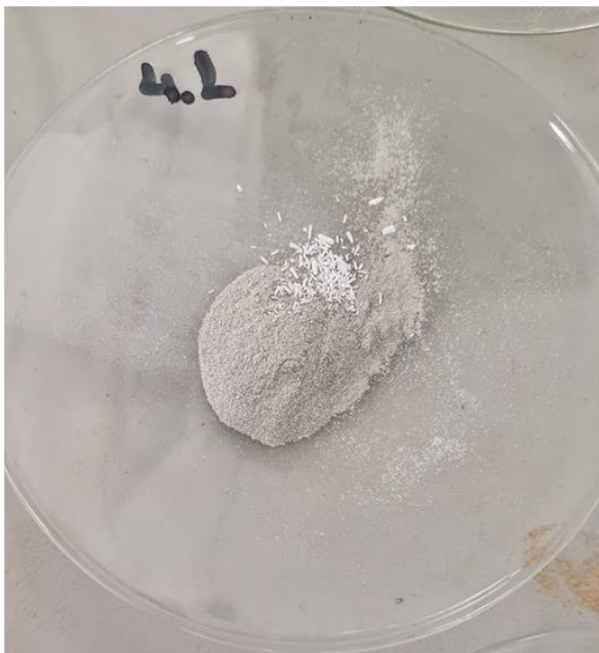
Η ενεργοποίηση ξεκινά με την ξήρανση του δείγματος στους  $110^\circ\text{C}$  για περίπου 24 ώρες. Ύστερα, προστίθεται 4 wt% ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) και το δείγμα διαβρέχεται σταδιακά με 5 ml απιονισμένου νερού με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μία πάστα. Το μείγμα ανακατεύεται συνεχώς, μέχρι να προσροφηθεί πλήρως το νερό, να διασκορπιστεί το ανθρακικό νάτριο στο δείγμα και να εμφανιστεί μία ομοιογενής μάζα. Το δείγμα αφήνεται για μία μέρα σε θερμοκρασία δωματίου και ύστερα, ξηραίνεται ξανά στους  $110^\circ\text{C}$  για άλλες 24 ώρες. Στη συνέχεια, λειοτριβείται σε γουδί από αχάτη και ξηραίνεται. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλα τα δείγματα, και στη συνέχεια προσδιορίζεται η τιμή κεραμικής πλάκας του κάθε δείγματος. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την ενεργοποίηση. Για τον υπολογισμό της ποσότητας του ανθρακικού νατρίου χρησιμοποιήθηκε ο εξής τύπος.

$$\text{Βάρος ανθρακικού νατρίου} = \frac{dl * 4}{96}$$

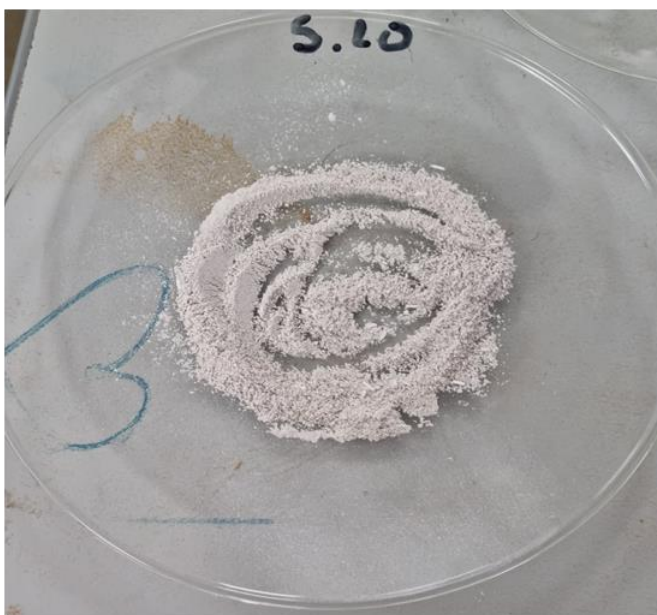
- d1 : Βάρος δείγματος
- 4% νατρίου
- 96 % δείγματος



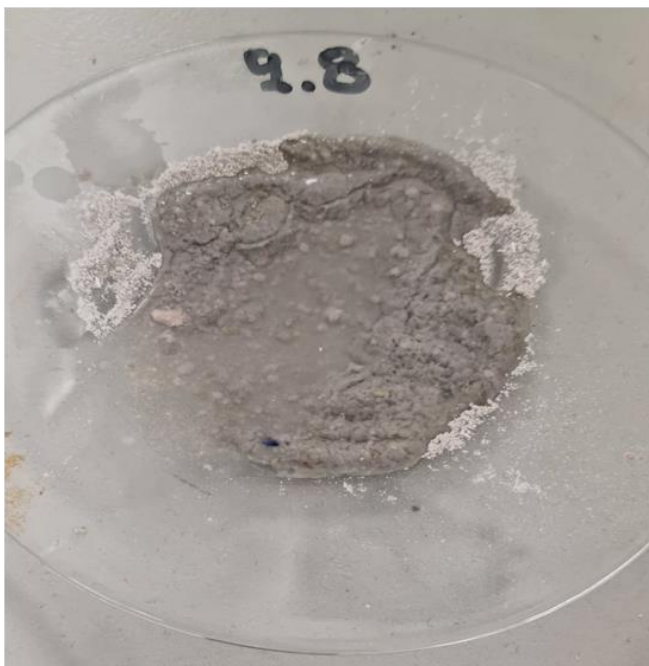
**Εικόνα 23 : Ανθρακικό Νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )**



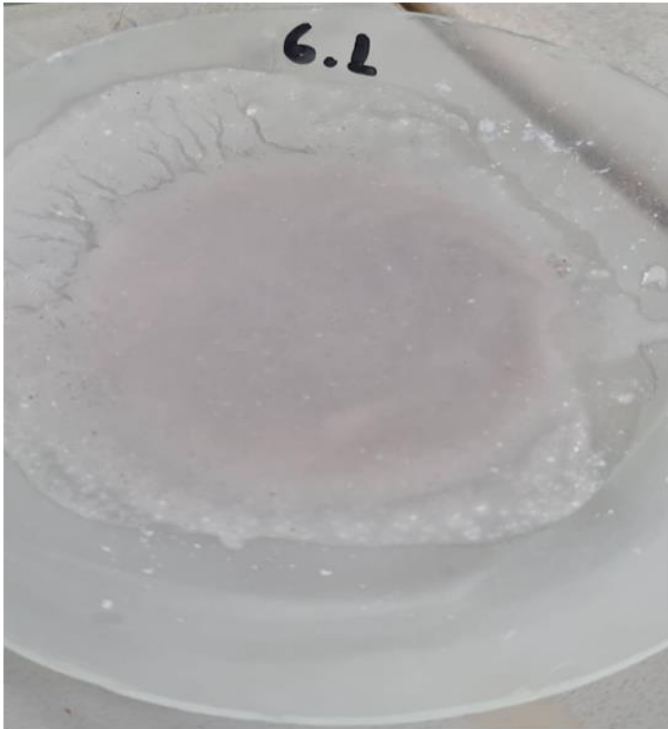
**Εικόνα 24 : Διαδικασία ανάμιξης 4% ανθρακικού νατρίου με κάθε δείγμα**



**Εικόνα 25 : Απεικόνιση ανάδευσης του ξηρού δείγματος με το νάτριο**



**Εικόνα 26 : Απεικόνιση μείγματος κατά την προσθήκη 5ml απιονισμένου νερού**



**Εικόνα 27 : Ανάδευση του μείγματος με το απιονισμένο νερό**



**Εικόνα 28 : Απεικόνιση αποξηραμένου δείγματος**



Εικόνα 29: Λειοτριβήση του αποξηραμένου δείγματος

### 3.3.4 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Αρχικά προσδιορίστηκαν το βάρος του ξηρού μπεντονίτη, το βάρος του ηθμού, το βάρος του διαβρεγμένου δείγματος (μπεντονίτης + ηθμός), καθώς και το βάρος του τυφλού πριν και μετά τη διαβροχή. Για τον υπολογισμό της τιμής πλάκας χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος τύπος.

$$\text{Τιμή Πλάκας \%} = \frac{B_{ολι} - B_{ηθμ} - B_{ξηρ}}{B_{ξηρ}} * 100$$

- $B_{ολι}$  = το βάρος του διαβρεγμένου ηθμού με το διαβρεγμένο μπεντονίτη σε γραμμάρια.
- $B_{ηθμού}$  = το βάρος του διαβρεγμένου τυφλού ηθμού σε γραμμάρια.
- $B_{ξηρό}$  = το βάρος του ξηρού μπεντονίτη σε γραμμάρια.

### 3.3.5 ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Παρακάτω παρουσιάζονται οι ποσότητες ανθρακικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκε για την ενεργοποίηση των δειγμάτων (Πίνακας 5) καθώς και οι τιμές plate test πριν και μετά την ενεργοποίηση (Πίνακας 6).

A/A	Δείγμα	Ποσοστό (%wt)	Βάρος δείγματος (gr)	Ανθρακικό νάτριο 4% (gr)
1	Ak 1.8	4%	0,6532	0,0280
2	Ak 2.5	4%	1,2203	0,0506
3	Ak 3.1	4%	1,1848	0,0495
4	Ak 4.1	4%	1,2052	0,0500
5	Ak 4.4	4%	1,1982	0,0507
6	Ak 4.7	4%	1,2083	0,0506
7	Ak 4.8	4%	1,1999	0,0511
8	Ak 4.10	4%	1,1682	0,0489
9	Ak 5.4	4%	1,2017	0,0500
10	Ak 5.6	4%	1,213	0,0507
11	Ak 5.10	4%	1,2064	0,0500
12	Ak 5.7	4%	1,2502	0,0524
13	Ak 5.8	4%	1,1961	0,0491
14	Ak 6.1	4%	1,2423	0,0517
15	Ak 6.4	4%	1,2155	0,0509
16	Ak 7.4	4%	1,2052	0,0505
17	Ak 7.5	4%	1,1945	0,0498
18	Ak 6.5	4%	1,1972	0,0502
19	Ak 7.2	4%	1,1741	0,0481

**Πίνακας 5: Απεικόνιση των ποσοτήτων που χρησιμοποιήθηκαν για την ενεργοποίηση των δειγμάτων**

A/A	Δείγματα	% Σμεκτίτη	τιμή plate-test %	τιμή plate test % μετά την ενεργοποίηση
1	Ak 1.8	95,4	152	419
		95,4	149	
2	Ak 2.5	52,1	138	563

		52,1	128	564
3	Ak 3.1	98,2	182	733
		98,2	186	689
4	Ak 4.1	91,9	134	609
		91,9	128	613
5	Ak 4.4	93,9	160	612
		93,9	142	616
6	Ak 4.7	86,6	125	598
		86,6	130	606
7	Ak 4.8	86,8	172	846
		86,8	172	810
8	Ak 4.10	96,8	138	771
		96,8	126	752
9	Ak 5.4	96,0	146	596
		96,0	148	601
10	Ak 5.6	80,1	122	494
		80,1	128	487
11	Ak 5.7	80,1	80	164
		80,1	76	151
12	Ak 5.8	96,6	139	713
		96,6	135	
13	Ak 5.10	98,7	156	692
		98,7	161	
14	Ak 6.1	86,0	171	459
		86,0	170	457
15	Ak 6.4	89,5	138	480

		89,5	139	471
16	Ak 6.5	87,2	174	621
		87,2	170	634
17	Ak 7.2	90,9	147	512
		90,9	150	480
18	Ak 7.4	98,6	141	362
		98,6	141	385
19	Ak 7.5	92,6	161	782
		92,6	150	787

**Πίνακας 6: Παρουσίαση των αποτελεσμάτων του plate test πριν και μετά την ενεργοποίηση**



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΙ

### 4.1 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΘΟΔΟΥ PLATE TEST

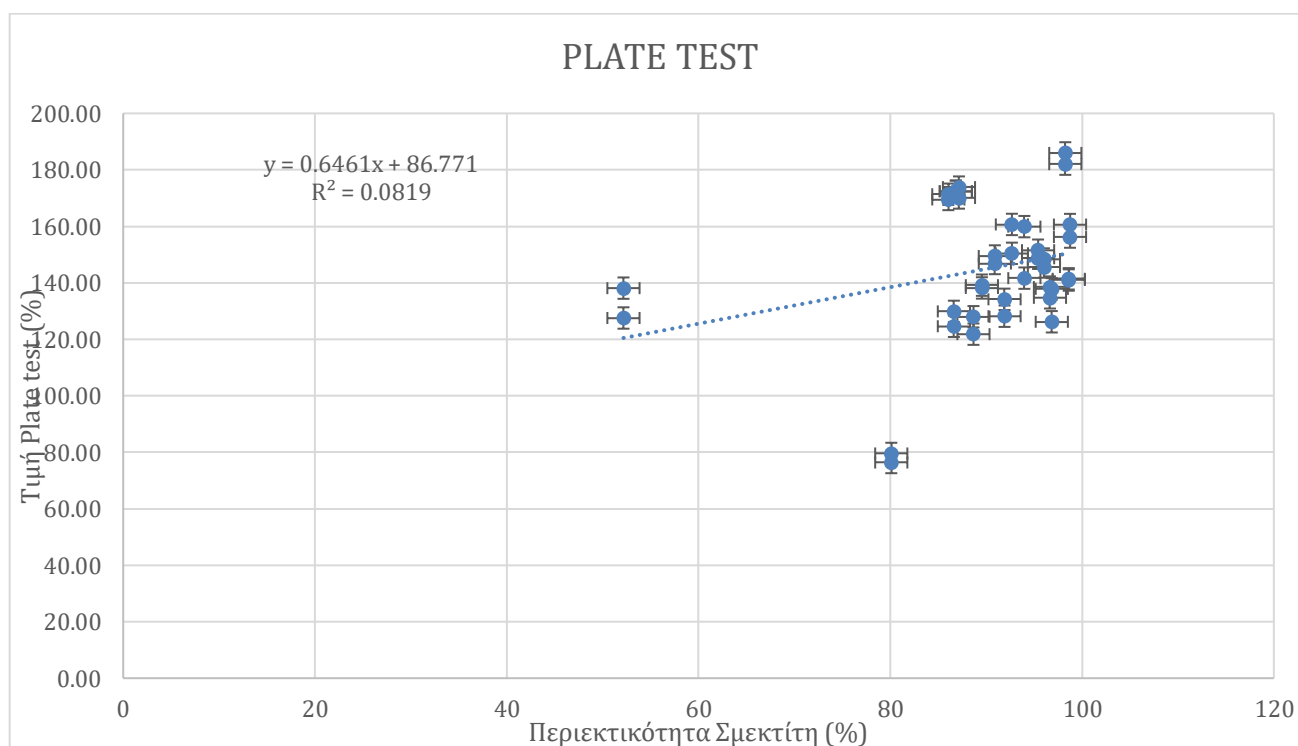
#### 4.1.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ

Μία από τις βασικές επιδιώξεις του πειράματος, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι η διερεύνηση της σχέσης ανάμεσα στο είδος και το ποσοστό του σμεκτίτη με διάφορες ιδιότητες του υλικού. Στην πρώτη δοκιμή που πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του τεστ πλάκας, οι συγκεντρώσεις του σμεκτίτη καθώς και οι αντίστοιχες τιμές που αφορούν την κεραμική πλάκα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα 7:

A/A	Δείγματα	% Σμεκτίτη	τιμή plate test %
1	Ak 1.8	95,4	152
		95,4	149
2	Ak 2.5	52,1	138
		52,1	128
3	Ak 3.1	98,2	182
		98,2	186
4	Ak 4.1	91,9	134
		91,9	128
5	Ak 4.4	93,9	160
		93,9	142
6	Ak 4.7	86,6	125
		86,6	130
7	Ak 4.8	86,8	172
		86,8	172
8	Ak 4.10	96,8	138
		96,8	126
9	Ak 5.4	96,0	146
		96,0	148
10	Ak 5.6	80,1	122
		80,1	128

11	Ak 5.7	80,1	80
		80,1	76
12	Ak 5.8	96,6	139
		96,6	135
13	Ak 5.10	98,7	156
		98,7	161
14	Ak 6.1	86,0	171
		86,0	170
15	Ak 6.4	89,5	138
		89,5	139
16	Ak 6.5	87,2	174
		87,2	170
17	Ak 7.2	90,9	147
		90,9	150
18	Ak 7.4	98,6	141
		98,6	141
19	Ak 7.5	92,6	161
		92,6	150

**Πίνακας 7: Παρουσίαση αποτελεσμάτων plate test μαζί με την περιεκτικότητα σμεκτίτη**



### Διάγραμμα 3 : Τιμή Plate test – ποσοστιαία περιεκτικότητα σμεκτίτη

Σύμφωνα με τα δεδομένα, παρατηρείται μια γενική τάση αύξησης της τιμής της κεραμικής πλάκας όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του σμεκτίτη στα δείγματα. Αυτή η συσχέτιση είναι φυσιολογική, καθώς ο σμεκτίτης είναι γνωστός για την ικανότητά του να προσροφά σημαντικές ποσότητες νερού. Οι τιμές που παρουσιάζονται για κάθε δείγμα αντιπροσωπεύουν τον μέσο όρο των μετρήσεων, με κάποιες από αυτές να εμφανίζουν σημαντικές διακυμάνσεις, όπως φαίνεται από τις μπάρες σφάλματος. Τέτοιες διακυμάνσεις μπορεί να οφείλονται σε παράγοντες όπως οι διαφορετικές συνθήκες δοκιμής ή η ανομοιογένεια των δειγμάτων. Επίσης στο διάγραμμα παρατηρούνται δυο τιμές οι οποίες αποκλίνουν από τις υπόλοιπες. Το δείγμα Ακ 2.5 έχει το μικρότερο ποσοστό περιεκτικότητας σε σμεκτίτη (52,17%) και μεγάλη τιμή plate (138 % κ' 127 %) σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα όπως και το δείγμα Ακ 5.7 με περιεκτικότητα σε σμεκτίτη (80,1%) εμφανίζει χαμηλότερη τιμή plate (80% κ' 76 %). Αυτές οι αποκλίσεις μπορεί να σχετίζονται με την ειδική δομή ή τις φυσικοχημικές ιδιότητες του συγκεκριμένου δείγματος.

Η υψηλότερη τιμή που καταγράφηκε στις αρχικές μετρήσεις, πριν την ενεργοποίηση, αφορούσε το δείγμα Ακ 3.2, το οποίο είχε την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σμεκτίτη, αγγίζοντας το 98,3%. Η τιμή plate που μετρήθηκε για το συγκεκριμένο δείγμα ήταν 182% και 186%. Αυτό δείχνει ότι το δείγμα παρουσίασε εξαιρετική ικανότητα προσρόφησης νερού, κάτι που συνάδει με τη μεγάλη περιεκτικότητά του σε σμεκτίτη.

Συνολικά, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι δείγματα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε σμεκτίτη τείνουν να έχουν καλύτερη απόδοση στην προσρόφηση νερού, με ορισμένα εξαιρετικά δείγματα να προσροφούν αρκετές φορές το βάρος τους σε νερό, κάτι που τα καθιστά ιδιαίτερα αποτελεσματικά για συγκεκριμένες εφαρμογές.

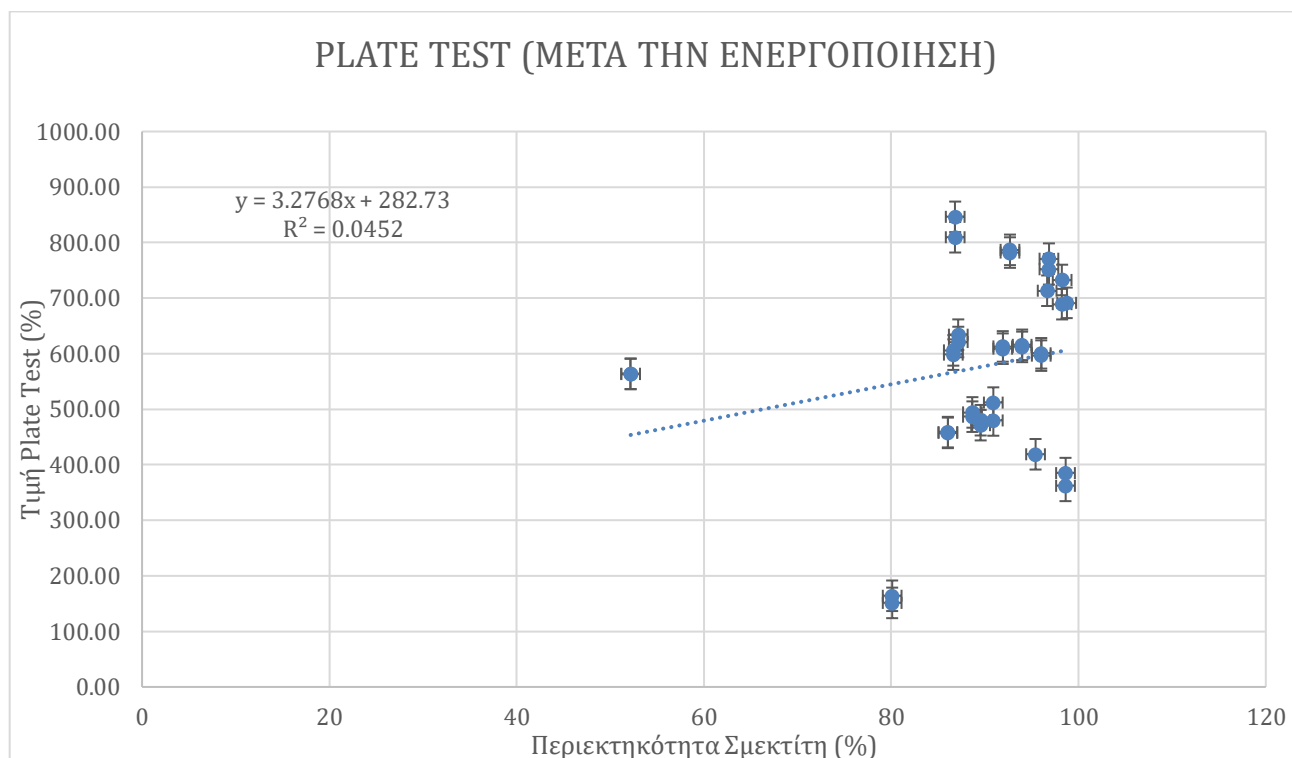
#### 4.1.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ PLATE TEST ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ

Στη δεύτερη φάση της πειραματικής διαδικασίας, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης νερού από όλα τα δείγματα μετά την ενεργοποίηση. Τα αποτελέσματα αυτής της φάσης παρουσιάζονται στον πίνακα 8. Με την ενεργοποίηση, τα δείγματα συνήθως δείχνουν αυξημένες τιμές προσρόφησης σε σύγκριση με την αρχική κατάσταση.

A/A	Δείγματα	% Σμεκτίτη	τιμή plate test % μετά την ενεργοποίηση
1	Ak 1.8	95	419
2	Ak 2.5	52	563
		52	564

<b>3</b>	Ak 3.1	98	733
		98	689
<b>4</b>	Ak 4.1	92	609
		92	613
<b>5</b>	Ak 4.4	94	612
		94	616
<b>6</b>	Ak 4.7	87	598
		87	606
<b>7</b>	Ak 4.8	87	846
		87	810
<b>8</b>	Ak 4.10	97	771
		97	752
<b>9</b>	Ak 5.4	96	596
		96	601
<b>10</b>	Ak 5.6	89	494
		89	487
<b>11</b>	Ak 5.7	80	164
		80	151
<b>12</b>	Ak 5.8	97	713
<b>13</b>	Ak 5.10	99	692
<b>14</b>	Ak 6.1	86	459
		86	457
<b>15</b>	Ak 6.4	90	480
		90	471
<b>16</b>	Ak 6.5	87	621
		87	634
<b>17</b>	Ak 7.2	91	512
		91	480
<b>18</b>	Ak 7.4	99	362
		99	385
<b>19</b>	Ak 7.5	93	782
		93	787

**Πίνακας 8 Αποτελέσματα της μεθόδου της κεραμικής πλάκας για τα ενεργοποιημένα δείγματα**



**Διάγραμμα 3 : Τιμή Plate test(μετά την ενεργοποίηση) – ποσοστιαία περιεκτικότητα σμεκτίτη**

Στα μη ενεργοποιημένα δείγματα, παρατηρείται θετική συσχέτιση μεταξύ του ποσοστού σμεκτίτη και της ικανότητας προσρόφησης νερού. Συγκεκριμένα, τα δείγματα που περιέχουν υψηλότερες ποσότητες σμεκτίτη τείνουν να έχουν και μεγαλύτερες τιμές στην ικανότητα προσρόφησης νερού (plate).

Στο διάγραμμα, οι περισσότερες τιμές φαίνεται να ακολουθούν μια ικανοποιητική κατανομή, εκτός από δύο δείγματα: το **Ακ 5.7** και το **Ακ 7.4**, τα οποία παρουσιάζουν αποκλίσεις από τις υπόλοιπες τιμές. Το δείγμα **Ακ 5.7** έχει την χαμηλότερη τιμή plate, με μ.ο τιμών **157,5%**, ενώ περιέχει ποσοστό σμεκτίτη **80,1%** και ποσοστό ενεργοποίησης **4%**, όπως ισχύει και για όλα τα δείγματα. Αντίθετα, το δείγμα **Ακ 7.4**, παρά το υψηλό ποσοστό σμεκτίτη **98,6%**, καταγράφει τη δεύτερη χαμηλότερη τιμή plate, με μ.ο τιμών **373,5 %**. Η ανώτερη τιμή στα ενεργοποιημένα δείγματα προέρχεται από το δείγμα **Ακ 4.8**, το οποίο έχει μ.ο τιμών plate **828%**, με ποσοστό σμεκτίτη **86,83%** μετά από ενεργοποίηση με **4% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**.

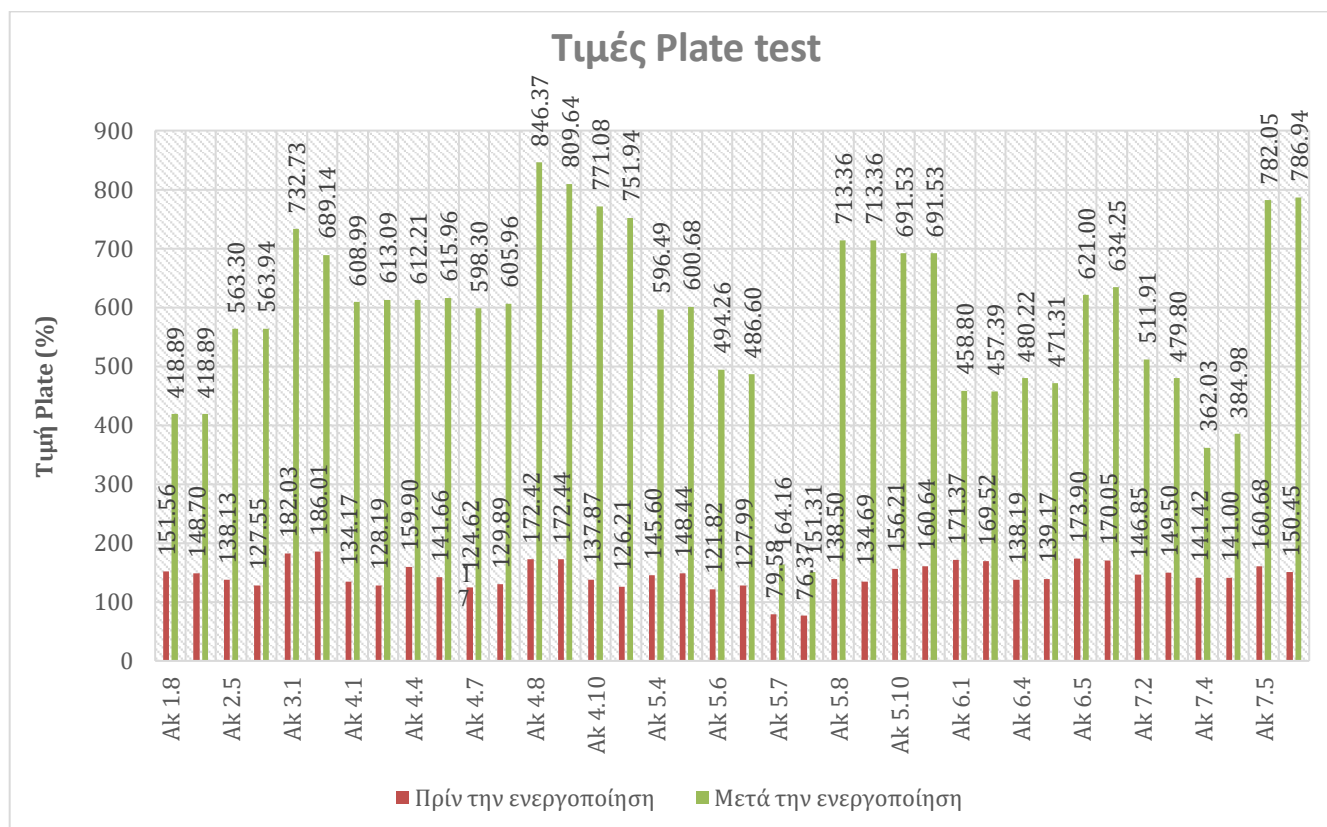
#### **4.1.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ PLATE TEST PRIN ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ**

Όπως ήταν αναμενόμενο, η ενεργοποίηση των δειγμάτων είχε σημαντικό αντίκτυπο στις τιμές της κεραμικής πλάκας, οδηγώντας σε αισθητές αλλαγές. Μετά την ενεργοποίηση, τα δείγματα

εμφάνισαν σαφώς αυξημένες τιμές προσρόφησης, κάτι που υποδηλώνει ότι η διαδικασία ενεργοποίησης βελτίωσε τις προσροφητικές ιδιότητες των δειγμάτων για νερό. Στον Πίνακα 10, παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα αυτής της σύγκρισης, υποδεικνύοντας τη διαφορά που προέκυψε μετά την επεξεργασία.

Δείγμα α	τιμή plate test % πριν την ενεργοποίηση	τιμή plate test % μετά την ενεργοποίηση	Διαφορά	Ποσοστιαία μεταβολή (%)
Ak 1.8	152	419	267	176%
	149			
Ak 2.5	138	563	425	308%
	128	564	436	342%
Ak 3.1	182	733	551	303%
	186	689	503	270%
Ak 4.1	134	609	475	354%
	128	613	485	378%
Ak 4.4	160	612	452	283%
	142	616	474	335%
Ak 4.7	125	598	474	380%
	130	606	476	367%
Ak 4.8	172	846	674	391%
	172	810	637	370%
Ak 4.10	138	771	633	459%
	126	752	626	496%
Ak 5.4	146	596	451	310%
	148	601	452	305%
Ak 5.6	122	494	372	306%
	128	487	359	280%
Ak 5.7	80	164	85	106%
	76	151	75	98%
Ak 5.8	139	713	575	415%
	135			
Ak 5.10	156	692	535	343%
	161			
Ak 6.1	171	459	287	168%
	170	457	288	170%
Ak 6.4	138	480	342	248%
	139	471	332	239%
Ak 6.5	174	621	447	257%
	170	634	464	273%
Ak 7.2	147	512	365	249%
	150	480	330	221%
Ak 7.4	141	362	221	156%
	141	385	244	173%
Ak 7.5	161	782	621	387%
	150	787	636	423%

**Πίνακας 9 :**Αποτελέσματα μετά την σύγκριση ενεργοποιημένων και μη δειγμάτων και η ποσοστιαία μεταβολή της τιμής τους



**Διάγραμμα 4** Σύγκριση των αποτελεσμάτων Plate test για κάθε δείγμα πριν και μετά την ενεργοποίηση

Η μελέτη εξέτασε 19 ενεργοποιημένα δείγματα, από τα οποία στα 18 παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής της κεραμικής πλάκας μετά την ενεργοποίηση. Συγκεκριμένα, τέσσερα από τα δείγματα παρουσίασαν ποσοστιαία αύξηση στην τιμή της πλάκας που κυμαινόταν από 98% έως 182%, ενώ τα υπόλοιπα 14 έδειξαν μεγαλύτερη αύξηση, με ποσοστά από 220% έως 430%. Το δείγμα με τη μεγαλύτερη μεταβολή ήταν το Ak 4.10, με αύξηση 495%.

Η συνολική εικόνα των αποτελεσμάτων υποδεικνύει ότι όλα τα δείγματα υπέστησαν επιτυχή ενεργοποίηση, καθώς παρατηρήθηκε σημαντική ποσοστιαία αύξηση στην τιμή προσρόφησης της κεραμικής πλάκας. Η παρατηρούμενη μεταβολή επιβεβαιώνει ότι τα δείγματα αρχικά ήταν σε φυσική, μη επεξεργασμένη μορφή και δεν είχαν υποστεί προηγούμενη ενεργοποίηση. Η σχετικά μικρότερη αύξηση που καταγράφηκε στο δείγμα Ak 5.7 ενδέχεται να οφείλεται στη σύστασή του, η οποία πιθανώς περιλάμβανε ήδη παρουσία νατρίουχου σμεκτίτη. Η συγκεκριμένη ορυκτολογική σύσταση μπορεί να είχε ως αποτέλεσμα μειωμένη ανταπόκριση στη διαδικασία ενεργοποίησης, καθώς η προσθήκη περαιτέρω νατρίου δεν επιφέρει σημαντική διαφοροποίηση στις ιδιότητες ενός ήδη νατρίουχου υλικού.

Τέλος, οι διαφορές που παρατηρήθηκαν ενδέχεται να οφείλονται σε αναλυτικά σφάλματα ή σε αποκλίσεις στη μέθοδο, όπως μικρές διαφορές στις συνθήκες του πειράματος (π.χ. θερμοκρασία, θέση του δείγματος στην πλάκα), επηρεάζοντας την ακρίβεια των αποτελεσμάτων.



#### **4.1.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ PLATE TEST ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ**

Η ανάλυση των δειγμάτων έδειξε τα εξής:

- Και στις δύο ομάδες δειγμάτων, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του σμεκτίτη, αυξάνεται και η ικανότητα προσρόφησης νερού, όπως καταδεικνύεται από την αύξηση της τιμής της κεραμικής πλάκας.
- Από τα 19 δείγματα, τα 18 παρουσίασαν αύξηση της τιμής της κεραμικής πλάκας μετά την ενεργοποίηση. Η συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας σε σμεκτίτη και της ικανότητας προσρόφησης καθίσταται πιο σαφής όταν εξετάζονται οι μέγιστες τιμές της κεραμικής πλάκας μετά την ενεργοποίηση, γεγονός που υποδεικνύει ότι η διαδικασία της ενεργοποίησης ενισχύει τη συγκεκριμένη συσχέτιση.

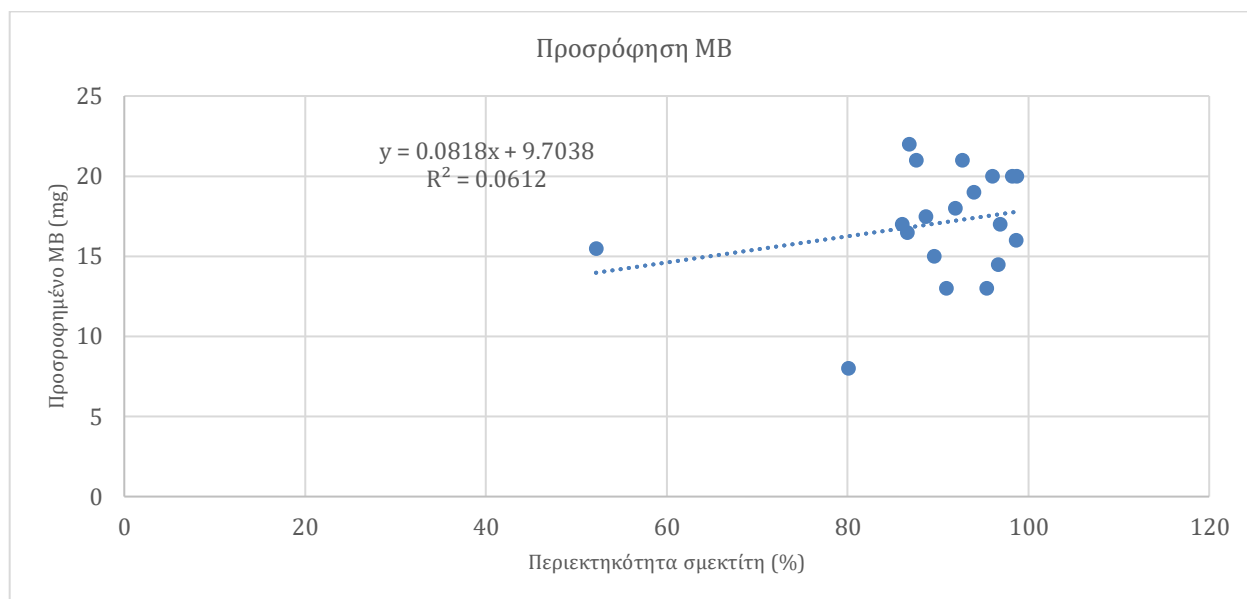
Το αποτέλεσμα επιβεβαιώνει ότι η παρουσία σμεκτίτη παίζει καθοριστικό ρόλο στην ικανότητα προσρόφησης των δειγμάτων, ενώ η ενεργοποίηση συμβάλλει στη μεγιστοποίηση αυτής της ιδιότητας, εφόσον τα δείγματα δεν έχουν ήδη υποστεί προηγούμενη επεξεργασία.

#### **4.2 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΤΟΥ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ**

Στην μέθοδο του μεθυλενίου έγιναν μετρήσεις και στα 19 δείγματα και παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα 10 :

A/A	Δείγμα	Σμεκτίτης %	Βάρος δείγματος (gr)	Όγκος προσροφημένου MB(mL)
1	Ακ 4.10	96,84	0,5001	17
2	Ακ 5.7	80,1	0,5038	8
3	Ακ 1.8	95,4	0,5014	13
4	Ακ 6.1	86,0	0,5011	17
5	Ακ 5.6	88,7	0,5030	17,5
6	Ακ 5.10	98,7	0,5022	20
7	Ακ 5.4	96,0	0,5023	20
8	Ακ 6.5	87,6	0,5029	21
9	Ακ 4.4	94,0	0,5041	19
10	Ακ 4.7	86,6	0,5017	16,5
11	Ακ 4.1	91,9	0,5042	18
12	Ακ 7.4	98,6	0,5038	16
13	Ακ 7.5	92,7	0,5003	21
14	Ακ 3.1	98,2	0,5047	20
15	Ακ 2.5	52,2	0,5020	15,5
16	Ακ 4.8	86,8	0,5040	22
17	Ακ 6.4	89,5	0,5032	15
18	Ακ 5.8	96,6	0,5014	14.5
19	Ακ 7.2	90,9	0,5012	13

**Πίνακας 10** Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεθόδου του κυανού του μεθυλενίου



**Διάγραμμα 5** Απεικόνιση συσχέτισης προσροφημένου κυανού του μεθυλενίου με την ποσοστιαία περιεκτικότητα σε σμεκτίτη του κάθε δείγματος.

Η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου στα δείγματα ακολουθεί παρόμοια τάση με την προσρόφηση νερού στη δοκιμή της κεραμικής πλάκας, καθώς και οι δύο ιδιότητες συνδέονται άμεσα με την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε σμεκτίτη. Στα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε σμεκτίτη, παρατηρήθηκε αυξημένη προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου.

Συγκεκριμένα:

- Το δείγμα Ακ 4.8, με περιεκτικότητα σε σμεκτίτη 86,8%, παρουσίασε την υψηλότερη προσρόφηση κυανού του μεθυλενίου (22 ml).
- Το δείγμα Ακ 5.7, με περιεκτικότητα 80,1% σμεκτίτη, είχε τη χαμηλότερη προσρόφηση (8 ml).
- Ακόμα και το δείγμα με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε σμεκτίτη (52,2%) είχε ικανοποιητική προσρόφηση (15,5 ml), γεγονός που υποδηλώνει ότι η προσροφητική ικανότητα επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία σμεκτίτη, αλλά δεν εξαρτάται αποκλειστικά από το ποσοστό του.

Η ανάλυση αυτή δείχνει ότι υπάρχει σαφής θετική συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας σε σμεκτίτη και της ικανότητας των δειγμάτων να προσροφούν κυανό του μεθυλενίου, επιβεβαιώνοντας ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση σμεκτίτη, τόσο αυξάνεται και η ικανότητα προσρόφησης. Ωστόσο, ακόμη και δείγματα με σχετικά χαμηλότερη περιεκτικότητα σε σμεκτίτη μπορεί να εμφανίζουν αξιόλογες προσροφητικές ιδιότητες.

### 4.3 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

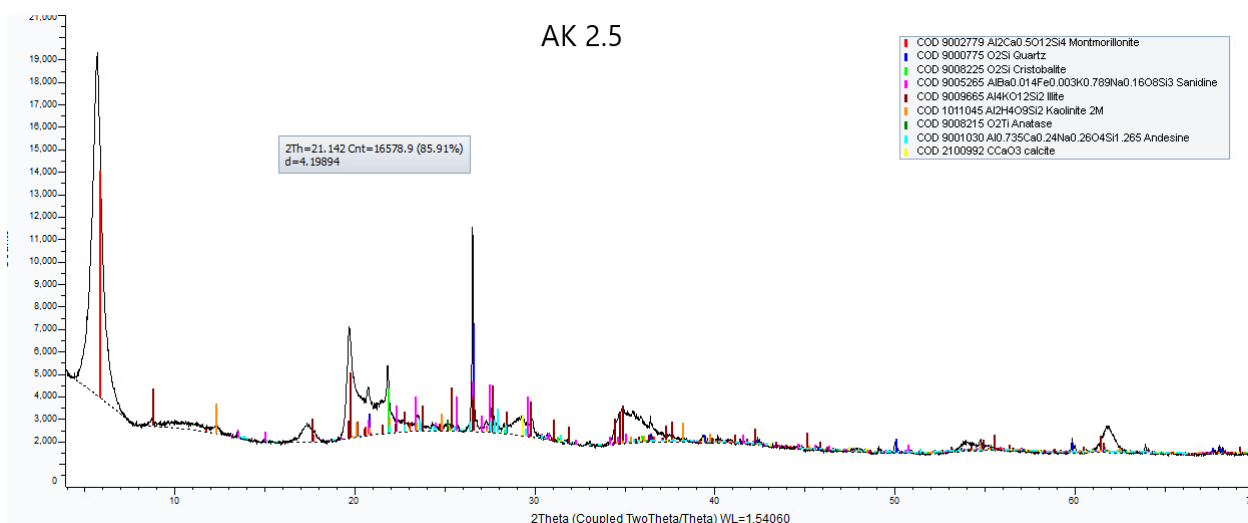
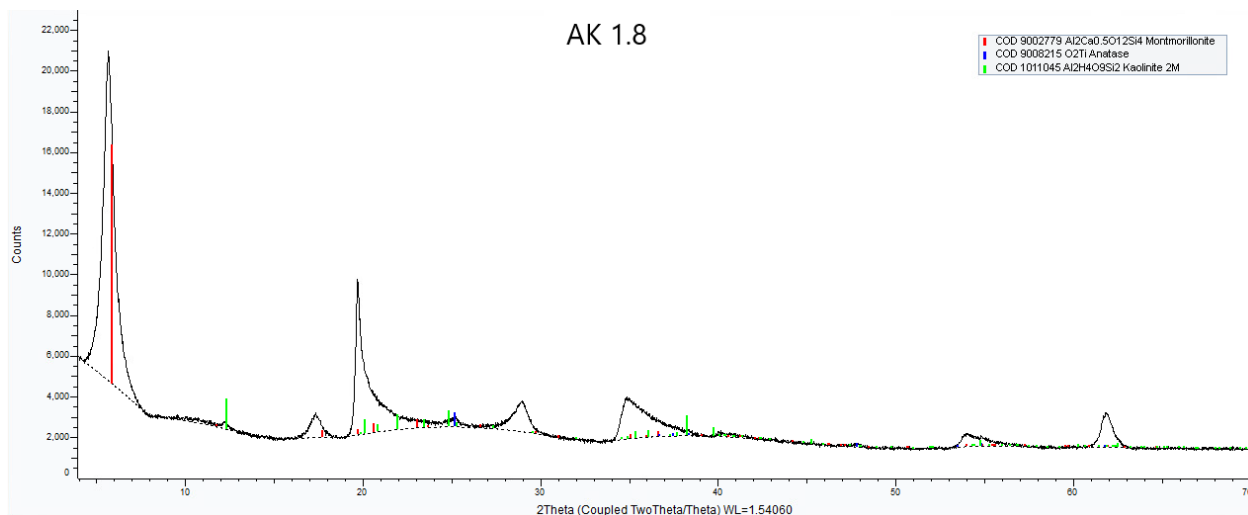
Η αναλογία σμεκτίτη στα δείγματα σχετίζεται θετικά με την ικανότητά τους για προσρόφηση, όπως διαπιστώνεται τόσο μέσω της μεθόδου της κεραμικής πλάκας όσο και της προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου (MB). Η θετική συσχέτιση είναι πιο σαφής στην περίπτωση της κατιονικής χρωστικής MB, γεγονός που υποδεικνύει ότι η προσρόφηση αυξάνεται αναλογικά με την περιεκτικότητα σε σμεκτίτη.

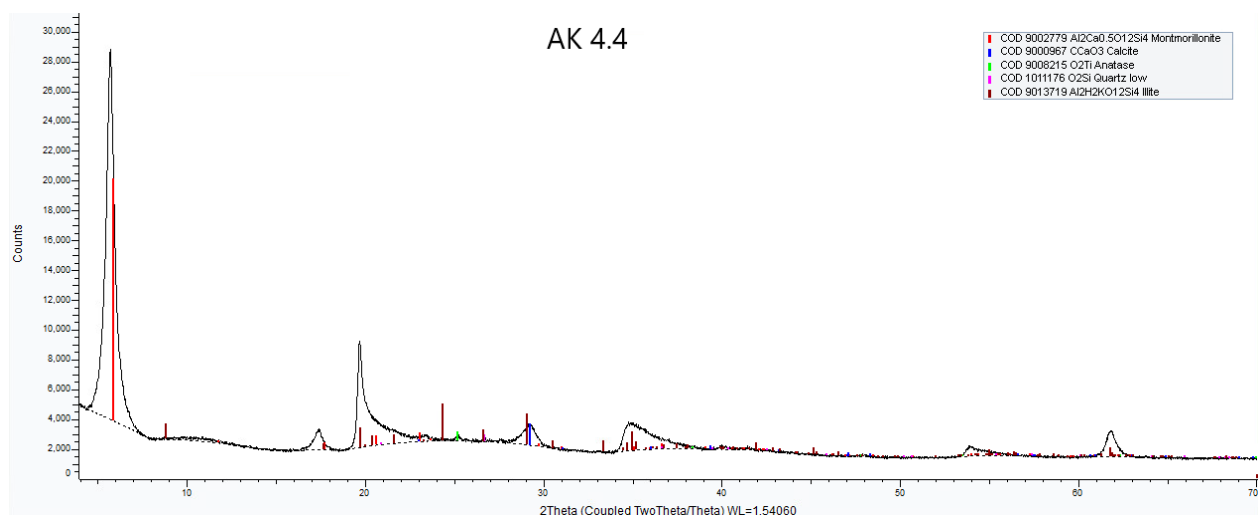
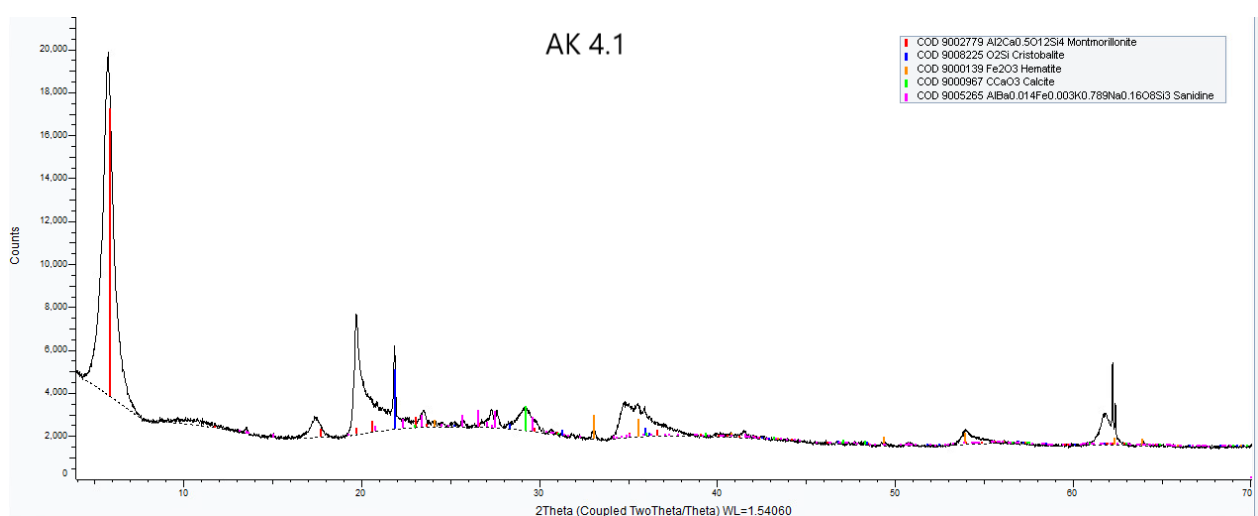
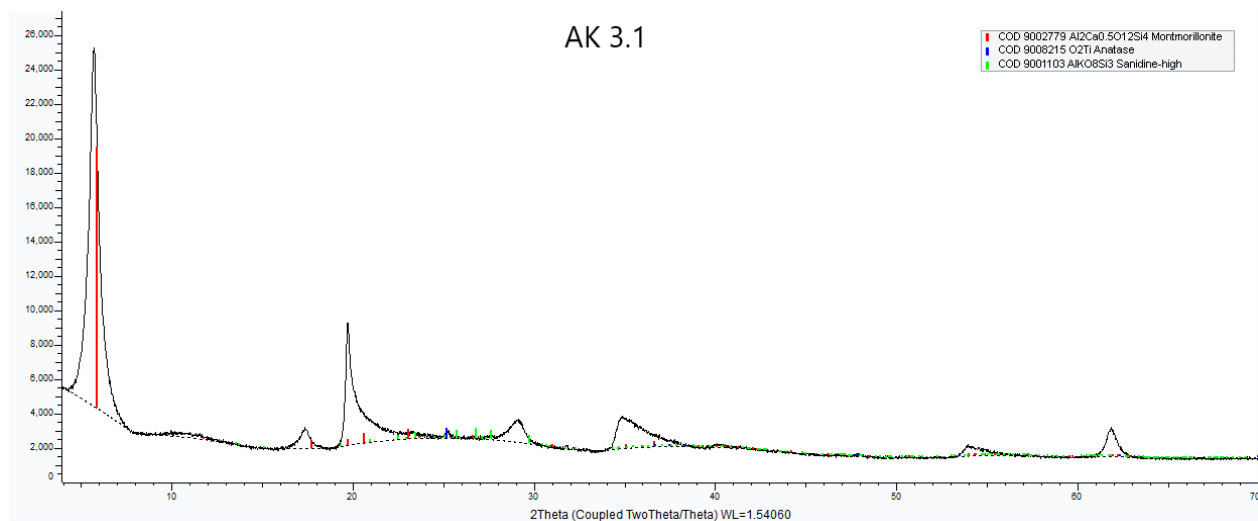
Επιπλέον, η διαδικασία ενεργοποίησης των δειγμάτων είχε θετική επίδραση στην ικανότητα προσρόφησης του νερού. Σε σύγκριση με τα μη ενεργοποιημένα δείγματα, η ενεργοποίηση οδήγησε σε μεγαλύτερη προσρόφηση και σε πιο σταθερές μετρήσεις. Αυτό συμβαίνει επειδή, κατά την ενεργοποίηση, ο σμεκτίτης μετατρέπεται κυρίως σε νατριούχο σμεκτίτη, ο οποίος έχει ανώτερες ιδιότητες προσρόφησης σε σχέση με άλλες μορφές του σμεκτίτη, όπως ο ασβεστούχος. Η βελτίωση αυτή των ιδιοτήτων προσρόφησης είναι κρίσιμη για τις εφαρμογές που απαιτούν υψηλή απορροφητικότητα και αποδεικνύει τη σημασία της ενεργοποίησης στη διαδικασία βελτίωσης των χαρακτηριστικών των δειγμάτων.

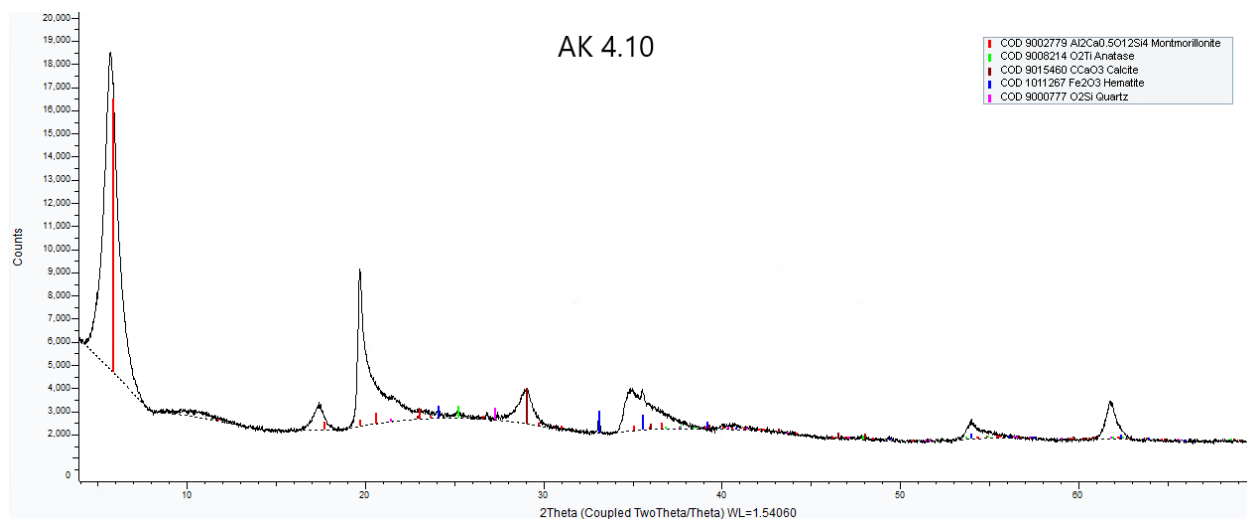
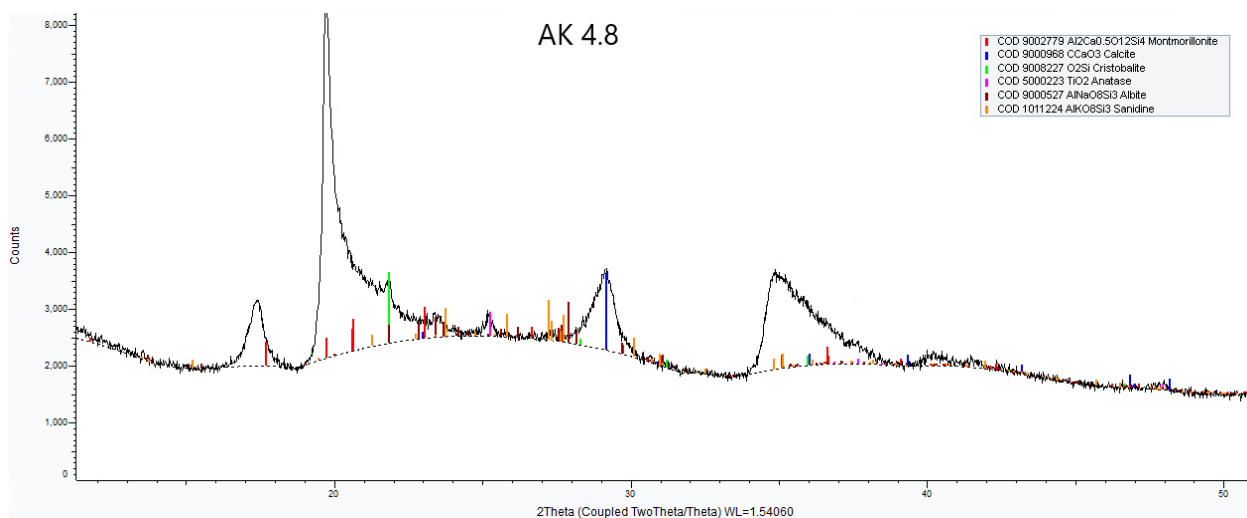
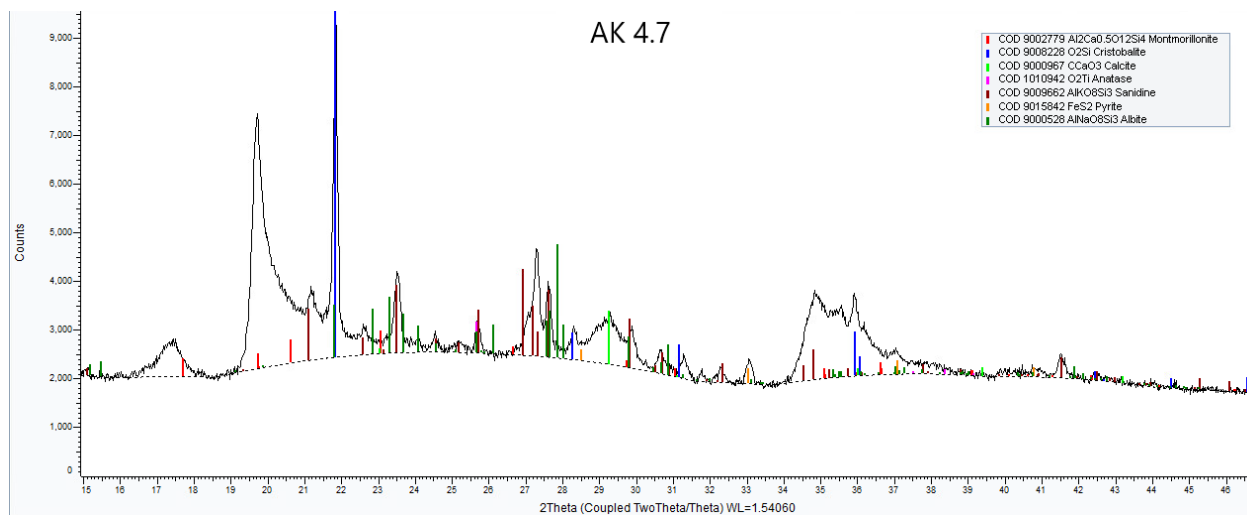
# ΠΑΡΤΑΡΤΗΜΑΤΑ

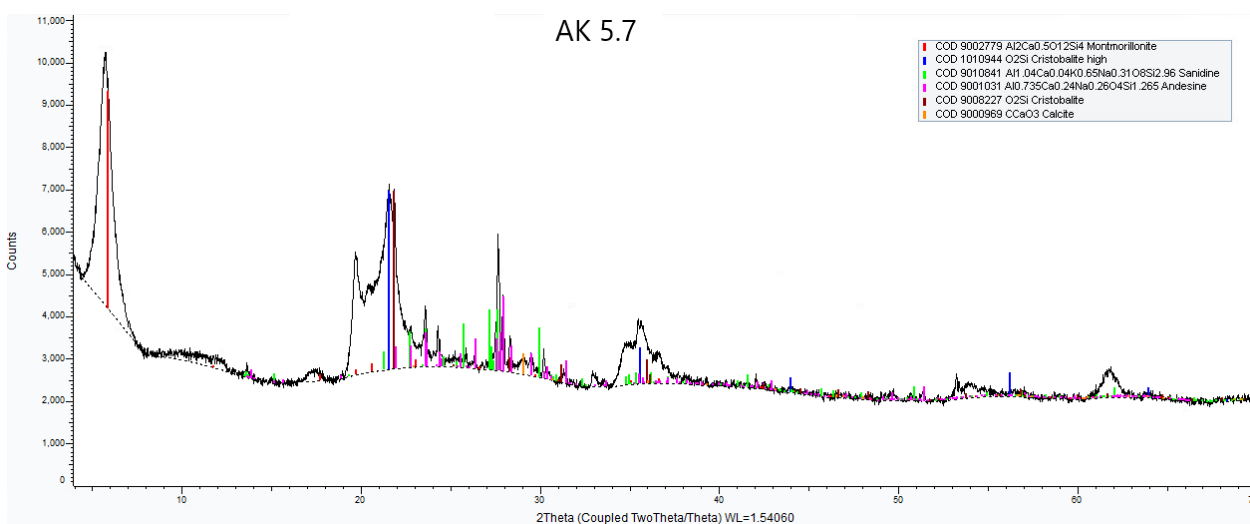
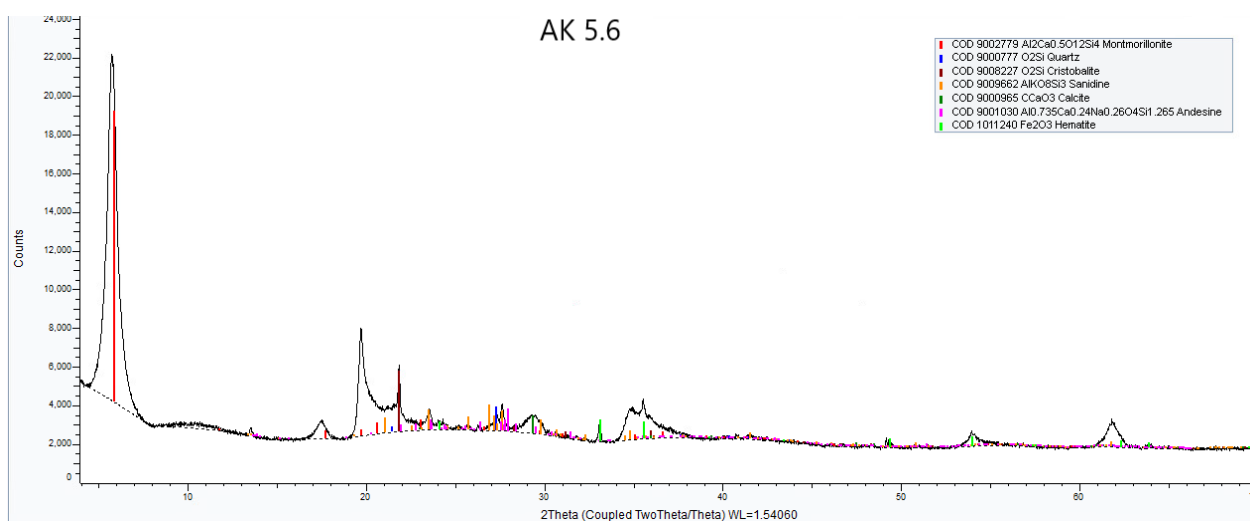
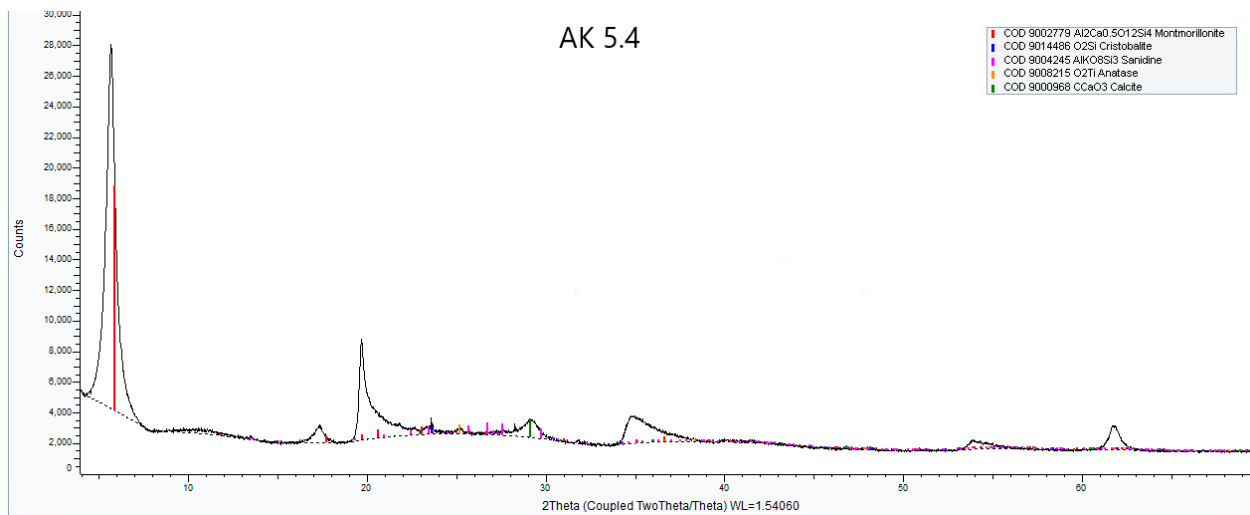
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Παρακάτω παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα για κάθε δείγμα από την ποιοτική ανάλυση με την χρήση του λογισμικού EVA DiffRac και έπειτα την αξιολόγηση τους μετά το πέρας της ποσοτικής ανάλυσης για επαλήθευση των αποτελεσμάτων.

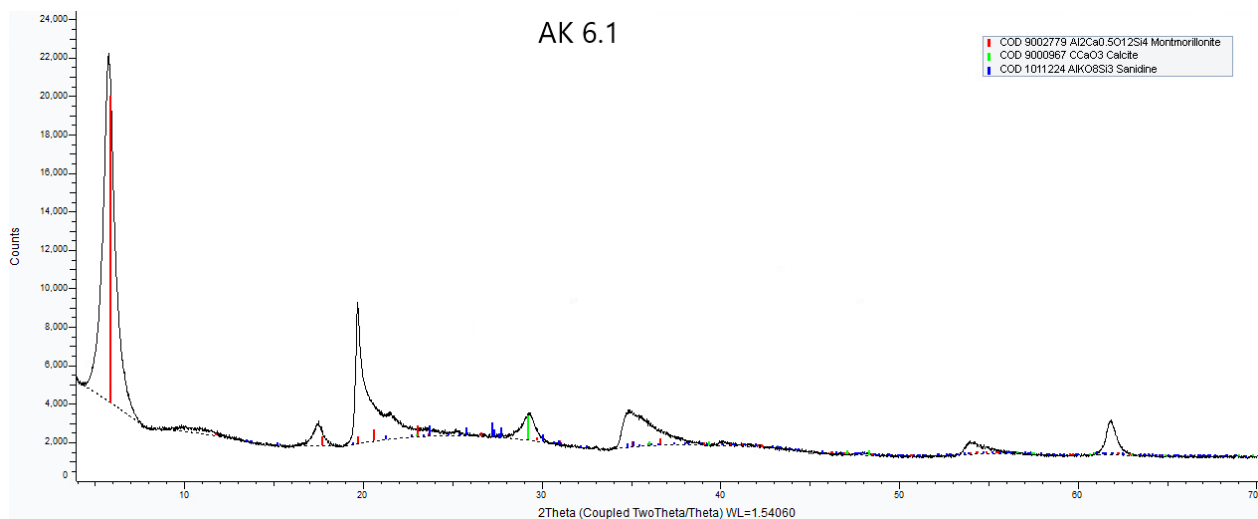
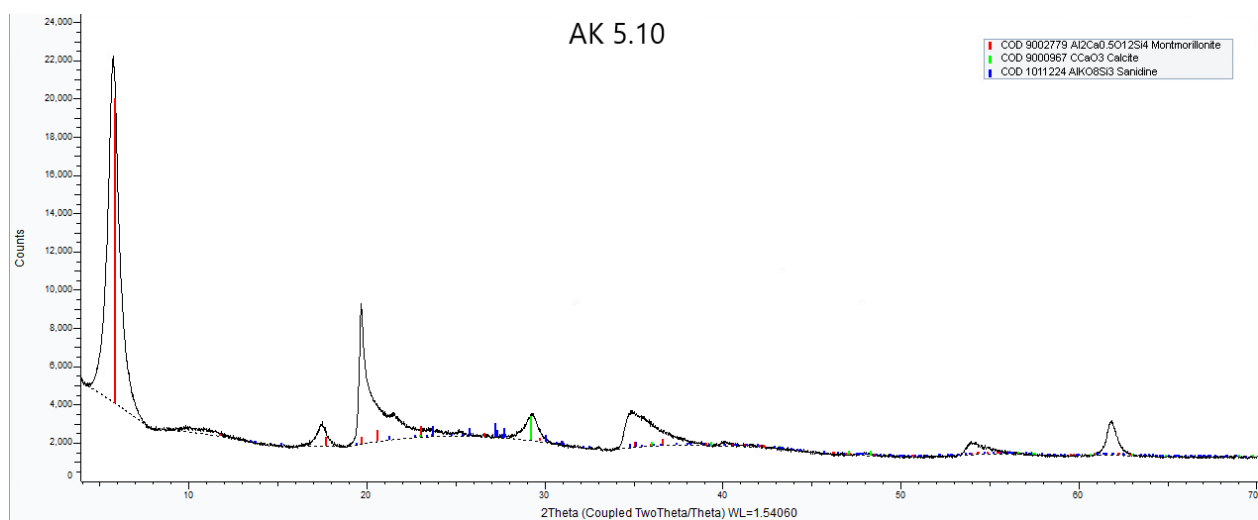
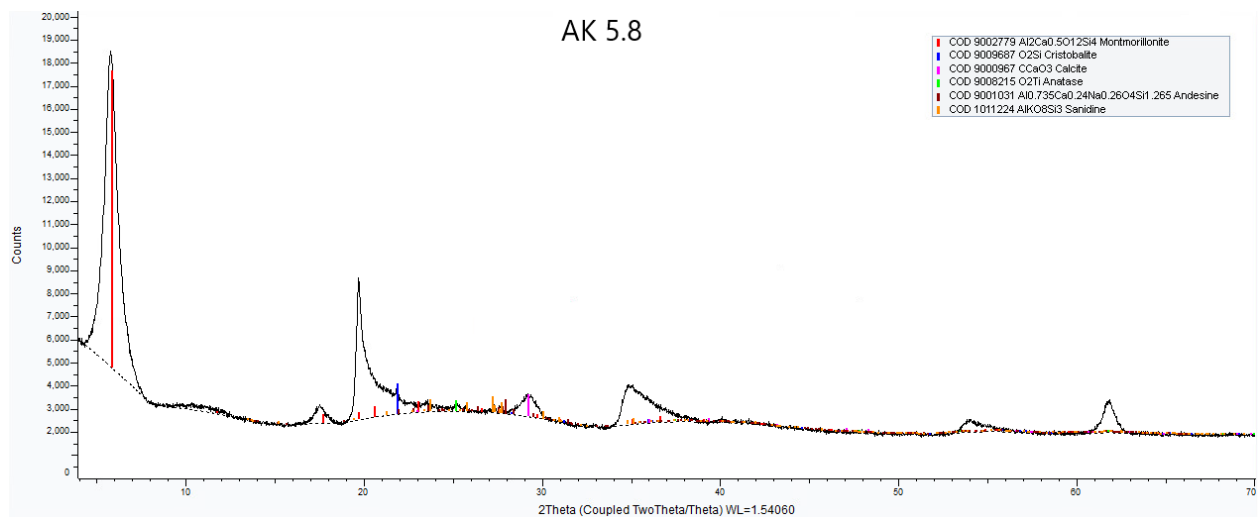


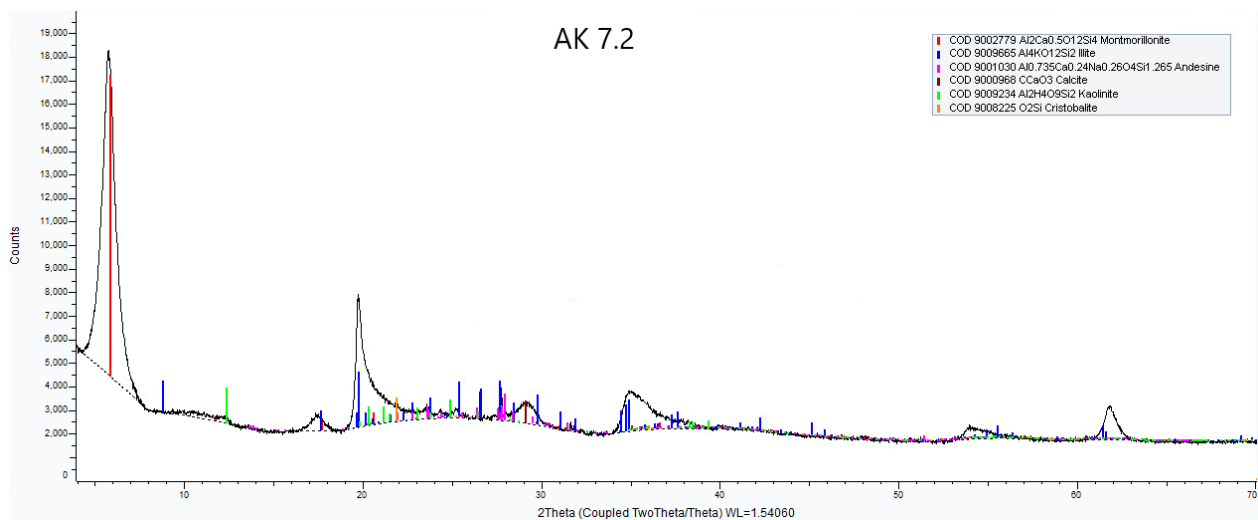
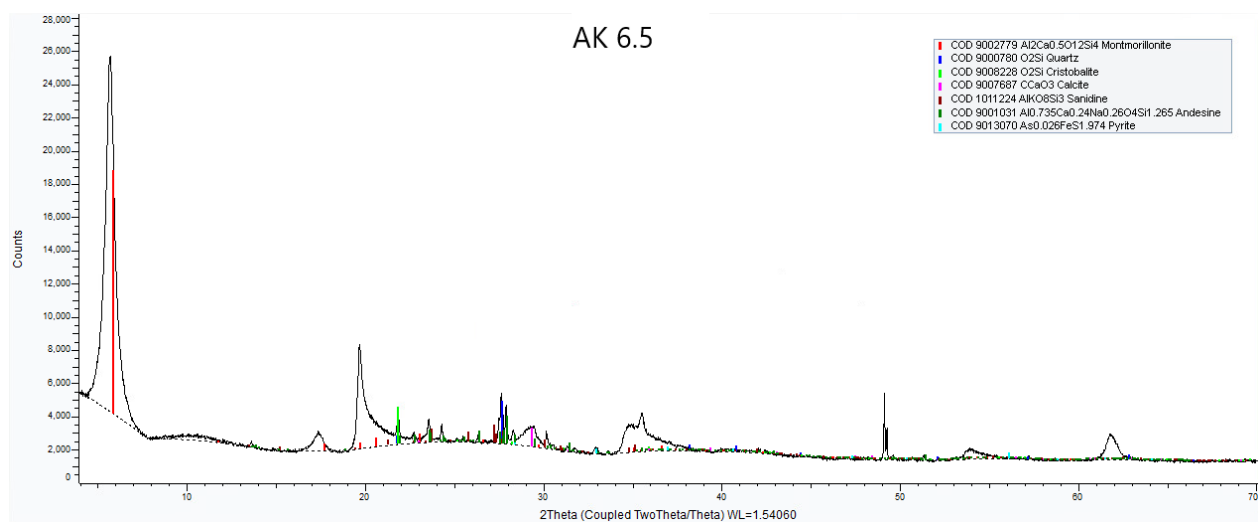
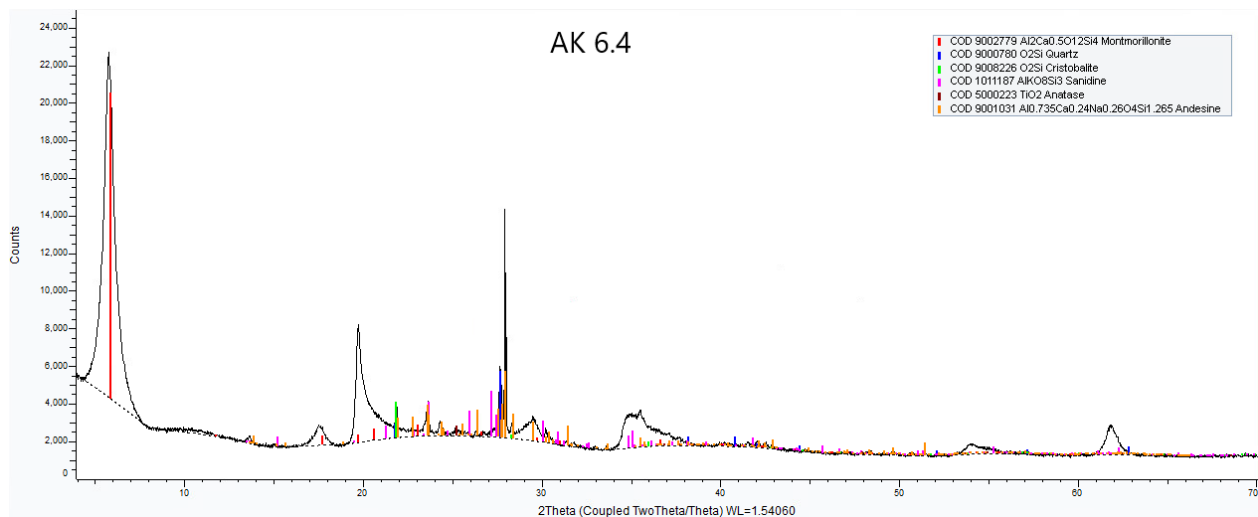


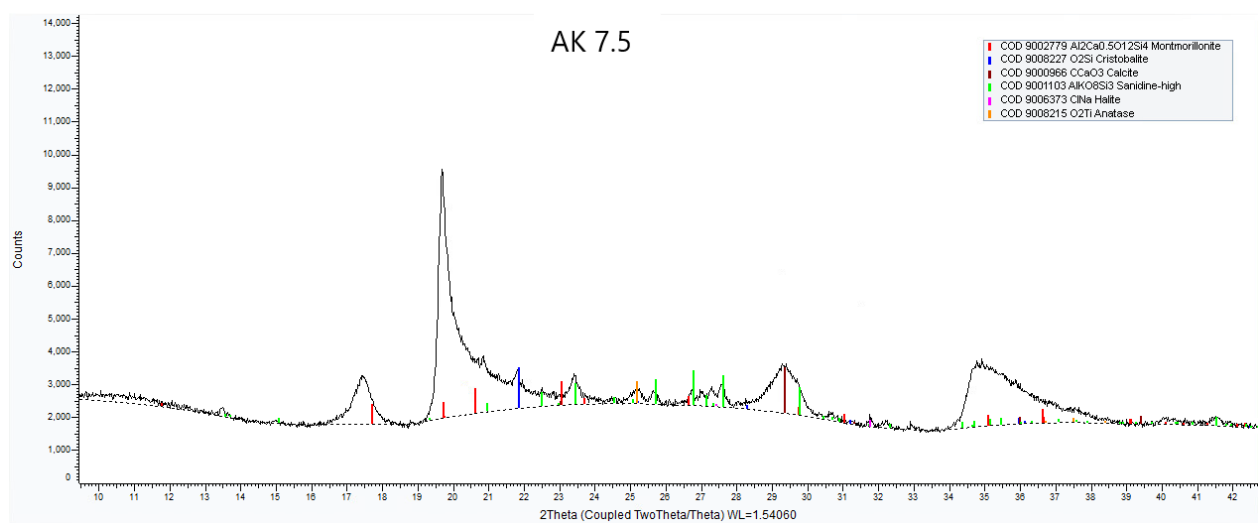
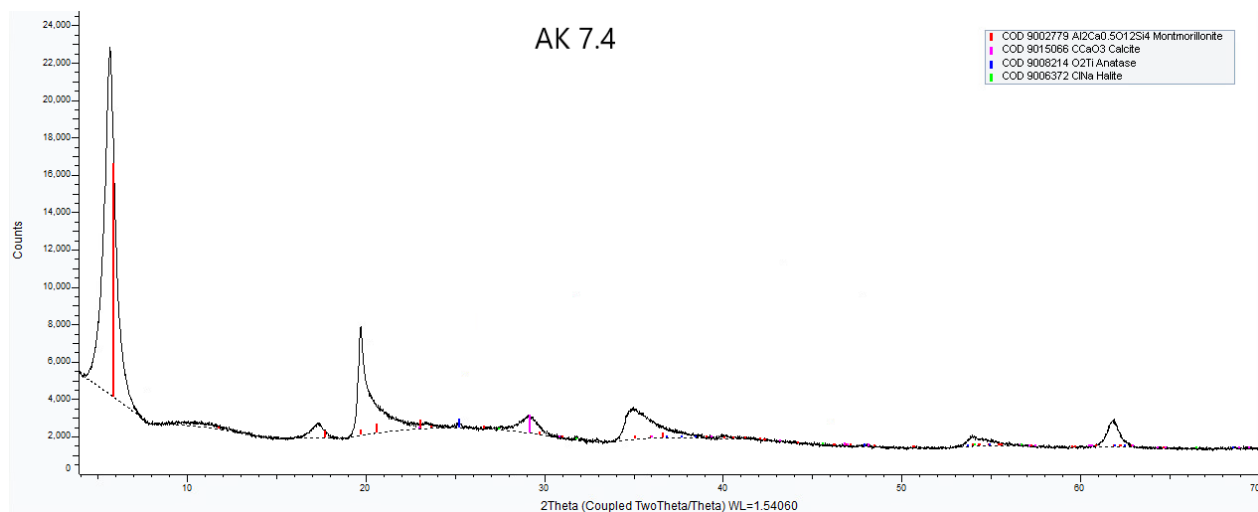












## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα από την ποσοτική ανάλυση με την χρήση του λογισμικού AutoQuan όπου απεικονίζονται οι περιεκτικότητες των ορυκτών σε κάθε δείγμα.

A/A	Δείγμα	Σμεκτ ίτης	Ανατά σης	Ανδρ ίτης	Αλβί της	Ελί της	Καλσ ίτης	Καολιν ίτης	Χαλα ζίας	Χριστοβαλίτ ης(low)	Χριστοβαλίτ ης(high)	Σανί δινό	Αιματ ίτης	Πυρί της
1	Ak 1.8	95,4	1,01					3,57						
2	Ak 2.5	52,1				5,89	1,07	1,99		33,64		4,79		
3	Ak 3.1	98,2	0,57									1,19		
4	Ak 4.1	91,9					0,97			0,35		5,9	0,87	
5	Ak 4.4	93,9	0,52			4,56	0,94							
6	Ak 4.7	86,6	0,22		0,3		1,25			3,49		7,93		0,18
7	Ak 4.8	86,8	0,98		2,04		1,52			4,14		4,49		
8	Ak 4.10	96,8	0,65				1,51		0,48				0,52	
9	Ak 5.4	96,0	0,43				1,06					2,48		
10	Ak 5.6	88,7		3,06					0,05	2,71		4,72		0,34
11	Ak 5.7	80,1		10,55			0,01			3,2	5,7	0,37		
12	Ak 5.8	96,6	0,43	0,39			0,9			0,2		1,43		
13	Ak 5.10	98,7					0,99					0,27		
14	Ak 6.1	86,0		3,43			0,64			1,32		7,82	0,73	
15	Ak 6.4	89,5	0,41	7,35					0,01			2,68		
16	Ak 6.5	87,2		10,58			0,56		0,03			1,53		0,1
17	Ak 7.2	90,9		2,61		3,06	0,47	2,95						
18	Ak 7.4	98,6	0,45			0,07	0,88							

Πίνακας 11 Παρουσίαση αποτελεσμάτων της περιεκτικότητας των ορυκτών σε κάθε δείγμα.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

Πίνακες αποτελεσμάτων από το τεστ με την μέθοδο της κεραμική πλάκας

	1η Μέτρηση						
Μέτρηση	A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμού	Βάρος δείγματος	Συνολικό Βάρος Ξηρού	Συνολικό Βάρος μετά το plate test	τιμή plate test %
1η	1	Ακ 7.5	0,63	0,5028	1,1328	2,6836	160,7
2η			0,5908	0,5017	1,0925	2,6294	150,4
1η	2	Ακ 6.4	0,6287	0,5007	1,1294	2,5655	138,2
2η			0,5925	0,5062	1,0987	2,5836	139,2
1η	3	Ακ 4.4	0,5989	0,505	1,1039	2,6854	160,0
2η			0,6133	0,5055	1,1188	2,5945	141,7
1η	4	Ακ 7.4	0,5875	0,5067	1,0942	2,5962	141,4
2η			0,625	0,5003	1,1253	2,5786	141,0

Βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,618
Υγρό	1,3729

	2η Μέτρηση						
Μέτρηση	A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμού	Βάρος δείγματος	Συνολικό Βαρος Ξηρού	Συνολικό Βάρος μετά το plate test	τιμή plate test %
1η	1	Ακ 6.5	0,6228	0,5034	1,1262	2,7569	173,9
2η			0,5816	0,5025	1,0841	2,7351	170,0
1η	2	Ακ 5.6	0,619	0,5009	1,1199	2,4892	121,8
2η			0,5829	0,5002	1,0831	2,5185	128,0
1η	3	Ακ 5.4	0,5838	0,5013	1,0851	2,6093	145,6
2η			0,6246	0,5021	1,1267	2,6255	148,4
1η	4	Ακ 1.8	0,6269	0,5006	1,1275	2,6374	151,5
2η			0,5819	0,5014	1,0833	2,6251	148,7

Βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,6223
Υγρό	1,3781

	3η Μέτρηση						
Μέτρηση	A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμού	Βάρος δείγματος	Συνολικό Βάρος Ξηρού	Συνολικό Βάρος μετά το plate test	τιμή plate test %
1η	1	Ακ 4.7	0,5865	0,5029	1,0894	2,506	124,6
2η			0,5841	0,5079	1,092	2,2722	129,9
1η	2	Ακ 5.7	0,6223	0,5025	1,1248	2,2788	79,6
2η			0,5841	0,5079	1,092	2,2722	76,4
1η	3	Ακ 4.1	0,6225	0,5005	1,123	2,5484	134,2
2η			0,5818	0,507	1,0888	2,5333	128,2
1η	4	Ακ 5.8	0,6181	0,5005	1,1186	2,5701	138,5
2η			0,588	0,5004	1,0884	2,5508	134,7

Βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,5898
Υγρό	1,3764

	4η Μέτρηση						
Μέτρηση	A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμού	Βάρος δείγματος	Συνολικό Βάρος Ξηρού	Συνολικό Βάρος μετά το plate test	τιμή plate test %
1η	1	Ακ 5.10	0,5846	0,5045	1,0891	2,6607	156,2
2η			0,6213	0,5008	1,1221	2,6734	160,6
1η	2	Ακ 4.8	0,579	0,5003	1,0793	2,731	172,4
2η			0,586	0,5007	1,0867	2,7322	172,4
1η	3	Ακ 3.1	0,5782	0,5013	1,0795	2,7819	182,0
2η			0,6161	0,5017	1,1178	2,803	186,0
1η	4	Ακ 2.5	0,6195	0,5015	1,121	2,5623	138,1
2η			0,5803	0,5027	1,083	2,512	127,5

Βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,6114
Υγρό	1,3681

	5η Μέτρηση						
Μέτρηση	A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμού	Βάρος δείγματος	Συνολικό Βάρος Ξηρού	Συνολικό Βάρος μετά το plate test	τιμή plate test %
1η	1	Ακ 4.10	0,6224	0,502	1,1244	2,5672	137,9
2η			0,5793	0,504	1,0833	2,5132	126,2
1η	2	Ακ 7.2	0,5773	0,5014	1,0787	2,6108	146,8
2η			0,6127	0,502	1,1147	2,6256	149,5
1η	3	Ακ 6.1	0,5859	0,5009	1,0868	2,7324	171,4
2η			0,5806	0,501	1,0816	2,7234	169,5

Βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,6158
Υγρό	1,3731



## **ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ**

Πίνακες αποτελεσμάτων από το τεστ με την μέθοδο της κεραμική πλάκας μετά την ενεργοποίηση των δειγμάτων με ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_2$ )

	1η Μέτρηση						
Μέτρησ η	A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμού	Βάρος δείγματος	Συνολικό Βάρος Ξηρού	Συνολικό Βάρος μετά το plate test	τιμή plate test %
1η	1	Ακ 1.8	0,5976	0,5009	1,0985	4,0179	418,9
1η	2	Ακ 5.6	0,5777	0,5	1,0777	4,3901	494,3
2η			0,5924	0,5	1,0924	4,3518	486,6
1η	3	Ακ 3.1	0,5913	0,5002	1,0915	5,5841	732,7
2η			0,5933	0,4999	1,0932	5,3637	689,1

βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,5881
Υγρό	1,4188

	2η Μέτρηση						
Μέτρησ η	A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμού	Βάρος δείγματος	Συνολικό Βάρος Ξηρού	Συνολικό Βάρος μετά το plate test	τιμή plate test %
1η	1	Ακ 4.10	0,5914	0,5003	1,0917	5,6693	771,1
2η			0,6	0,5	1,1	5,571	751,9
1η	2	Ακ 7.2	0,5981	0,5004	1,0985	4,3733	511,9
2η			0,5867	0,5001	1,0868	4,2109	479,8
1η	3	Ακ 6.4	0,5845	0,5014	1,0859	4,2205	480,2
2η			0,5965	0,5006	1,0971	4,1713	471,3

βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,5862
Υγρό	1,3113

	3η Μέτρηση						
Μέτρησ η	A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμού	Βάρος δείγματος	Συνολικό Βάρος Ξηρού	Συνολικό Βάρος μετά το plate test	τιμή plate test %
1η	1	Ακ 5.4	0,594	0,5009	1,0949	4,8841	596,5
2η			0,5882	0,5007	1,0889	4,9037	600,7
1η	2	Ακ 4.7	0,585	0,5003	1,0853	4,889	598,3
2η			0,605	0,5002	1,1052	4,9266	605,9
1η	3	Ακ 6.5	0,6058	0,4999	1,1057	4,9997	621,0
2η			0,5854	0,5007	1,0861	5,0718	634,2
1η	4	Ακ 4.8	0,604	0,5012	1,1052	6,1386	846,4
2η			0,5788	0,5	1,0788	5,9436	809,64

βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,595
Υγρό	1,3954

	4η Μέτρηση						
Μέτρησ η	A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμού	Βάρος δείγματος	Συνολικό Βάρος Ξηρού	Συνολικό Βάρος μετά το plate test	τιμή plate test %
1η	1	Ακ 7.4	0,5872	0,5007	1,0879	3,6873	362,0
2η			0,5895	0,5008	1,0903	3,8027	385,0
1η	2	Ακ 4.1	0,5958	0,5003	1,0961	4,921	609,0

2η			0,5981	0,5005	1,0986	4,9429	613,1
1η	3	Ακ 4.4	0,5964	0,5011	1,0975	4,9428	612,2
2η			0,5862	0,5014	1,0876	4,9637	615,9
1η	4	Ακ 5.7	0,6008	0,5008	1,1016	2,6968	164,1
2η			0,5821	0,5005	1,0826	2,6317	151,3

βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,5874
Υγρό	1,3739

	5η Μέτρηση						
Μέτρησ η	A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμού	Βάρος δείγματος	Συνολικό Βάρος Ξηρού	Συνολικό Βάρος μετά το plate test	τιμή plate test %
1η	1	Ακ 5.10	0,5697	0,5008	1,0705	5,32	691,5
1η	2	Ακ 5.8	0,5847	0,5006	1,0853	4,6586	713,4

1η	3	Ακ 7.5	0,5719	0,5013	1,0732	5,7777	782,0
2η			0,5968	0,5006	1,0974	5,796	786,9
1η	4	Ακ 2.5	0,5984	0,5	1,0984	4,6725	563,3
2η			0,5994	0,5	1,0994	4,6757	563,9
1η	5	Ακ 6.1	0,5816	0,5014	1,083	4,1578	458,8
2η			0,592	0,5006	1,0926	4,1463	457,4

βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,5869
Υγρό	1,356

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### ΞΕΝΗ BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Christidis, G. & Scott, P.W. (1993) “Laboratory evaluation of bentonites. *Industrial Minerals*, 311, 51–57.”
- Jaqueline A. A. Calábria, Daniela N. do Amaral , Ana Cláudia Q. Ladeira<sup>3</sup>, Stela D. S. Cota, Talita S. S. Silva (2013) “DETERMINATION OF THE CATION EXCHANGE CAPACITY OF BENTONITE EXPOSED TO HYPERALKALINE FLUID”  
<https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/45/071/45071040.pdf>  
“Properties of bentonite”  
<https://bentonite.it/bentonite-properties.php>
- Barnes, H. A. (1997). *Thixotropy – a review*. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 70(1–2), 1–33.
- Boulton, R. B., Singleton, V. L., Bisson, L. F., & Kunkee, R. E. (1996). *Principles and Practices of Winemaking*. Springer.
- Zoecklein, B. W., Fugelsang, K. C., Gump, B. H., & Nury, F. S. (2005). *Wine Analysis and Production* (2nd ed.). Springer.
- Marchal, R., Moine-Ledoux, V., Diviès, C., & Dubourdieu, D. (2009). Use of bentonite for protein stabilization of wine: Effect on the aroma. *American Journal of Enology and Viticulture*, 60(2), 181–187.
- Cassel, D. K., & Nielsen, D. R. (1986). *Field capacity and available water capacity*. In: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. 2nd ed. ASA and SSSA, Madison, WI, pp. 901–926.
- Dane, J. H., & Topp, G. C. (Eds.). (2002). *Methods of Soil Analysis: Part 4 – Physical Methods*. Soil Science Society of America.
- Klute, A. (1986). *Water retention: laboratory methods*. In: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Kahr, G., & Müller-Vonmoos, M. (1982). Mineralogical and geotechnical properties of montmorillonite. *Applied Clay Science*, 2(4), 261–271.
- Tuller, M., & Or, D. (2005). *Water films and scaling of soil characteristic curves at low water contents*. *Water Resources Research*, 41(9).

- Hosterman, J. W., & Patterson, S. H. (1992). *Bentonite and Fuller's Earth Resources of the United States*. U.S. Geological Survey Bulletin 2140
- Laguna, L., Vallès, L., & Hernando, M. (2017). Protein stabilization of white wines with bentonite: Mechanisms and impact. *Food Chemistry*, 221, 1395–1402.
- Shukla, S. R., & Harad, A. M. (2014). Application of bentonite clay in foundry industry: A review. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 3(5), 1097-1101.
- ASTM International. (2016). *Standard Practice for Preparation of Bentonite for Use in Foundry Molding Sands* (ASTM D4760-16). ASTM International.
- Rawlings, R. D., & Brack, M. (2016). *Foundry technology* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann.
- Patel, J. P., & Patel, P. A. (2015). Effect of bentonite on mechanical properties of foundry molding sand. *International Journal of Advance Engineering and Research Development*, 2(6), 87-91.
- Ahmed, T. (2010). *Principles of Petroleum Reservoir Engineering*. Elsevier.
- Bourgoyne, A. T., Millheim, K. K., Chenevert, M. E., & Young, F. S. (1991). *Applied Drilling Engineering*. SPE Textbook Series.
- Nelson, E. B. (1990). *Geotechnical Engineering for Mine Waste Storage Facilities*. CRC Press.
- Sharma, M. M., & Patzek, T. W. (2010). Bentonite and its use in drilling fluids. *Oilfield Review*, 22(4), 36-47.
- Bragg, W. H. & Bragg, W. L. (1913). The Reflection of X-rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society A*, **88**, 428–438.
- Brindley, G. W., & Brown, G. (1980). *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. Mineralogical Society.
- Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction* (3rd ed.). Prentice Hall.
- Dźwigońska, A., Król, A., & Miazga, A. (2012). Application of XRD and FTIR in the investigation of mineral compositions of soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, **21**(5), 1267–1273.
- Dutrow, B. L., & Clark, C. M. (2012). X-ray Powder Diffraction (XRD). In *Geochemical Instrumentation and Analysis* (USGS).
- Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). *X-ray Diffraction Procedures* (2nd ed.). Wiley.
- Luppens, J. A., & Osterloh, K. (2016). The role of bentonite in drilling fluid rheology and wellbore stability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 140, 12-22.
- Santamarina, J. C., Klein, K. A., & Fam, M. A. (2002). *Soils and Waves*. Wiley.

- Das, B. M. (2010). *Fundamentals of Geotechnical Engineering* (4th ed.). Cengage Learning.
- Christidis, G. (1992) "Origin Physical And Chemical Properties Of The Bentonite Deposits From The Aegean Islands Of Milos, Kimolos And Chios."
- Christidis, G. E. (2006). "Bentonite: a review of key properties, processes and applications." *Applied Clay Science*, 29(3–4), 129–156. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.12.002>-van Olphen, H. (1977). *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. Wiley.-Mitchell, J.K., & Soga, K. (2005). *Fundamentals of Soil Behavior*. Wiley.
- Mewis, J., & Wagner, N. J. (2012). *Colloidal Suspension Rheology*. Cambridge University Press.
- Christidis, G. E., & Eberl, D. D. (2003) "Determination of layer-charge characteristics of smectites. Clays and Clay Minerals"
- Bradberry, S. M. (2003). Occupational methaemoglobinaemia. *BMJ*, 326(7391), 162-163.
- Bulut, Y., Aydın, H., & Yerlikaya, C. (2008). Removal of methylene blue from aqueous solution by wheat shells: Equilibrium, biosorption kinetics, and thermodynamic analysis. *Desalination*, 194(1-3), 259-267.
- Gonzalez-Lima, F., & Auchter, A. M. (2015). Cognitive enhancement with methylene blue. *Current Neuropsychopharmacology*, 13(4), 510–519.
- Lagaly, G. (2006). Colloid clay science. In Bergaya, F., Theng, B. K. G., & Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science* (pp. 141–245). Elsevier.
- Naylor, G. J., & Smith, A. H. (1986). Methylene blue in bipolar affective disorder. *The Lancet*, 328(8508), 632.
- Rehman, H. U. (2001). Methemoglobinemia. *Western Journal of Medicine*, 175(3), 193–196.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis* (7th ed.). Cengage Learning.
- Wen, Y., Alshikho, M. J., Herbert, M. R., & Dedeoglu, A. (2011). Methylene blue attenuates behavioral and biochemical effects of rotenone in a rat model of Parkinson's disease. *Neuroscience Letters*, 504(1), 36–40.
- Grim, R. E. (1968). *Clay Mineralogy* (2nd ed.). McGraw-Hill.
- Murray, H. H. (2000). "Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview." *Applied Clay Science*, 17(5–6), 207–221. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00016-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00016-8)-Sato, T., Watanabe, T., Otsuka, R., & Inoue, M. (2008). Swelling characteristics of montmorillonite. *Clay Minerals*, 43(4), 537–543.



- <https://doi.org/10.1346/CCMN.2008.0430411> - Tadros, T. (2010). *Colloids in Paints*. Wiley-VCH
- Hellenic Survey of Geology and Mineral Exploration (HSGME). (2021). *Annual Report of Greek Mineral Resources*.
- IGME (2020). *Ορυκτός Πλούτος της Ελλάδας – Μη Μεταλλικά Ορυκτά*.
- Knight, W. C. (1898) “Bentonite: Engineering Mineralogy Journal”
- Elsevier Scientific Publishing Company, Grim, R.E and Güven, N. (1978) “Bentonites”
- Luckham, P. F., & Rossi, S. (1999). *The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions*. Advances in Colloid and Interface Science, 82(1), 43–92.
- EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEEDAP). (2012). *Scientific opinion on the safety and efficacy of bentonite as a feed additive*. EFSA Journal, 10(7), 2787. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2012.2787>
- Ευρωπαϊκή Ένωση. (2013). Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 1060/2013 της Επιτροπής της 29ης Οκτωβρίου 2013.
- Bujdak, J., Madejova, J., Komadel, P. (2001). “Methylene blue interactions with reduced-charge smectites”
- Bujdák, J., Komadel, P., (1997) “ Interaction of Methylene Blue with Reduced Charge Montmorillonite”
- Bujdak, J., Janek, M., Madejova, J., Komadel, P. (1998). “Influence of the layer charge density of smectites on the interaction with methylene blue.”
- Chen, G., Pan, J., Han, B., Yan, H., (1999) “Adsorption of Methylene Blue on Montmorillonite, Journal of Dispersion Science and Technology”
- Christidis, G. E. (2008). Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of volcanic rocks to bentonite in different geotectonic environments. *Clay Minerals*, 43(2), 147-163.
- El Mouzdahir, Y., Elmchaouri, A., Mahboub, R., Gil, A., Korili, S.A. (2010), Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay mineral, *Desalination*
- Hajjaji, M., El Arfaoui, H., Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco, *Applied Clay Science* 46
- Grim, R. E. (1972). Bentonite—Definitions and Applications. International Clay Conference, AIPEA, 27 June 1972, Madrid.
- Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. (2004). *Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review*. *Environment International*, 30(7), 953–971.

- NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health). (2010). *Methylene Blue Hazard Identification*.
- Zollinger, H. (2003). *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Wiley-VCH.
- Murray, H. H. (2007). *Applied clay mineralogy: Occurrences, processing, and applications of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*. Elsevier.
- Ross, C. S. & Shannon, E. V. (2006). *Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties*. Journal of the American Ceramic Society
- Rida K., Bouraoui S., Hadnine S. (2013). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Applied Clay Science*, 83–84, 99–105.
- Ross, C. and Shannon, E., 1926. THE MINERALS OF BENTONITE AND RELATED CLAYS AND THEIR PHYSICAL PROPERTIES<sup>1</sup>. Journal of the American Ceramic Society
- Test Method for Water Absorption of Bentonite by the Porous Plate Method (Withdrawn 1997)
- Wainwright, M. (2002). Methylene blue: a therapeutic dye for all seasons? *Journal of the Royal Society of Medicine*, 95(5), 231-233.
- Mitchell, J.K., & Soga, K. (2005). *Fundamentals of Soil Behavior* (3η έκδοση). Wiley.

## **ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- Ηλιόπουλος, Χ. (2017). Μελέτη της επίδρασης νέων υλικών φιλικών προς το περιβάλλον σε εδαφικές ιδιότητες και στην ανάπτυξη φυτών. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
- Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Δρακούλης Α. και Τσιραμπίδης Α. “ Μελέτη της δεσμευτικής ικανότητας του μπεντονίτη της Μήλου και του αταπουλγίτη των Γρεβενών”
- Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.  
[http://www.geo.auth.gr/miner2005/papers/paper\\_12.pdf](http://www.geo.auth.gr/miner2005/papers/paper_12.pdf)
- Υπουργείο Περιβάλλοντος & Ενέργειας (2021) “Ετήσια έκθεση για μεταλλευτική και λατομική δραστηριότητα στην Ελλάδα ” .  
<https://ypen.gov.gr/wp-content/uploads/2023/03/%CE%95%CE%9A%CE%98%CE%95%CE%A3%CE%97-%CE%9F%CE%A0%CE%A5-2021.pdf>
- Σύνδεσμος μεταλλευτικών επιχειρήσεων (2022) : “Ετήσια έκθεση δραστηριότητας του συνδέσμου μεταλλευτικών επιχειρήσεων” Ελλάδα 2022 <https://www.sme.gr/wp-content/uploads/2023/10/%CE%91%CE%A0%CE%9F%CE%9B%CE%9F%CE%93%CE%99%CE%A3%CE%9C%CE%9F%CE%A3-2022nn.pdf>

-Γιαννακάς, Α. (2009). *Πειραματικές τεχνικές στην ανόργανη ανάλυση και χαρακτηρισμός υλικών*. Εκδόσεις Συμμετρία.

-Δήμος, Σ. (2009). *Ορυκτολογία και Κρυσταλλογραφία: Θεωρία και Εργαστηριακές Ασκήσεις*. Εκδόσεις Τζιόλα.

-Τσιραμπίδης Α. & Φιλιππίδης Α. (2013) “Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας -Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης”

- Στέλιος Τερζάκης και Παντελής Ν. Τρικαλίτης “Εισαγωγή στην περίθλαση ακτινών-Χ για τον προσδιορισμό της ατομικής δομής στερεών από μονοκρυστάλλους”

<https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/file.php/CHEM-UNDER144/%CE%A0%CE%B5%CE%AF%CF%81%CE%B1%CE%BC%CE%B1%206%20%CE%A0%CE%B5%CF%81%CE%AF%CE%B8%CE%BB%CE%B1%CF%83%CE%B7%20%CE%91%CE%BA%CF%84%CE%AF%CE%BD%CF%89%CE%BD-%CE%A7%20%CE%B1%CF%80%CF%8C%20%CE%9C%CE%BF%CE%BD%CE%BF%CE%BA%CF%81%CF%85%CF%83%CF%84%CE%AC%CE%BB%CE%BB%CE%BF%CF%85%CF%82.pdf>

-Κωστάκης, Γ. « Εισαγωγή στην Αξιολόγηση Βιομηχανικών Ορυκτών», Σημειώσεις παραδόσεων, Χανιά (1994)

-Μεταπτυχιακή εργασία της Αυλωνίτου Λυδίας με τίτλο “Μελέτη με φυσικοχημικές τεχνικές XRD, μ-XRF, SEM - EDS της κεραμικής του Νεολιθικού οικισμού στον Μακρύγαλο Πιερίας”

-Διπλωματική Εργασία του Χλιάρα Αθανάσιου με τίτλο “Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με την μέθοδο κεραμικής πλάκας”

- Διπλωματική Εργασία της Γεωργίας Ε. Γρυπαιού Ισκεντερίδου με τίτλο “ Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου»

-Διαδικτυακή διατριβή της Ζαχαρίου-Δώδου, Μαρία (1995, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ)), με τίτλο “ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ”

<https://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/5922#page/2/mode/2up>

Χλιάρας, Α. (2022). Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτών με τη μέθοδο της κεραμικής πλάκας (plate test). Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτη

- Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2020). *Μπεντονίτης - Μοντοριλλονίτης*.

