



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

*Επίδραση του Μεγέθους και της Ετερογένειας του
Φορτίου Σμεκτιτικών Στρωμάτων στην Παρασκευή
Οργανόφιλων Μπεντονιτών*

Μεταπτυχιακή Εργασία

Ουρανία Κ. Νικητάκη

Εξεταστική Επιτροπή

Γεώργιος Χρηστίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής (Επιβλέπων)

Βασίλειος Περδικάτσης, Καθηγητής

Γεώργιος Κωστάκης, Καθηγητής

*Χανιά
Ιούνιος, 2007*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Για την πραγματοποίηση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γεώργιο Χρηστίδη για την ουσιαστική συμβολή, το ενδιαφέρον και τη συμπαράστασή του κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας. Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Βασίλειο Περδικάτση και τον Καθηγητή κ. Γεώργιο Κωστάκη για την αξιολόγηση της εργασίας.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τους επιστημονικούς συνεργάτες κ. Παγώνα Μακρή, Γεώργιο Τριανταφύλλου και Δανιήλ Μωραΐτη για την επίλυση προβλημάτων που αφορούσαν στην πραγματοποίηση των πειραματικών δοκιμών.

Τελειώνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Κώστα και Βικτώρια, τον αδερφό μου Νικόλα και τους φίλους μου Άνθιμο, Αντρέα, Κατερίνα και Φανή για την αγάπη και τη συμπαράστασή τους σε όλες τις δύσκολες στιγμές αυτής της περιόδου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΙΝΑΚΩΝ	VII
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	
ΣΜΕΚΤΙΤΙΚΕΣ ΑΡΓΙΛΟΙ	2
1.1 Δομή σμεκτιτικών αργίλων	2
1.2 Δομή σμεκτιτών	6
1.3 Δομή κρυστάλλου και χημική σύσταση	8
1.4 Ιδιότητες σμεκτιτικών κρυστάλλων	9
1.4.1 Κρυσταλλικό μέγεθος και ειδική επιφάνεια	9
1.4.2 Ανταλλάξιμα ιόντα και ιοντοεναλλαγή	10
1.4.3 Ενυδάτωση και διόγκωση	13
1.4.4 Ρεολογικές ιδιότητες	16
1.4.5 Αφυδάτωση και εκ νέου ενυδάτωση	17
1.4.6 Φορτίο των σμεκτιτικών στρωμάτων	19
1.4.7 Ενεργοποίηση	20
1.4.7.1 Ενεργοποίηση με οργανικές ενώσεις	20
1.4.7.2 Αλκαλική ενεργοποίηση	21
1.4.7.3 Οξίνη ενεργοποίηση	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΣΜΕΚΤΙΤΙΚΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	26
2.1 Εισαγωγή	26
2.2 Μηχανισμοί σύνδεσης σύμπλοκων αργίλων-οργανικών ενώσεων	27
2.2.1 Κατιοντική σύνδεση	27
2.2.2 Ανιονική σύνδεση	28
2.2.3 Σύνδεση ιόντος διπλού και διευθέτηση	28
2.2.4 Σύνδεση με δεσμό υδρογόνου	29
2.4.5. Σύνδεση με δυνάμεις Van der Waals	31
2.4.6 Σύνδεση με δεσμούς π	31
2.4.7 Ομοιοπολική σύνδεση	31
2.3 Ενσωμάτωση ουδέτερων οργανικών μορίων σε σμεκτίτες	32
2.3.1 Διαλύτες στο ενδοστρωματικό διάστημα	32
2.3.2 Ενδοστρωματικά σύμπλοκα	32
2.3.3 Αντίδραση με βάσεις	33
<hr/>	
III	
<hr/>	
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	
2.4 Αντιδράσεις με κατιοντικά τασιενεργά	34
2.4.1 Ανταλλαγή κατιόντων	34

2.4.2 Εφαρμογές και αποτελέσματα της ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου	34
2.4.3 Τεχνικές χρήσεις	35
2.5 Αντιδράσεις στα άκρα των επιφανειών	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΜΕΚΤΙΤΙΚΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ ΜΕΣΩ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	36
3.1 Εισαγωγή	36
3.2 Αντιδράσεις για το χαρακτηρισμό των αργιλικών ορυκτών	36
3.2.1 Δοκιμές χρωματισμού καιπροσρόφηση χρωστικών	36
3.2.2 Προσρόφηση αιθυλενογλυκόλης και γλυκερόλης	37
3.2.3 Ανταλλαγή ιόντων αλκυλαμμωνίου σε σμεκτίτες	38
3.3 Εφαρμογές της ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου	42
3.3.1 Έρευνα σε μπεντινίτες	42
3.3.2 Φορτίο των στρωμάτων και ικανότητα ανταλλαγής ιόντων	42
3.3.3 Μέγεθος σωματιδίων και φορτίο των στρωμάτων	43
3.3.4 Σύμπλοκα οργανικών ενώσεων με αργίλους	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	
ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΛΚΥΛΑΜΜΩΝΙΟΥ	46
4.1 Γενικά	46
4.2 Παρασκευή παραγώγων n-αλκυλαμμωνίου	46
4.3 Τύποι μοντοριλλονιτών	47
4.4 Τύποι κατανομής φορτίου	48
4.5 Χαρακτηρισμός ομοιογενών και ετερογενών μοντοριλλονιτών	50
4.6 Προσδιορισμός της πυκνότητας κατιόντων	53
4.7 Προσδιορισμός της κατανομής του φορτίου	55
4.8 Προβλήματα κατά τον προσδιορισμό του φορτίου των στρωμάτων	57
4.8.1 Μικροδομή	57
4.8.2 Ενδοστρωματικά διαστήματα με ασύμμετρες κατανομές φορτίου	58
4.9 Εμπειρική μέθοδος εκτίμησης του φορτίου των στρωμάτων	59
4.9.1 Εισαγωγή	59
4.9.2 Εμπειρικά γραμμικά μοντέλα	60
4.9.3 Διαδικασία χρήσης ιόντων αλκυλαμμωνίο με $n_c=12$ και/ή $n_c=18$	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΡΓΑΝΟΦΙΛΩΝ ΜΠΕΤΟΝΙΤΩΝ	62
<hr/>	
<i>IV</i>	
<hr/>	
<i>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</i>	
<hr/>	
5.1 Εφαρμογές για την απορρόπηση εδαφών και υπόγειων εδαφών	62
5.1.1 Γενικά	62
5.1.2 Έλαια	64
5.1.3 Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες	65
5.1.4 Υδρογονάνθρακες και φαινόλες	66
5.1.5 Μικροβιοκτόνα	67

5.2 Εμπορικές εφαρμογές	67
5.2.1 Βακτήρια	67
5.2.2 Ελαστικά	68
5.2.3 Ηλεκτρόδια	68
5.2.4 Πρόθετα για επικαλύψεις και παραγωγή σύνθετων υλικών	69
5.2.5 Πολυμερή	69
5.3 Άλλες εφαρμογές	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	71
6.1 Γενικά	71
6.2 Παρασκευή διαλύματος δωδεκακυλαμμωνίου	72
6.3 Παρασκευή δειγμάτων μοντμοριλλονιτών με ιόντα δωδεκακυλαμμωνίου	72
6.3.1 Αποχωρισμός αργιλικού κλάσματος	72
6.3.2 Κορεσμός σμεκτίτη με δωδεκακυλαμμώνιο	72
6.3.2.1 Παρασκευή προσανατολισμένων δειγμάτων για τον προσδιορισμό του Φ.Κ.Δ.	73
6.3.2.2 Παρασκευή προσανατολισμένων δειγμάτων για τη μελέτη των κινητικών αντιδράσεων	73
6.3.3 Πλύσιμο δειγμάτων με διάλυμα αιθανόλης ή μεθανόλης	73
6.3.4 Τοποθέτηση δειγμάτων σε γυάλινους δειγματοφορείς	73
6.4 Αρχή μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD)	74
6.4.1 Μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης	74
6.4.2 Περιγραφή συσκευής	74
6.4.3 Εφαρμογή της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ για τον προσδιορισμό φορτίου των στρωμάτων	75

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΜΕΚΤΙΤΙΚΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ	77
7.1 Γενικά	77
7.2 Ακτινοδιαγράμματα προσανατολισμένων δειγμάτων για τον προσδιορισμό του φορτίου των στρωμάτων	77
7.3 Προσδιορισμός φορτίου των στρωμάτων μοντμοριλλονιτών	89

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΙΟΝΤΩΝ ΑΛΚΥΛΑΜΜΩΝΙΟΥ ΣΕ ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΕΣ	94
---	-----------

V

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

8.1 Γενικά	94
8.2 Ακτινοδιαγράμματα προσανατολισμένων δειγμάτων για τη μελέτη των κινητικών αντιδράσεων ανταλλαγής ιόντων δωδεκακυλαμμωνίου	94
8.3 Προσδιορισμός φορτίου των στρωμάτων	105
8.4 Κινητικές αντιδράσεις ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου	106

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	110
9.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων	110
9.1.1 Προσδιορισμός φορτίου των στρωμάτων	

9.1.2 Μελέτη κινητικών αντιδράσεων ανταλλαγή ιόντων αλκυλαμμωνίου σε μοντμοριλλονίτες χαμηλού, μέσου και υψηλού φορτίου

9.2 Συμπεράσματα

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ **114**

Διεθνής βιβλιογραφία 114

Ελληνική βιβλιογραφία 116

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία 116

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

1.1	Δομή της τετραεδρικής στοιβάδας	2
1.2	Μοντέλο τετραεδρικής στοιβάδας και τετραέδρου πυριτίου-οξυγόνου	3
1.3	Δομή οκταεδρικής στοιβάδας	4
1.4	Μοντέλο οκταεδρικής στοιβάδας και οκταέδρου αργιλίου-οξυγόνου	4
1.5	Σχηματική αναπαράσταση της διεύθετης ατόμων στην κυψελίδα ενός ορυκτού 2:1	5
1.6	Σχηματική αναπαράσταση της διεύθετης ατόμων στην κυψελίδα ενός ορυκτού 1:1	5
1.7	Δομή των σμεκτιτών	6
1.8	Δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων νατριούχων σμεκτιτών	17
1.9	Αποδόμηση και επαναδόμηση των σμεκτιτικών κρυστάλλων των στρωμάτων με υψηλό και χαμηλό φορτίο στρωμάτων παρουσία ιόντων Na	22
1.10	Κατανομή φορτίου	23
1.11	Σχηματισμός άμορφου SiO_2 στα όρια των πακέτων και μεταβολή του προσανατολισμού των πακέτων κατά την όξινη ενεργοποίηση σμεκτιτικών αργίλων	24
2.1	Υδροφοβία και υδροφιλία της πυριτικής επιφάνειας	35
3.1	Κύριες ανακλάσεις αργλικών ορυκτών μετά από προσρόφηση αιθυλενογλυκόλης	38
3.2	Ανταλλαγή ιόντων αλκυλαμμωνίου σε αργιλικά ορυκτά τριών στρωμάτων	39
3.3	Μονά και διπλά στρώματα αλκυλαμμωνίου σε σμεκτίτες και υπολογισμός της πυκνότητας φορτίου ξ στην περιοχή μετάβασης σύμφωνα με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας n_c	41
3.4	Μετάβαση από μονό σε διπλό στρώμα ιόντων αλκυλαμμωνίου σε σμεκτίτες με ετερογενή φορτία	41
3.5	Κατανομή φορτίου των μοντοριλλονιτικών συστατικών ενός μπεντονίτη από τη Νέα Ζηλανδία	41
3.6	Ένταση των κύριων ανακλάσεων ενός σμεκτίτη μετά από ανταλλαγή ιόντων αλκυλαμμωνίου και διόγκωση	42
3.7	Ανταλλάξιμα κατίοντα των σμεκτιτικών κρυστάλλων	43
3.8	Διακύμανση του μέσου φορτίου των στρωμάτων σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων	44
3.9	Διαδικασία αποσάθρωσης μαρμαρυγία	44
3.10	Αντδράσεις αργίλου-πρωτεΐνης	45
4.1	Διακύμανση των κύριων ανακλάσεων των μοντοριλλονιτών n-αλκυλαμμωνίου συναρτήσει του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας των ιόντων αλκυλαμμωνίου	46
4.2	Σχηματική αναπαράσταση της διεύθετης των στρωμάτων των ιόντων n-αλκυλαμμωνίου	46
4.3	Κύριες ανακλάσεις d_L των αλκυλαμμωνιούχων μοντοριλλονιτών συναρτήσει του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας των ιόντων αλκυλαμμωνίου και τύπος της κατανομής φορτίου	50
4.4	Διαφορετικοί τύποι κατανομής φορτίου για ενδοκρυσταλλικά ετερογενείς μοντοριλλονίτες σύμφωνα με τις κύριες ανακλάσεις των παραγώγων n-αλκυλαμμωνίου	52
4.5	Διακύμανση των θέσεων των κύριων ανακλάσεων των μοντοριλλονιτών n-αλκυλαμμωνίου συναρτήσει του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας (n_c)	54
4.6	Διακύμανση των κύριων ανακλάσεων των μοντοριλλονιτών n-αλκυλαμμωνίου συναρτήσει του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας (nc) για διαφορετικούς τύπους κατανομής φορτίου	56
4.7	Ετερογενής κατανομή φορτίου	56
4.8	Μικροδομή των μονοστρωμάτων αλκυλαμμωνίου	57

4.9	Μετάβαση διπλών στρωμάτων σε ψευδοτριμοριακά στρώματα με αύξηση του μήκους της αλυσίδας	59
5.1	Σχηματική αναπαράσταση της επί τόπου εξυγίανσης του μετώπου ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα με τη δημιουργία ζώνης προσρόφησης ρυπαντών	63
5.2	Μηχανισμός απομάκρυνσης σταγονιδίων ελαίου από νερό μέσω ενεργοποιημένου άνθρακα και οργανόφιλου μπεντονίτη και σχετικά προβλήματα	65
5.3	Διαδικασία συσσωμάτωσης οργανόφιλης αργίλου σε πολυμερές υλικό	70
5.4	Πιθανοί σχηματισμοί δομών μεταξύ πολυμερών και πυριτικών στρωμάτων	70
6.1	Ανάκλαση ακτίνων-Χ σύμφωνα με την εξίσωση Bragg	74
7.1	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "SWy-1"	77
7.2	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "SWy-2"	78
7.3	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "STX-1"	78
7.4	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "SAz-1"	79
7.5	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Κίμωλος White"	79
7.6	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Κίμωλος Yellow"	80
7.7	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Κίμωλος Grey"	80
7.8	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Italian"	81
7.9	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Milos 3"	81
7.10	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Milos 5"	82
7.11	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Milos 10"	82
7.12	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Milos 14"	83
7.13	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Milos 17"	83
7.14	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Άσπρο χωριό"	84
7.15	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Milos 12"	84
7.16	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Milos 18"	85
7.17	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Belle Fourche"	85
7.18	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Otay"	86
7.19	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Turkey"	86
7.20	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Milos 9"	87
7.21	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Kinney"	87
7.22	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "B-01241 ΜΑΡΟΚΟ"	88
7.23	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "B-0232311 ΜΑΡΟΚΟ"	88
7.24	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "B-991921 ΜΑΡΟΚΟ"	89
7.25	Μέσο φορτίο στρωμάτων συναρτήσει των κύριων ανακλάσεων $d(001)$ των ανταλλάξιμων ιόντων δωδεκακυλαμμωνίου των 2:1 αργιλικών ορυκτών	91
7.26	Συσχέτιση μεθόδων προσδιορισμού του φορτίου των στρωμάτων	93
8.1	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Kinney" με χρόνο αντίδρασης 0.5h	94
8.2	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Kinney" με χρόνο αντίδρασης 1h	95
8.3	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Kinney" με χρόνο αντίδρασης 3h	95
8.4	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Kinney" με χρόνο αντίδρασης 6h	96

8.5	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Kinney" με χρόνο αντίδρασης 12h	96
8.6	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Kinney" με χρόνο αντίδρασης 24h	97
8.7	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "SAz-1" με χρόνο αντίδρασης 0.5h	97
8.8	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "SAz-1" με χρόνο αντίδρασης 1h	98
8.9	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "SAz-1" με χρόνο αντίδρασης 3h	98
8.10	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "SAz-1" με χρόνο αντίδρασης 6h	99
8.11	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "SAz-1" με χρόνο αντίδρασης 12h	99
8.12	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "SAz-1" με χρόνο αντίδρασης 24h	100
8.13	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "SWy-1" με χρόνο αντίδρασης 0.5h	100
8.14	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "SWy-1" με χρόνο αντίδρασης 1h	101
8.15	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "SWy-1" με χρόνο αντίδρασης 3h	101
8.16	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "SWy-1" με χρόνο αντίδρασης 12h	102
8.17	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "SWy-1" με χρόνο αντίδρασης 24h	102
8.18	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Κίμωλος Grey" με χρόνο αντίδρασης 0.5h	103
8.19	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Κίμωλος Grey" με χρόνο αντίδρασης 3h	103
8.20	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Κίμωλος Grey" με χρόνο αντίδρασης 6h	104
8.21	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Κίμωλος Grey" με χρόνο αντίδρασης 12h	104
8.22	Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη "Κίμωλος Grey" με χρόνο αντίδρασης 24h	105
8.23	Σχέση κύριων ανακλάσεων $d(001)$ με το χρόνο αντίδρασης t του μοντμοριλλονίτη "Kinney"	107
8.24	Σχέση κύριων ανακλάσεων $d(001)$ με το χρόνο αντίδρασης t του μοντμοριλλονίτη "SAz-1"	107
8.25	Σχέση κύριων ανακλάσεων $d(001)$ με το χρόνο αντίδρασης t του μοντμοριλλονίτη "SWy-1"	107
8.26	Σχέση κύριων ανακλάσεων $d(001)$ με το χρόνο αντίδρασης t του μοντμοριλλονίτη "KIMΩΛΟΣ Grey"	108
8.27	Κινητική αντίδραση ανταλλαγής ιόντων αλκυαμμωνίου μοντμοριλλονίτη "Kinney"	108
8.28	Κινητική αντίδραση ανταλλαγής ιόντων αλκυαμμωνίου μοντμοριλλονίτη "SAz-1"	109
8.29	Κινητική αντίδραση ανταλλαγής ιόντων αλκυαμμωνίου μοντμοριλλονίτη "Swy-1"	109
8.30	Κινητική αντίδραση ανταλλαγής ιόντων αλκυαμμωνίου μοντμοριλλονίτη "KIMΩΛΟΣ Grey"	109
9.1	Συχνότητα (επί τοις %) κατανομής φορτίου των στρωμάτων μοντμοριλλονιτών	111

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

1.1	Χημική σύνθεση των πιο γνωστών σμεκτιτικών αργιλικών ορυκτών	7
3.1	Σχέση μεταξύ του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας n_c και της πυκνότητας ενδοστρωματικών κατιόντων ξ	40
4.1	Γραμμικές εμπειρικές εξισώσεις της σχέσης των κύριων ανακλάσεων $d(001)$ n -αλκυλαμμωνίου και του μέσου φορτίου κρυσταλλικής δομής	60
6.1	Κατάλογος δειγμάτων μοντοριλλονιτών που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο αλκυλαμμωνίου	71
7.1	Αποτελέσματα μετρήσεων κύριων ανακλάσεων και προσδιορισμού του μέσου φορτίου κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων μοντοριλλονιτών	90
7.2	Σύγκριση μέσου φορτίου κρυσταλλικής δομής μεθόδου αλκυλαμμωνίου με τις πρότυπες τιμές Φ.Κ.Δ. των δειγμάτων μοντοριλλονίτη	92
8.1	Αποτελέσματα μετρήσεων κύριων ανακλάσεων και προσδιορισμού του φορτίου κρυσταλλικής δομής των κινητικών αντιδράσεων των δειγμάτων 4 μοντοριλλονιτών	106

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

6.1	Περιθλασίμετρο ακτίνων- X , τύπου D500 της Siemens, του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας	76
-----	---	----

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της εκπόνησης της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι η διερεύνηση της σχέσης μεταξύ του μεγέθους και της ετερογένειας του φορτίου των σμεκτιτικών στρωμάτων των οργανόφιλων μπεντονιτών που παρασκευάζονται με αμίνες μέσω της μεθόδου αλκυλαμμωνίου.

Πιο συγκεκριμένα, στην εργασία αυτή μελετήθηκε ο βαθμός οργανοφιλίας σε σχέση με την ετερογένεια και το μέγεθος του φορτίου των στρωμάτων των μοντμοριλλονιτών. Γι' αυτό το λόγο με την εφαρμογή της μεθόδου αλκυλαμμωνίου για $n_c=12$ (n_c είναι το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των ιόντων αλκυλαμμωνίου), πραγματοποιήθηκε αρχικά ο προσδιορισμός του μέσου φορτίου των στρωμάτων των 24 μοντμοριλλονιτών μέσω της μέτρησης των κύριων ανακλάσεων από τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων-X. Οι τιμές του μέσου φορτίου που προσδιορίστηκαν μέσω εμπειρικών γραμμικών μοντέλων της μεθόδου αλκυλαμμωνίου συγκρίθηκαν με τις γνωστές τιμές φορτίου των εν λόγω μοντμοριλλονιτών για τη διεξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την ευαισθησία της εφαρμοζόμενης μεθόδου.

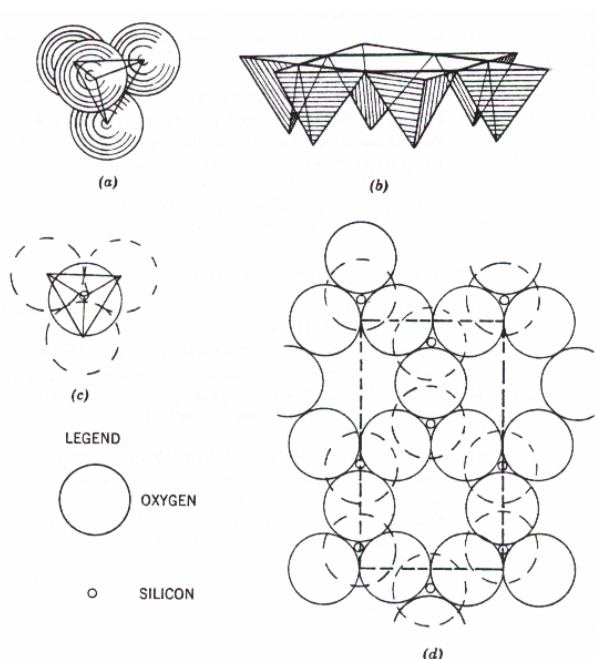
Επιπλέον από τους μοντμοριλλονίτες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία, επιλέχθηκαν τέσσερις βάσει του μεγέθους του φορτίου τους, με τρόπο ώστε να καλύπτεται όσο το δυνατό όλο το εύρος του φορτίου που εμφανίζουν οι μοντμοριλλονίτες, για να εξεταστούν οι κινητικές αντιδράσεις ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου για τους χρόνους αντίδρασης των 30min, 1h, 3h, 6h, 12h και 24h. Μέσω των κινητικών αντιδράσεων των μοντμοριλλονιτών αυτών, μελετήθηκε ο χρόνος αντίδρασης που απαιτείται για την επίτευξη της οργανοφιλίας μοντμοριλλονιτών χαμηλού, μέσου και υψηλού φορτίου στρωμάτων, έτσι ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση του μεγέθους του φορτίου στην ταχύτητα αντίδρασης ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.

ΣΜΕΚΤΙΤΙΚΕΣ ΑΡΓΙΛΟΙ

1.1 Δομή αργιλικών ορυκτών

Τα αργιικά ορυκτά ανήκουν στην ομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Τα κύρια δομικά συστατικά των αργιλικών ορυκτών είναι τετραεδρικές στοιβάδες πυριτίου-οξυγόνου και οκταεδρικές στοιβάδες αργιλίου ή μαγνησίου με οξυγόνο ή/και υδροξύλιο. Οι στοιβάδες τετραέδρων και οκταέδρων τοποθετούνται με διαφορετικούς τρόπους στα διάφορα αργιικά ορυκτά.



Σχήμα 1.1: Δομή της τετραεδρικής στοιβάδας. (α) Τετραεδρική διευθέτηση Si και O. (β). Προοπτικό σχήμα της τετραεδρικής στοιβάδας (c). Προβολή τετραέδρου στο επίπεδο. (d) Κάτοψη της τετραεδρικής στοιβάδας (διακεκομμένη γραμμή: περιοχή μονάδας κυψελίδας). Οι μεγάλοι και οι μικροί κύκλοι αναπαριστούν τα άτομα οξυγόνου και πυριτίου αντίστοιχα [Van Olphen, 1977].

Στις στοιβάδες πυριτίου-οξυγόνου, τα άτομα πυριτίου συνδέονται με τέσσερα άτομα οξυγόνου, τα οποία τοποθετούνται στις τέσσερις γωνίες ενός κανονικού τετραέδρου με το άτομο πυριτίου στο κέντρο (Σχήμα 1.1α). Τα τρία από τα τέσσερα οξυγόνα κάθε τετραέδρου της στοιβάδας μοιράζονται τρία γειτονικά τετράεδρα. Το τέταρτο οξυγόνο κάθε τετραέδρου είναι το κάτω άκρο του όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1β. Προβολές αυτής της διευθέτησης φαίνονται στα Σχήματα 1.1c και 1.1d, τα οποία περιγράφουν την εξαγωνική συμμετρία μιας τέτοιας στοιβάδας, στην οποία εμφανίζονται δακτύλιοι έξι ατόμων οξυγόνου. Οι οπές σε αυτούς τους δακτυλίους φαίνονται στο τρισδιάστατο μοντέλο του Σχήματος 1.2 και στο Σχήμα 1.1d.



Σχήμα 1.2: Μοντέλο τετραεδρικής στοιβάδας και τετραέδρου πυριτίου-οξυγόνου [Van Olphen, 1977].

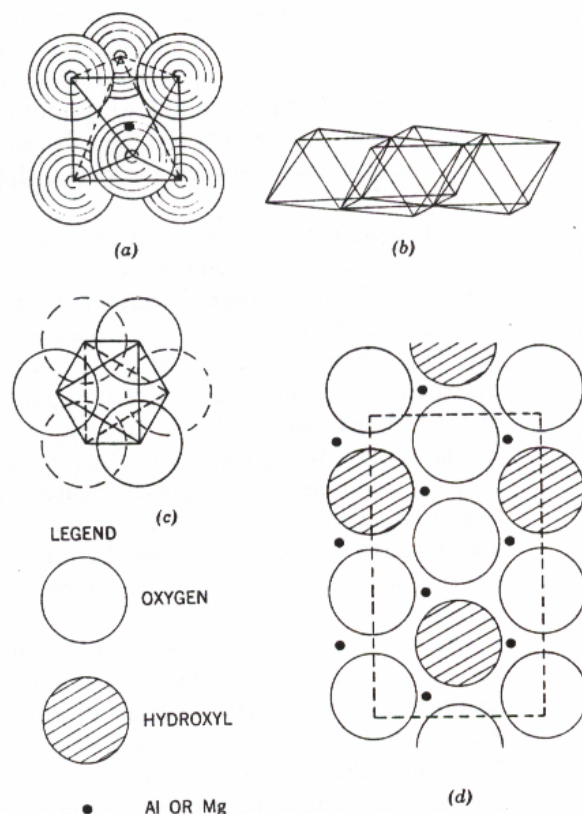
Στις οκταεδρικές στοιβάδες, άτομα αργιλίου ή μαγνησίου συνδέονται με έξι άτομα οξυγόνου ή ομάδες υδροξυλίων, που βρίσκονται γύρω από αυτά, με τα κέντρα τους στις έξι κορυφές ενός κανονικού οκτάεδρου (Σχήμα 1.3α). Το γεγονός ότι τα άτομα οξυγόνου μοιράζονται μεταξύ γειτονικών οκταέδρων έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας οκταεδρικής στοιβάδας με τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 1.3b. Τα άτομα οξυγόνου και οι ομάδες υδροξυλίων απλώνονται σε δύο παράλληλα επίπεδα μεταξύ των οποίων βρίσκονται άτομα αργιλίου ή μαγνησίου. Η προβολή της στοιβάδας στο επίπεδο (Σχήμα 1.3d) δείχνει ότι τα άτομα οξυγόνου και οι ομάδες υδροξυλίων σχηματίζουν ένα κλειστό εξάγωνο. Αυτή η στοιβάδα ονομάζεται οκταεδρική στοιβάδα ή στοιβάδας αλουμίνας (alumina) ή μαγνησίας (magnesia) ή ακόμη στοιβάδα γκιψίτη ή βρουσίτη. Το τρισδιάστατο μοντέλο της οκταεδρικής στοιβάδας παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.4.

Η ανάλογη συμμετρία και οι παρόμοιες διαστάσεις στις τετραεδρικές και οκταεδρικές στοιβάδες επιτρέπουν τη συμμετοχή των ατόμων οξυγόνου και στις δύο. Το τέταρτο άτομο οξυγόνου που προεξέχει της τετραεδρικής στοιβάδας συμμετέχει και στην οκταεδρική στοιβάδα. Η οκταεδρική στοιβάδα μπορεί να εναλλάσσεται με μία πυριτική στοιβάδα, όπως στην περίπτωση των ορυκτών 1:1 (καολινίτης, σερπεντίνης), ή να βρίσκεται ανάμεσα σε δύο πυριτικές (τετραεδρικές) στοιβάδες, όπως στα ορυκτά 2:1, (σμεκτίτης, βερμικουλίτης). Ο συνδυασμός μιας οκταεδρικής στοιβάδας και μιας ή δύο τετραεδρικών στοιβάδων σχηματίζει ένα αργιλικό στρώμα. Τα περισσότερα αργιλικά ορυκτά αποτελούνται από τέτοια στρώματα που τοποθετούνται παράλληλα το ένα στο άλλο.

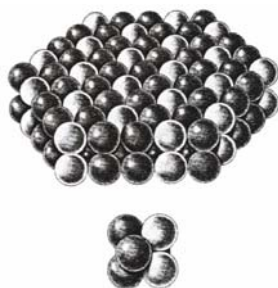
Μέσα σε κάθε στρώμα μία συγκεκριμένη μονάδα επαναλαμβάνεται σε μία παράλληλη κατεύθυνση σχηματίζοντας κυψελίδα. Η ολική συναρμολόγηση ενός στρώματος μαζί με την ενδοστρωματική περιοχή αναφέρεται ως δομική μονάδα. Μία σχηματική παρουσίαση της διεύθετης των ατόμων σε μία κυψελίδα φαίνεται στα Σχήματα 1.5 και 1.6 για αργίλους 2:1 και 1:1 στοιβάδων αντίστοιχα.

Η δομή 2:1 του Σχήματος 1.5 αναπαριστά τη δομή του πυροφυλλίτη. Όταν σε ένα 2:1 φυλλοπυριτικό ορυκτό δύο από τις τρεις δυνατές οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από άτομα Al^{+3} , η δομή ονομάζεται διοκταεδρική. Αν όμως τρεις οκταεδρικές θέσεις

καταλαμβάνονται από τρία άτομα Mg^{+2} , η δομή ονομάζεται τριοκταεδρική και αντιστοιχεί στη δομή που παρουσιάζει ο τάλκης.



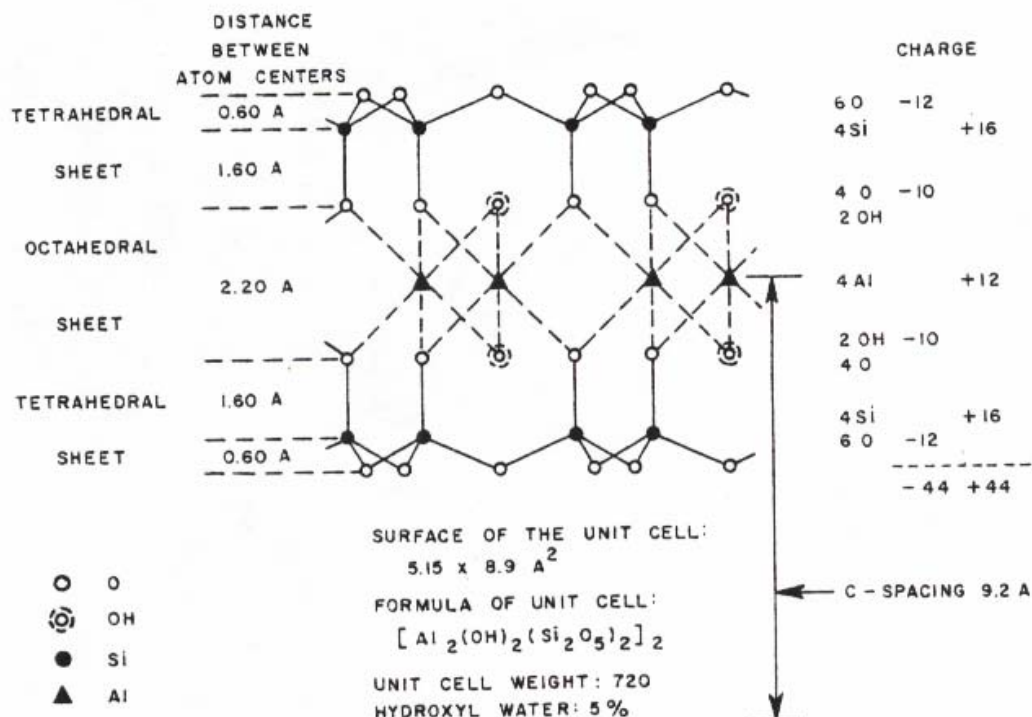
Σχήμα 1.3: Δομή οκταεδρικής στοιβάδας. (α) Οκταεδρική στοιβάδα Al ή Mg με O ή OH. (β) Προοπτικό σχήμα της οκταεδρικής σύνδεσης. (γ) Προβολή οκταέδρου στο επίπεδο. (δ) Κάτοψη της οκταεδρικής στοιβάδας (διακεκομμένη γραμμή: περιοχή κυψελίδας). Οι μεγάλοι κύκλοι αναπαριστούν το οξυγόνο, οι σκιασμένοι κύκλοι το υδροξύλιο, οι μικροί μαύροι κύκλοι το αργίλιο ή το μαγνήσιο [Van Olphen, 1977].



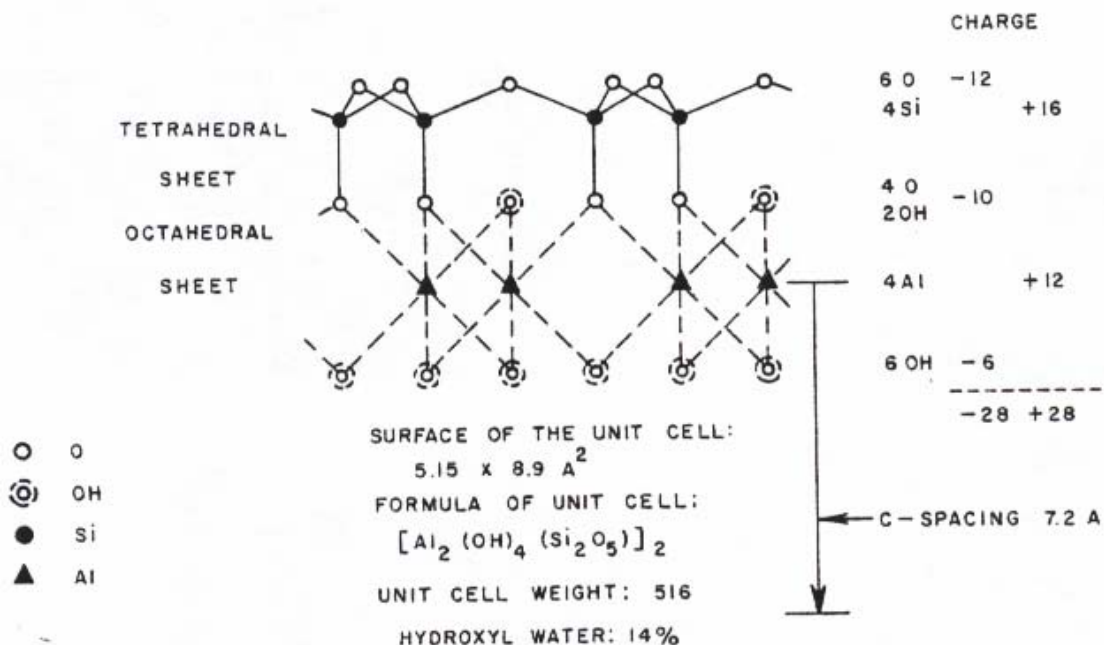
Σχήμα 1.4: Μοντέλο οκταεδρικής στοιβάδας και οκταέδρου αργιλίου-οξυγόνου (Σε αυτό το σχήμα, οι ομάδες υδροξυλίου παρουσιάζονται με την ανοιχτή σκίαση) [Van Olphen, 1977].

Τα ορυκτά πυροφυλλίτης και τάλκης αποτελούνται από πακέτα των στρωμάτων που περιγράφηκαν παραπάνω. Η δύναμη συνοχής μεταξύ των στρωμάτων είναι αρχικά ηλεκτροστατική, η οποία αυξάνεται από την έλξη Van der Waals. Ο σχετικά εύκολος παράλληλος διαχωρισμός των στρωμάτων εξηγεί το λόγο για τον οποίο αυτά τα ορυκτά σχηματίζουν φυλλάρια. Όταν τα φυλλάρια αυτά έχουν αρκετά μεγάλο πάχος και μέγεθος, η μηχανική τους ανθεκτικότητα απέναντι στις δυνάμεις θραύσης στις οποίες υποβάλλονται στη φύση είναι ικανοποιητική. Δε διαχωρίζονται σε μέγεθος, το οποίο είναι χαρακτηριστικό για

τα αργιλικά ορυκτά. Επομένως, δεν ταξινομούνται ως κύρια αργιλικά ορυκτά συγγενή των μαρμαρυγιών.



Σχήμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση της διευθέτησης ατόμων στην κυψελίδα ενός ορυκτού 2:1 [Van Olphen, 1977].



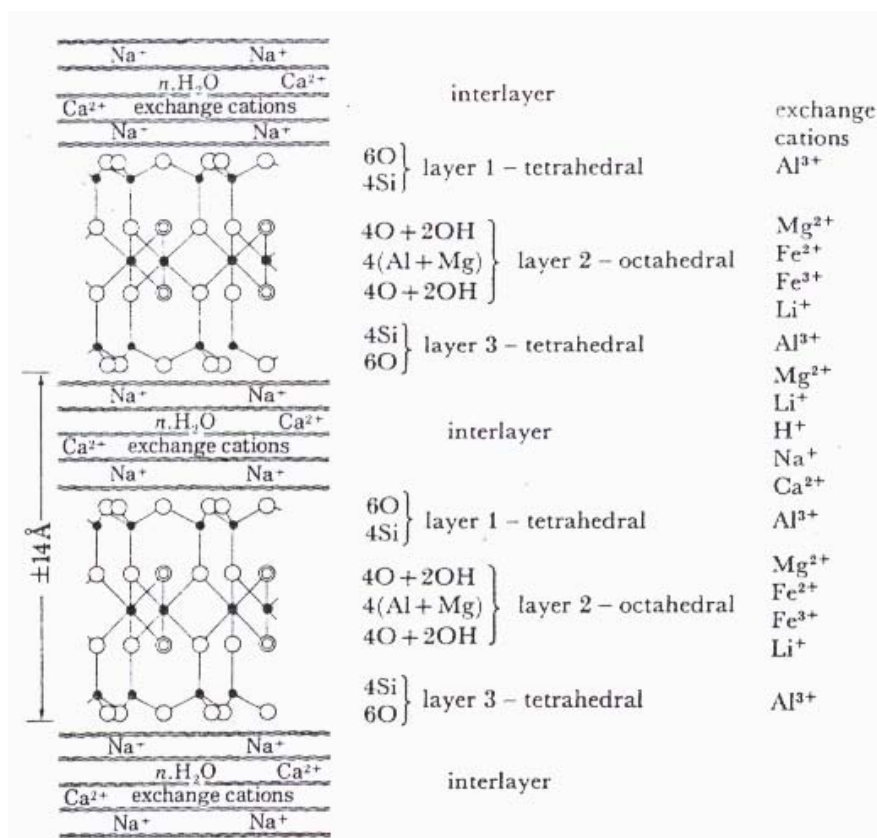
Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση της διευθέτησης ατόμων στην κυψελίδα ενός ορυκτού 1:1 [Van Olphen, 1977].

Η δομή τέτοιων ορυκτών και κάποιων άλλων συγγενικών των μαρμαρυγιών ορυκτών αποτελούν πρότυπα των δομών των 2:1 αργιλικών ορυκτών των ομάδων μοντοριλλονίτη και ιλλίτη. Προέρχονται από τις πρότυπες δομές με τη διαφορά ότι παρουσιάζουν περισσότερες ή λιγότερες τυχαίες αντικαταστάσεις ατόμων στην κρυσταλλική δομή.

Τα αργιλικά ορυκτά της ομάδας του καολινίτη παρουσιάζουν δομές 1:1, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6. Στην καολινιτική δομή, το εύρος των αντικαταστάσεων των ατόμων είναι σχετικά μικρό [Van Olphen, 1977].

1.2 Δομή σμεκτιτών

Οι σμεκτίτες είναι ομάδα αργιλικών ορυκτών με κυριότερους αντιπροσώπους το μοντμοριλλονίτη, το βειδελλίτη, το νοντρονίτη, το σαπωνίτη και τον εκτορίτη. Αποτελούνται από μεμονωμένους κρυσταλλίτες, η πλειοψηφία των οποίων έχουν μέγεθος $< 2\mu\text{m}$ στη μεγαλύτερή τους διάσταση. Αυτοί οι σμεκτιτικοί κρυσταλλίτες είναι φυλλοπυριτικά ορυκτά που αποτελούνται από μία οκταεδρική και δύο τετραεδρικές στοιβάδες (2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά). Σχηματικό διάγραμμα της δομής των σμεκτιτών, όπου οι δομικές μονάδες συγκρατούνται μεταξύ τους με μόρια νερού και κατίοντα ικανά να εξισορροπήσουν το αρνητικό φορτίο που προκύπτει από τις αντικαταστάσεις του αργιλίου και του πυριτίου από άλλα ιόντα θετικά φορτισμένα, δίνεται στο Σχήμα 1.7 [Odom, 1984].



Σχήμα 1. 7: Δομή των σμεκτιτών. Από τη χημική σύσταση φαίνεται ότι πρόκειται για μοντμοριλλονίτη. Στη δεξιά στήλη παρατίθενται διάφορα ιόντα που μπορεί να εμφανίζονται στις σμεκτιτικές αργίλους [Odom, 1984].

Η δομή των ορυκτών της αργιλικής ομάδας των σμεκτιτών προέρχεται από την πρότυπη δομή πυροφυλλίτη και τάλκη μέσω αντικατάστασης συγκεκριμένων ατόμων από άλλα άτομα.

Στην τετραεδρική στοιβάδα, το τετρασθενές Si αντικαθίσταται μερικώς από τρισθενές Al. Στην οκταεδρική στοιβάδα, μπορεί να λάβει χώρα αντικατάσταση του Al^{+3} από Mg^{+2} χωρίς πλήρη κάλυψη της τρίτης ελεύθερης οκταεδρικής θέσης. Όλα τα οκταεδρικά στοιχεία μπορούν ακόμη να αντικατασταθούν από Fe, Cr, Zn, Li και άλλα άτομα. Σε αρκετά ορυκτά ένα άτομο μικρότερου θετικού σθένους αντικαθιστά ένα άλλο με μεγαλύτερο σθένος, με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται έλλειμμα θετικού φορτίου ή πλεόνασμα αρνητικού φορτίου. Αυτό το πλεόνασμα του αρνητικού φορτίου των στρωμάτων αντισταθμίζεται από την προσρόφηση κατιόντων στην αργιλική επιφάνεια, τα οποία είναι πολύ μεγάλα για να ενσωματωθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα [Van Olphen, 1977].

Οι σμεκτίτες διακρίνονται ανάλογα με το βαθμό πλήρωσης της οκταεδρικής στοιβάδας, σε διοκταεδρικούς και τριοκταεδρικούς. Στον Πίνακα 1.1 παρατίθενται οι κυριότεροι από αυτούς.

Πίνακας 1.1: Χημική σύνθεση των πιο γνωστών σμεκτιτικών αργιλικών ορυκτών [Brindley & Brown, 1980].

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1	
Διοκταεδρικοί σμεκτίτες	Δομικοί τύποι
Μοντμοριλλονίτης	$\text{M}_Y^+ \text{nH}_2\text{O} (\text{Al}_{2-Y}\text{Mg}_Y) \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Βεϊδελλίτης	$\text{M}_X^+ \text{nH}_2\text{O} \text{Al}_2(\text{Si}_{4-X}\text{Al}_X)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Νοντρονίτης	$\text{M}_X^+ \text{nH}_2\text{O} \text{Fe}_2^{+3}(\text{Si}_{4-X}\text{Al}_X)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Τριοκταεδρικοί σμεκτίτες	Δομικοί τύποι
Σαπωνίτης	$(\text{M}^{+}_{X-Y} \text{nH}_2\text{O}) (\text{Mg}_{3-Y} (\text{AlFe})_Y) \text{Si}_{4-X}\text{Al}_X\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Εκτορίτης	$(\text{M}_Y^+ \text{nH}_2\text{O}) (\text{Mg}_{3-Y}\text{Li}_Y\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Η δομή των διοκταεδρικών σμεκτιτών είναι ανάλογη με αυτή του πυροφυλλίτη, με μόνη διαφορά ότι το οκταεδρικό Al^{+3} μπορεί να αντικατασταθεί από ορισμένα κατιόντα όπως Mg^{+2} , Fe^{+2} και Fe^{+3} , ενώ το τετραεδρικό Si^{+4} από Al^{+3} . Για τους πυροφυλλίτες οι αποστάσεις μεταξύ δύο στρώσεων d_{001} είναι 9.13\AA , ενώ για τους σμεκτίτες η βασική απόσταση, αν και κυμαίνεται σε ένα ευρύ πεδίο τιμών, είναι συνήθως 9.6\AA [Odom, 1984].

Από την άλλη πλευρά, η δομή των τριοκταεδρικών σμεκτιτών είναι ανάλογη με αυτή του τάλκη, με τη διαφορά ότι το κατιόν του μαγνησίου (Mg^{+2}) μπορεί να αντικατασταθεί από τα κατιόντα λιθίου (Li^{+}) και σιδήρου (Fe^{+2}) [Güven, 1988]. Επίσης το πυρίτιο (Si^{+4}) μπορεί να αντικατασταθεί από αργίλιο (Al^{+3}). Οι αντικαταστάσεις αυτές έχουν ως αποτέλεσμα το φορτίο των στρωμάτων να κυμαίνεται από 0.2 έως 0.6 eq/(Si_4O_{10}).

Στον μοντμοριλλονίτη οι τετραεδρικές στοιβάδες αποτελούνται από τετράεδρα $[\text{SiO}_4]^-$ που περιέχουν την οκταεδρική στοιβάδα $[\text{M}(\text{O}_5, \text{OH})]^-$ (όπου M =ενδιάμεσο κατιόν, κυρίως Al, ή και Fe) και συγκρατούνται μεταξύ τους με ενδιάμεσα κατιόντα και μόρια νερού [http://www.ima-na.org].

Ανάλογα με τον αριθμό των μορίων του νερού που βρίσκονται μεταξύ τους, οι κρυσταλλίτες του μοντοριλλονίτη διογκώνονται παράλληλα προς την κατεύθυνση του κρυσταλλογραφικού άξονα c , πράγμα που οδηγεί στην αύξηση της απόστασης μεταξύ δύο στρωμάτων. Αντίθετα, κατά την απομάκρυνση των μορίων του νερού που βρίσκονται μεταξύ των πακέτων, προκαλείται συρρίκνωση παράλληλα προς την κατεύθυνση c .

Το φορτίο των στρωμάτων των σμεκτιτών εξουδετερώνεται από τα ανταλλάξιμα ιόντα στις ενδοστρωματικές θέσεις. Τα κατιόντα αυτά είναι κυρίως Ca^{+2} , Mg^{+2} ή Na^{+} , τα οποία προσροφώνται σε αυτήν την περιοχή με το ένυδρο περίβλημά τους. Ο βαθμός της ενυδάτωσης των κατιόντων συνεισφέρει στην ενδοστρωματική διόγκωση [McEwan & Wilson, 1980].

1.3 Δομή κρυστάλλου και χημική σύσταση

Τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη έχουν δομή πλέγματος παρόμοια με αυτή των μαρμαρυγιών, με τη διαφορά ότι οι δεσμοί μεταξύ των κρυσταλλιτών τους αποδυναμώνονται λόγω των εσωτερικών χημικών αντικαταστάσεων. Οι σμεκτίτες αποτελούνται από στοιβάδες αρνητικά φορτισμένων ατόμων οξυγόνου, μέσα στις οποίες διάφορα θετικά φορτισμένα κατιόντα βρίσκονται σε συγκεκριμένες θέσεις. Σε ένα δισδιάστατο σχηματικό διάγραμμα μιας τέτοιας δομής, τα τέσσερα στρώματα ατόμων οξυγόνου καθορίζουν τις ανώτερες και κατώτερες τετραεδρικές στοιβάδες που περιέχουν τετρασθενή (Si) και τρισθενή κατιόντα (Al^{+3} και σπάνια Fe^{+3}). Οι οκταεδρικές στοιβάδες μπορεί να περιέχουν τρισθενή κατιόντα (Al, Fe), δισθενή κατιόντα (Fe, Mg), δισθενή και τρισθενή κατιόντα μαζί ή δισθενή και μονοσθενή (Li) κατιόντα μαζί. Η παρουσία δύο τετραεδρικών στοιβάδων και μιας οκταεδρικής στοιβάδας είναι η βάση για την κατάταξη των σμεκτιτικών δομών σε φυλλοπυριτικές δομές 2:1. Αυτό το δομικό χαρακτηριστικό διαφοροποιεί το σμεκτίτη από τον καολίνη, που περιέχει μία τετραεδρική και μία οκταεδρική στοιβάδα και από το χλωρίτη, που περιέχει δύο τετραεδρικές και δύο οκταεδρικές στοιβάδες. Η δομή του ιλλίτη είναι παρόμοια με τη σμεκτιτική αργιλική δομή με τη διαφορά ότι στον ιλλίτη οι παρακείμενες τετραεδρικές στοιβάδες συνδέονται μέσω ιόντων καλίου που δεν είναι ανταλλάξιμα.

Οι σμεκτιτικές δομικές μονάδες 2:1 είναι χωρισμένες από τα χαλαρά συγκρατημένα ένυδρα κατιόντα. Η επιφάνεια των ενδοστρωματικών θέσεων και η ενυδάτωση των κατιόντων μεταξύ των σμεκτιτικών δομικών μονάδων είναι μια μοναδική ιδιότητα των σμεκτιτικών αργίλων.

Οι σμεκτιτικές άργιλοι έχουν πρόσθετες δομικές και χημικές διαφορές, που δημιουργούνται από αντικαταστάσεις του πυριτίου από αργίλιο στις τετραεδρικές θέσεις.

Στο διοκταεδρικό μοντμοριλλονίτη το δομικό φορτίο προέρχεται από την αντικατάσταση του Al^{+3} από Mg^{+2} στην οκταεδρική στοιβάδα, ενώ στο διοκταεδρικό βεϊδελλίτη και στον τριοκταεδρικό σαπωνίτη, το φορτίο προέρχεται από την αντικατάσταση του Si^{+4} από Al^{+3} στην τετραεδρική στοιβάδα. Στον εκτορίτη, που είναι επίσης τριοκταεδρικός, το φορτίο προέρχεται από την αντικατάσταση του Mg^{+2} από Li^{+} στην οκταεδρική στοιβάδα. Τέλος στον πλούσιο σε σίδηρο νοντρονίτη, όπως και στο βεϊδελλίτη, το φορτίο των στρωμάτων προέρχεται από την αντικατάσταση του Si^{+4} από Al^{+3} και/ή Fe^{+3} στην τετραεδρική στοιβάδα.

Το αρνητικό φορτίο των στρωμάτων είναι χαρακτηριστικό για όλους τους σμεκτίτες και μπορεί να κυμανθεί από 0,2 έως 0,60 eq/ Si_4O_{10} [Odom, 1984].

1.4 Ιδιότητες σμεκτιτικών αργίλων

Πολλές βιομηχανικές και χημικές εφαρμογές των σμεκτιτικών αργίλων, εξαρτώνται από μια ή και περισσότερες από τις ιδιότητες αυτής της ομάδας ορυκτών. Οι πολυάριθμες χρήσεις και το μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον για τους σμεκτίτες οφείλονται στις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, πολλές από τις οποίες δεν παρουσιάζονται σε άλλα γνωστά ορυκτά. Οι μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες που επιδεικνύουν οι σμεκτιτικές άργιλοι είναι αποτέλεσμα [Odom, 1984]:

- του εξαιρετικά μικρού κρυσταλλικού μεγέθους
- της ποικιλίας ως προς τη χημική τους σύσταση
- των δομικών χαρακτηριστικών που σχετίζονται με τη χημική τους σύσταση
- της μεγάλης ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων
- της μεγάλης χημικά ενεργής ειδικής επιφάνειας
- της ποικιλίας των τύπων των ανταλλάξιμων ιόντων και του φορτίου επιφανείας
- των αλληλεπιδράσεων με ανόργανα και οργανικά υγρά

1.4.1 Κρυσταλλικό μέγεθος και ειδική επιφάνεια

Σύμφωνα με τους Grim & Güven (1978), το μέγεθος των σμεκτιτικών κρυστάλλων κυμαίνεται μεταξύ 0,2 και 2 μm με μέσο μέγεθος περίπου 0,5 μm . Από άποψη μορφολογίας, οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι συνήθως δεν έχουν συγκεκριμένο σχήμα και σπανιότερα είναι ρομβικοί ή εξαγωνικοί, ελασματοειδείς ή ινώδεις.

Η κρυσταλλική μορφή και τα χαρακτηριστικά των σμεκτιτικών συσσωματωμάτων που σχηματίζονται μπορούν να επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων. Είναι ενδιαφέρον ότι οι σμεκτιτικοί κρύσταλλοι ακόμα και όταν διασκορπίζονται στο νερό τείνουν να σχηματίσουν συσσωματώματα παρά μονοκρυστάλλους.

Στο πεδίο των βιομηχανικών εφαρμογών των σμεκτιτών, εξαιτίας της συσσωμάτωσης, το πραγματικό μέγεθος και η ειδική επιφάνεια των σμεκτιτικών κρυστάλλων είναι συχνά αρκετά μικρότερα από το πραγματικό μέγεθος και την ειδική επιφάνεια των μεμονωμένων κρυστάλλων. Αυτό συμβαίνει επειδή κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, οι κρύσταλλοι αλληλοσυνδέονται, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να διαχωριστούν εκτός αν η δύναμη συνάφειας δεν είναι ισχυρή. Οι διαφορές στο πραγματικό μέγεθος των σμεκτιτικών κρυστάλλων είναι πολύ σημαντικές στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους, όπως η ιοντοεναλλαγή, το ιζώδες και η απώλεια κατά τη διήθηση.

Οι φυσικοί σμεκτίτες, που περιέχουν νάτριο ως κύριο ανταλλάξιμο ιόν, έχουν το μικρότερο πραγματικό μέγεθος κρυστάλλου και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια στα συστήματα αργίλου-νερού. Η μέγιστη εσωτερική επιφάνεια ενός κρυστάλλου μοντμοριλλονίτη είναι $750\text{m}^2/\text{g}$, ενώ των κρυστάλλων παλιγορσκήτη και καολινίτη είναι $200\text{-}400\text{ m}^2/\text{g}$ και $50\text{-}60\text{m}^2/\text{g}$ αντίστοιχα. Επειδή το φυσικό κρυσταλλικό μέγεθος τείνει να είναι μικρό, η πίεση διόγκωσης τείνει να αποχωρίσει τους αλληλοσυνδεδεμένους κρυστάλλους [Odom, 1984].

1.4.2 Ανταλλάξιμα ιόντα και ιοντοεναλλαγή

Παρουσία νερού, τα κατιόντα που έχουν εισέλθει στις αργιλικές επιφάνειες μπορούν εύκολα να ανταλλαγούν από άλλα κατιόντα που είναι διαθέσιμα σε ένα διάλυμα. Γι' αυτό το λόγο τα κατιόντα αυτά ονομάζονται ανταλλάξιμα. Η ολική ποσότητα αυτών των κατιόντων προσδιορίζεται αναλυτικά και ονομάζεται ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) ή ικανότητα βασικής ανταλλαγής (BEC) της αργίλου και εκφράζεται σε χιλιοστο-ισοδύναμα/100g (milliequivalents/100g) ξηρής αργίλου [Van Olphen, 1977].

Από τη στιγμή που τα ανταλλάξιμα κατιόντα αντισταθμίζουν το ελλειμματικό φορτίο στο εσωτερικό των κρυστάλλων μέσω της διαδικασίας της αντικατάστασης, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων αποτελεί μέτρο του βαθμού στον οποίο λαμβάνει χώρα αυτή. Αν η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και η χημική σύσταση της αργίλου είναι γνωστές μέσω των χημικών αναλύσεων, είναι δυνατός ο προσδιορισμός των ιόντων που ανταλλάσσονται στην τετραεδρική και οκταεδρική στοιβάδα με την προϋπόθεση ότι ισχύουν οι ακόλουθες υποθέσεις [Van Olphen, 1977]:

- Υπάρχουν 20 άτομα οξυγόνου και 4 ομάδες υδροξυλίωντων (μερικές φορές αντικαθίστανται από άτομα φθορίου) ανά κυψελίδα.
- Όλα τα άτομα πυριτίου τοποθετούνται στην τετραεδρική στοιβάδα
- Όλες οι τετραεδρικές θέσεις που απομένουν καταλαμβάνονται πρώτα από αργίλιο. Οποιοδήποτε επιπρόσθετο άτομο αργιλίου τοποθετείται στην οκταεδρική στοιβάδα,

μαζί με Fe και Mg, εκτός από τα Na, K και Ca, τα οποία βρίσκονται στη θέση ανταλλαγής.

Για τον προσδιορισμό των ανταλλάξιμων ιόντων θα πρέπει επίσης πριν τις χημικές αναλύσεις να έχουν απομακρυνθεί οι προσμίξεις των ορυκτών. Συγκεκριμένα η ποσότητα χαλαζία που βρίσκεται στις αργίλους σε πολύ λεπτόκοκκα κλάσματα και δεν μπορεί να διαχωριστεί απ' αυτές μέσω φυγοκέντρισης, θα πρέπει να εκτιμάται με περιθλασιμετρία ακτίνων-X, έτσι ώστε να διορθώνονται ανάλογα οι χημικές αναλύσεις.

Στα πακέτα των στρωμάτων που σχηματίζουν ένα κρυσταλλίτη σμεκτίτη, τα ανταλλάξιμα κατιόντα τοποθετούνται σε κάθε εξωτερική πλευρά κάθε τετραεδρικής στοιβάδας του κρυσταλλίτη, με αποτέλεσμα να βρίσκονται όχι μόνο στις εξωτερικές επιφάνειες του κρυσταλλίτη, αλλά και μεταξύ των στρωμάτων. Η παρουσία τους προκαλεί μία μικρή αύξηση της κύριας ανάκλασης σε σχέση με αυτή του πυροφυλλίτη, από τα 9.13 \AA τουλάχιστον στα 9.6 \AA , σε άνυδρη μορφή, ή λίγο περισσότερο όταν τα ανταλλάξιμα κατιόντα είναι μεγαλύτερα. Επειδή η διαφορά μεταξύ των κύριων ανακλάσεων του πυροφυλλίτη και του μοντμοριλλονίτη είναι πολύ μικρότερη από τη διάμετρο των ανταλλάξιμων κατιόντων, προφανώς αυτά καταλαμβάνουν θέσεις στις οπές των τετραεδρικών στοιβάδων [Van Olphen, 1977].

Η παρουσία ανταλλάξιμων κατιόντων, που προσροφώνται αρχικά στις ενδοστρωματικές επιφάνειες, είναι η πιο σημαντική ιδιότητα των σμεκτιτικών αργίλων. Τα πιο συνηθισμένα ανταλλάξιμα ιόντα είναι το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το νάτριο και το υδρογόνο, ενώ σε μερικούς σμεκτίτες εμφανίζονται και μικρές ποσότητες καλίου και λιθίου. Οι χημικές ιδιότητες του ασβεστίου και του μαγνησίου είναι παρόμοιες, προφανώς επειδή τα ιόντα αυτά έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά ενυδάτωσης. Αν και κατά κανόνα το ασβέστιο και το μαγνήσιο εμφανίζονται μαζί, σε ορισμένες σμεκτιτικές αργίλους μπορεί το ανταλλάξιμο μαγνήσιο να είναι άφθονο, ενώ σε σπάνιες περιπτώσεις το ποσό του ανταλλάξιμου μαγνησίου μπορεί και να ξεπερνά το ποσό του ανταλλάξιμου ασβεστίου [Odom, 1984].

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σχετικά καθαρών σμεκτιτικών αργίλων κυμαίνεται από 70 έως 130 meq /100g [Odom, 1984]. Σε ένα μοντμοριλλονίτη τα κατιόντα, που βρίσκονται μεταξύ των στρώσεων της κρυσταλλικής δομής του, μπορούν να ανταλλάγουν από άλλα ανόργανα και οργανικά κατιόντα και η ιοντοεναλλακτική ικανότητα αυξάνεται ανάλογα με το ηλεκτροστατικό φορτίο των κρυστάλλων. Για παράδειγμα σε έναν τυπικό σμεκτίτη, ο οποίος παρουσιάζει αρνητικό φορτίο στρωμάτων ίσο με $0,30 \text{ eq}/(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$, η ιοντοεναλλακτική ικανότητα είναι 80-85 meq/100g.

Εκτός από τα κατιόντα μεταξύ των στρώσεων, μπορεί να είναι δεσμευμένα κατιόντα και στα πλευρικά όρια των κρυστάλλων, εξαιτίας θραυσμένων δεσμών. Με αυξανόμενο το pH δημιουργούνται, στα πλευρικά όρια ενός κρυστάλλου φυλλοπηριτικού ορυκτού, αρνητικά φορτία, τα οποία είναι ικανά να δεσμεύουν κατιόντα. Η ποσότητα των κατιόντων που δεσμεύονται στις ακμές των κρυστάλλων εξαρτάται έτσι από το pH, ενώ η συνολική ιοντοανταλλακτική ικανότητα είναι ως επί το πλείστον υψηλότερη από ότι η ικανότητα της ανταλλαγής των κατιόντων μεταξύ των στρώσεων [Κωστάκης, 1994].

Η συνολική ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των σμεκτιτικών αργίλων, οφείλεται κατά 80% περίπου στα φορτία που προκύπτουν από τη δομική αντικατάσταση και κατά 20% στα φορτία που προέρχονται από θραυσμένους δεσμούς στα όρια των κρυστάλλων. Εξαιτίας χημικών και φυσικών παραγόντων καθώς και των μεθόδων ανάλυσης, η ποσότητα των ανταλλάξιμων ιόντων, ακόμα και σε σχετικά καθαρούς σμεκτίτες, είναι συνήθως μικρότερη από την ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ίδιου του σμεκτίτη. Στην περίπτωση όπου η ποσότητα ανταλλάξιμων ιόντων υπερβαίνει την ιοντοεναλλακτική ικανότητα του σμεκτίτη, η παρουσία διαλυτών αλάτων πρέπει να δημιουργήσει ερωτηματικά.

Το ανταλλάξιμο νάτριο, εξαιτίας του σθένους του, αντικαθίσταται εύκολα από το ασβέστιο και το μαγνήσιο, με αποτέλεσμα οι σμεκτιτικές άργιλοι να συρρικνώνονται. Σε ορισμένα κοιτάσματα έχει προσδιοριστεί ότι η ποσότητα του ασβεστίου και του μαγνησίου στο σμεκτίτη αυξάνεται καθώς το πάχος του υπερκειμένου μειώνεται. Αν η συγκέντρωση του νατρίου στα υπόγεια νερά είναι ικανοποιητική, τότε αυτό μπορεί εύκολα να αντικαταστήσει το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Στη φύση, σπάνια παρατηρούνται παραδείγματα αντικατάστασης του ασβεστίου και του μαγνησίου από νάτριο. Ένα τέτοιο παράδειγμα συναντάται στις δυτικές Ηνωμένες Πολιτείες, όπου αλκαλικά ύδατα λιμνών έχουν διεισδύσει σε σμεκτιτικές άργιλους.

Ο ρόλος των ανταλλάξιμων ιόντων στην εμπορική εκμετάλλευση των σμεκτιτικών αργίλων είναι καθοριστικός. Για παράδειγμα, οι σμεκτιτικές άργιλοι που έχουν ως κύριο ανταλλάξιμο ιόν το νάτριο, ανεξάρτητα από το είδος τους, εμφανίζουν υψηλή ικανότητα διόγκωσης και ρεολογικές ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει γιατί το νάτριο οδηγεί σε ανάπτυξη πολλών προσανατολισμένων στρωμάτων νερού στις ενδοστρωματικές επιφάνειες. Η ενυδάτωση, που συνδέεται με το νάτριο, μπορεί να προκαλέσει διόγκωση σε σημείο πλήρους διαχωρισμού των μεμονωμένων σμεκτιτικών κρυσταλλιτών και έτσι να οδηγήσει σε υψηλό βαθμό διασποράς και μέγιστη ανάπτυξη κολλοειδών ιδιοτήτων, δηλαδή υψηλό ιξώδες. Αντίθετα, σμεκτίτες με παρόμοιο χημισμό, αλλά με ανταλλάξιμο ασβέστιο και μαγνήσιο ακόμα και σε πλήρη ενυδάτωση εμφανίζουν μικρό βαθμό διόγκωσης.

Τα ανταλλάξιμα ιόντα των σμεκτιτικών αργίλων καθορίζονται συνήθως από τη χημική σύσταση του μητρικού πετρώματος, αν η γένεση τους οφείλεται σε εξαλλοίωση, ή

από τη συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα όταν ο σχηματισμός οφείλεται σε διάλυμα. Η περιεκτικότητα, σε ανταλλάξιμα κατιόντα, των σμεκτιτικών αργίλων που σχηματίστηκαν από εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού, το οποίο αποτέθηκε σε θαλάσσιο περιβάλλον, μπορεί να επηρεαστεί κατά δεύτερο λόγο από τα ιόντα των διαλυμάτων των πόρων [Odom, 1984].

1.4.3 Ενυδάτωση και διόγκωση

Η ενυδάτωση των ενδοστρωματικών επιφανειών των σμεκτιτικών αργίλων, που πραγματοποιείται όταν αυτές υποβάλλονται σε αυξανόμενα επίπεδα σχετικής υγρασίας, λαμβάνει χώρα κατά στάδια. Σε υψηλά επίπεδα υγρασίας, ανάλογα με το ανταλλάξιμο κατιόν, μπορεί να γίνει προσρόφηση μεταξύ ενός και τεσσάρων στρωμάτων μορίων νερού. Τα μόρια νερού (ή τα μόρια οργανικών υγρών) διευθετούνται με έναν ιδιαίτερα συστηματοποιημένο τρόπο, μόνο όταν προσροφώνται μερικά στρώματα ύδατος [Odom, 1984]. Το φαινόμενο αυτό, που ονομάζεται ενδοστρωματική διόγκωση, αποδεικνύεται από την αύξηση της κύριας ανάκλασης των αργιλικών ορυκτών σε ένα εύρος της τάξης των 12.5-20Å, ανάλογα με τον τύπο του ορυκτού και των κατιόντων.

Η ενδοστρωματική διόγκωση οδηγεί το πολύ στο διπλασιασμό του όγκου της ξηρής αργίλου όταν προσροφώνται τέσσερα στρώματα νερού. Σε περιπτώσεις που σε κάποιες μοντμοριλλονιτικές αργίλους παρατηρείται μεγαλύτερη διόγκωση, τότε αυτή οφείλεται σε έναν άλλο μηχανισμό που ονομάζεται «οσμωτική διόγκωση».

Σε αντίθεση με τον μοντμοριλλονίτη, τα πρότυπα ορυκτά πυροφυλλίτης και τάλκης δε διογκώνονται. Για το γεγονός αυτό υπάρχουν δύο εναλλακτικές ερμηνείες.

Σύμφωνα με την πρώτη, τα ενδοστρωματικά κατιόντα στους μοντμοριλλονίτες ενυδατώνονται και η μεγάλη ενέργεια ενυδάτωσης που περικλείεται είναι ικανή να υπερβεί τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των στρωμάτων. Αντίθετα, στα πρότυπα ορυκτά, που δεν έχουν φορτίο και επομένως απουσιάζουν τα ενδοστρωματικά κατιόντα, δεν υπάρχει διαθέσιμη ενέργεια ενυδάτωσης κατιόντων έτσι ώστε να διαχωρίσει τα στρώματα.

Βάσει της δεύτερης ερμηνείας, το νερό που διεισδύει δεν ενυδατώνει τα κατιόντα μεταξύ των στρωμάτων, αλλά προσροφάται στην επιφάνεια των οξυγόνων σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου. Ένας τέτοιος τρόπος σύνδεσης φαίνεται ότι ευνοείται από συγκεκριμένες γεωμετρικές διευθετήσεις των μορίων νερού στα στρώματα που σχηματίζουν αυτά. Έτσι, η έλλειψη της ενδοστρωματικής διόγκωσης στα πρότυπα ορυκτά μπορεί να οφείλεται στο ότι η ενέργεια ενυδάτωσης της επιφάνειας είναι πολύ μικρή για να υπερβεί την έλξη Van der Waals μεταξύ των στρωμάτων, η οποία σε αυτά είναι μεγαλύτερη απ' ότι στους μοντμοριλλονίτες, εξαιτίας του μικρότερου διαστήματος των στρωμάτων του πυροφυλλίτη και του τάλκη.

Το πρόβλημα του μηχανισμού της ενδοστρωματικής διόγκωσης είναι αρκετά πολύπλοκο. Πέρα από τις ελκτικές δυνάμεις Van der Waals και την ενέργεια ενυδάτωσης, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στην εκτίμηση της ισορροπίας των δυνάμεων που καθορίζουν το διαχωρισμό των στρωμάτων, η ηλεκτροστατική ενέργεια μεταξύ των φορτισμένων στρωμάτων και των ενδοστρωματικών κατιόντων τους. Αν και άμεσες αποδείξεις των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα δεν υπάρχουν, στην πράξη σε κάποιες αργίλους και για συγκεκριμένα είδη ανταλλάξιμων κατιόντων, η ενυδάτωση των ιόντων επηρεάζει την ενδοστρωματική διόγκωση.

Η σημασία της παρουσίας των ενδοστρωματικών κατιόντων στη διαδικασία διόγκωσης μπορεί να αποδειχθεί από τη μείωση του φορτίου επιφανείας. Με θέρμανση των διοκταεδρικών μοντμοριλλονιτών, που έχουν κορεστεί με Li, τα ιόντα του λιθίου διαχέονται διαμέσου των στρωμάτων και καταλαμβάνουν ελεύθερες οκταεδρικές θέσεις με αποτέλεσμα τη μείωση του φορτίου κρυσταλλικής δομής. Σε αυτήν την περίπτωση τα ορυκτά χάνουν την ικανότητα διόγκωσής τους και τα στρώματα καταρρέουν [Van Olphen, 1977].

Οι ιδιότητες της ενυδάτωσης και της αφυδάτωσης των ενδοστρωματικών επιφανειών των σμεκτιτικών αργίλων είναι πολύ σημαντικές για διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Παρά το γεγονός ότι η ενυδάτωση και η αφυδάτωση εμφανίζονται ανεξάρτητα από τον τύπο του ανταλλάξιμου κατιόντος, ο βαθμός ενυδάτωσης εξαρτάται από:

- το είδος του ανταλλάξιμου ιόντος
- το μέγεθος και το φορτίο των κατιόντων
- την κατανομή και το μέγεθος του φορτίου των παρακείμενων πυριτικών στρωμάτων
- το μέγεθος του αρνητικού φορτίου της ενδοστρωματικής επιφάνειας του αργιλικού ορυκτού
- τα ανταλλάξιμα κατιόντα, που εμφανίζονται μεταξύ των ενδοστρωματικών επιφανειών και ισορροπούν το ολικό αρνητικό φορτίο
- την αλληλεπίδραση των μορίων του νερού (ή άλλων ουδέτερων μορίων) με τα ανταλλάξιμα κατιόντα και την ενδοστρωματική επιφάνεια του αργιλικού ορυκτού

Το συνολικό καθαρό αρνητικό φορτίο και ο εντοπισμός του (αντικαταστάσεις σε οκταεδρικές ή τετραεδρικές θέσεις) παίζουν σημαντικό ρόλο στον εντοπισμό των ανταλλάξιμων κατιόντων και κυρίως των πολυσθενών στην επιφάνεια του στρώματος. Το φορτίο, που είναι αποτέλεσμα της αντικατάστασης σε τετραεδρικές θέσεις, οδηγεί σε εντοπισμό κυρίως των πολυσθενών ανταλλάξιμων κατιόντων κοντά στην πυριτική στοιβάδα. Η τάση εντοπισμού των ανταλλάξιμων κατιόντων δε συναντάται σε σμεκτίτες με οκταεδρικό φορτίο, δεδομένου ότι το καθαρό φορτίο διανέμεται τυχαία μεταξύ της επιφάνειας των οξυγόνων. Αυτό το θέμα έχει μεγάλη σημασία σε ορισμένους τομείς βιομηχανικών εφαρμογών των σμεκτιτών επειδή παίζει σημαντικό ρόλο στη διόγκωση.

Ο τύπος των ανταλλάξιμων κατιόντων και η τάση τους να ενυδατώνονται επηρεάζουν τη διευθέτηση των μορίων νερού και το πάχος των προσανατολισμένων στρωμάτων νερού. Θεωρείται ότι τα πολυσθενή κατιόντα τείνουν να ενισχύσουν τη συνάφεια των πρώτων προσροφημένων στρωμάτων νερού. Καθώς όμως ολοένα και περισσότερα στρώματα νερού προσροφώνται, τα ιόντα αυτά φεύγουν από τις θέσεις τους ή ενεργούν με τέτοιο τρόπο ώστε να αυξάνουν την κινητικότητα των μορίων του νερού. Εντούτοις τα μονοσθενή ιόντα, όπως το Na και το Li, τείνουν να ενισχύσουν τη συνάφεια των στρωμάτων νερού πιθανώς επειδή διαχωρίζονται από την επιφάνεια του αργιλικού ορυκτού. Όσο καλύτερος είναι ο διαχωρισμός, τόσο λιγότερο διασπώνται τα ημικρυσταλλικά στρώματα νερού, με αποτέλεσμα αυτά τα ιόντα να είναι στην πραγματικότητα "διαλυμένα" στο νερό.

Σε αποξηραμένες σμεκτιτικές αργίλους με ανταλλάξιμο ασβέστιο και μαγνήσιο, πραγματοποιείται αρχικά μία γρήγορη προσρόφηση νερού μέχρι ή ελαφρώς πάνω από το όριο υδαρότητας. Αντίθετα όταν οι άργιλοι έχουν ως προσροφημένα ιόντα νάτριο και λίθιο, το νερό μπορεί συνεχίζει να προσροφάται αρκετά περισσότερο από το όριο υδαρότητας. Στους φυσικούς σμεκτίτες η υψηλή ικανότητα προσρόφησης νερού δε συνδέεται άμεσα με την υψηλή περιεκτικότητα σε νάτριο. Μερικές φορές η υψηλή προσρόφηση εμφανίζεται όταν περίπου το ένα τέταρτο με ένα πέμπτο των συνολικών ανταλλάξιμων ιόντων είναι ασβέστιο και μαγνήσιο. Αυτή η σχέση δείχνει ότι το ασβέστιο και το μαγνήσιο μπορούν να ενισχύσουν τη δομή των στρωμάτων νερού, που βρίσκονται κοντά στα πυριτικά στρώματα. Τα πυριτικά αυτά στρώματα επιτρέπουν στη συνέχεια σε μεγάλο αριθμό άκαμπτων στρωμάτων νερού να "ενισχύονται" από ιόντα νατρίου έτσι ώστε να αναπτυχθούν [Odom, 1984].

Γενικά, οι σμεκτίτες διογκώνονται με ιόντα νατρίου μεταξύ των στρώσεων, σε διαλύματα φτωχά σε ηλεκτρολύτες μέχρι σημείου που η διόγκωση να φτάνει ακόμα και σε εκτεταμένο αποχωρισμό των φυλλαρίων (οσμωτική διόγκωση). Με την προσθήκη νατρίου μεταβάλλεται το πάχος των μικκυλίων και έτσι στην εμπλουτισμένη σε νάτριο άργιλο γίνεται πολύ μικρότερο από ότι στην αρχική ασβεστούχα. Παρόλο που με τις τεχνολογικά υπολογίσιμες μεθόδους δεν είναι δυνατός ο πλήρης αποχωρισμός των πυριτικών στρώσεων, εντούτοις επιτυγχάνεται η μείωση του πάχους των αδρόκοκκων κρυστάλλων [Κωστάκης, 1994].

Συμπερασματικά, οι φυσικές σμεκτιτικές άργιλοι, ανάλογα με το είδος και την αναλογία των ανταλλάξιμων κατιόντων Ca και Mg, διακρίνονται σε αργίλους με υψηλή και χαμηλή ικανότητα διόγκωσης. Η πλειοψηφία των φυσικών σμεκτιτικών αργίλων έχουν ως κύρια ανταλλάξιμα κατιόντα ασβέστιο και μαγνήσιο και κατατάσσονται στις αργίλους με χαμηλή ικανότητα διόγκωσης. Απ' την άλλη, μερικοί σμεκτίτες με ανταλλάξιμο νάτριο και λίθιο είναι άργιλοι υψηλής ικανότητας διόγκωσης. Ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών

ενυδάτωσης είναι απαραίτητος για την αξιολόγηση των αργιλικών κοιτασμάτων, δεδομένου ότι πολλές βιομηχανικές εφαρμογές τους εξαρτώνται από την ιδιότητα αυτή.

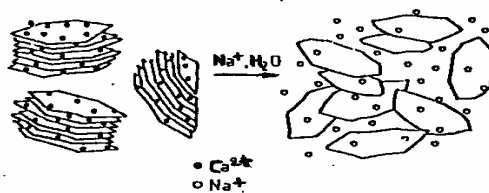
Η μετατροπή των ασβεστο-μαγνησιούχων σμεκτιτών σε νατριούχους, είναι κοινή πρακτική στη βιομηχανία, ειδικά στην Ευρώπη, όπου τα κοιτάσματα φυσικών νατριούχων σμεκτιτών είναι σπάνια. Η ανταλλαγή ιόντων πραγματοποιείται συνήθως κατά τη μίξη ένυδρου ανθρακικού άλατος (ανθρακικό άλας νατρίου) με ακατέργαστη υγρή άργιλο, που επιτυγχάνεται με διάφορες μηχανικές μεθόδους. Μόλις προστεθεί το ένυδρο ανθρακικό νάτριο, η άργιλος συσσωρεύεται για αρκετές ημέρες ή εβδομάδες έτσι ώστε να γίνει η μέγιστη δυνατή ανταλλαγή. Στην Ευρώπη, οι σμεκτιτικές άργιλοι συχνά "ενεργοποιούνται" μέσω διαφόρων μορφών εξώθησης. Εκτός από τη μίξη με ένυδρο ανθρακικό νάτριο, η εξώθηση επηρεάζει σημαντικά τη δύναμη συνάφειας της άργιλου, που καθιστά τις περισσότερες ενδοστρωματικές επιφάνειες προσιτές σε ανταλλαγή. Κύριοι στόχοι της ενεργοποίησης είναι η αύξηση της ενυδάτωσης και της διόγκωσης, της αντοχής σε εφελκυσμό εν υγρώ και της θερμικής αντοχής. Καλύτερη ενυδάτωση επιτυγχάνεται συνήθως όταν το νάτριο αποτελεί περίπου το 75% των φυσικών ανταλλάξιμων ιόντων [Odom, 1984].

1.4.4 Ρεολογικές ιδιότητες

Όταν ορισμένες σμεκτιτικές άργιλοι προστίθενται σε πολύ μικρές ποσότητες στο νερό, η ενυδάτωση και οι χημικές τους ιδιότητες προκαλούν διαχωρισμό και διασκορπισμό των κρυσταλλιτών. Επιπλέον, η ανάπτυξη ηλεκτρικού δυναμικού αναγκάζει τους κρυστάλλους να απωθούν ο ένας τον άλλο και λόγω του μικρού μεγέθους τους μπορεί να παραμένουν αιωρούμενοι στο υγρό, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η δημιουργία ενός κολλοειδούς συστήματος (Σχήμα 1.8). Οι ίδιες σμεκτιτικές άργιλοι όταν προστίθενται στο νερό σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (5-6%) μπορεί να αναγκάσουν το υγρό να αντιστέκεται στη ροή. Έτσι όταν σταματά η διατμητική τάση στο υγρό τα σμεκτιτικά μόρια αναπτύσσουν συνήθως μια άκαμπτη δομή πηκτώματος. Η δυνατότητα ανάπτυξης υψηλού ιξώδους και θιξοτροπίας είναι χαρακτηριστικές ιδιότητες του φυσικού μοντμοριλλονίτη, του εκτορίτη και μερικών σαπωνιτικών αργίλων, που έχουν μεγάλες ποσότητες ανταλλάξιμου νατρίου. Αντίθετα οι ασβεστο-μαγνησιούχοι σμεκτίτες, δεν αναπτύσσουν υψηλό ιξώδες, ούτε επιδεικνύουν θιξοτροπική συμπεριφορά ακόμα και όταν η περιεκτικότητα σε στερεό είναι πολύ υψηλή.

Το ιξώδες που αναπτύσσουν οι νατριούχοι σμεκτίτες οφείλεται κυρίως:

- στο μικρό μέγεθος των κρυστάλλων
- τη μεγάλη ειδική επιφάνεια
- την υψηλή ικανότητα να διασκορπίζονται
- και δευτερευόντως στις ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ των κρυστάλλων



Σχήμα 1.8: Δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων νατρίουχων σμεκτιτών [Κωστάκης, 1994].

Η θιξοτροπία οδηγεί, λόγω της έλξης των αρνητικά φορτισμένων βασικών επιφανειών και των θετικών φορτίων που βρίσκονται στις άκρες των κρυστάλλων, στη δημιουργία μιας εσωτερικής δομής "card house". Ένα θιξοτροπικό σμεκτιτικό αργιλικό σύστημα μπορεί να μετατραπεί σε ένα σύστημα με ιζώδες μέσω διάτμησης ή αναταραχής. Το ιζώδες και η θιξοτροπική συμπεριφορά είναι σημαντικές ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων που χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία των πολφών γεωτρήσεων.

Το ιζώδες των σμεκτιτικών αργίλων μέσα σε ένα κοίτασμα μπορεί να παρουσιάζει ομοιομορφία ή έντονη διακύμανση. Οι διαφορές στο φαινόμενο ιζώδες σχετίζονται, κατά πρώτο λόγο, με την ικανότητα που έχουν οι άργιλοι να διασκορπίζονται και δευτερευόντως με τη φυσική ιοντοεναλλαγή. Οι μοντομοριλλονίτες με υψηλό ιζώδες συνήθως εμφανίζονται κάτω από σχετικά ρηχά υπερκείμενα στρώματα, έχουν κίτρινο χρώμα, δεδομένου ότι ο δισθενής σίδηρος (Fe^{+2}) έχει οξειδωθεί σε τρισθενή (Fe^{+3}) και περιέχουν μερικά ανταλλάξιμα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, εξαιτίας των υπόγειων νερών, που έχουν αντικαταστήσει τα ιόντα νατρίου. Αντίθετα οι μοντομοριλλονίτες με χαμηλότερο και ομοιόμορφο, ως προς τις τιμές του, ιζώδες, εμφανίζονται κάτω από υπερκείμενα στρώματα πάχους μεγαλύτερου των 10m, έχουν μεγάλη αναλογία νατρίου προς ασβέστιο και μαγνήσιο και έχουν μπλε ή πράσινο χρώμα, υποδεικνύοντας τη μικρή επίδραση του υπόγειου νερού ή της οξείδωσης που έχει πραγματοποιηθεί. Η συνδυασμένη δράση της ιοντοεναλλαγής και της οξείδωσης, που προκαλούνται από τα υπόγεια νερά, αυξάνει την ενυδάτωση και την ικανότητα του μοντομοριλλονίτη να διασκορπίζεται στο νερό, με αποτέλεσμα τη μεγάλη αύξηση του ιζώδους. Γενικά, η επίδραση της αντικατάστασης από ιόντα νατρίου στις κολλοειδείς ιδιότητες των ασβεστο-μαγνησιούχων σμεκτιτών είναι απρόβλεπτη και γι' αυτό είναι απαραίτητη η προσεκτική αξιολόγηση κάθε κοιτάσματος [Odom, 1984].

1.4.5 Αφυδάτωση και εκ νέου ενυδάτωση

Όταν οι σμεκτιτικές άργιλοι θερμαίνονται χάνουν σταδιακά τόσο το προσροφημένο όσο και το κρυσταλλικό τους νερό. Η απώλεια του προσροφημένου νερού, το μεγαλύτερο μέρος του οποίου είναι ενδοστρωματικό, λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες (100-200 °C). Η ποσότητα του προσροφημένου νερού που χάνεται και που είναι κατά ένα μεγάλο μέρος ελεύθερο, οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη φύση των προσροφημένων κατιόντων, με την προϋπόθεση ότι πάντα η προεπεξεργασία των δειγμάτων είναι ίδια και σε μικρότερο

βαθμό στη δομή του σμεκτίτη. Το προσροφημένο νερό χάνεται σε ένα μόνο στάδιο, όταν το νάτριο είναι το κύριο προσροφημένο κατιόν και μερικές φορές σε δύο στάδια, όταν τα κύρια προσροφημένα κατιόντα είναι το ασβέστιο και το μαγνήσιο.

Οι σμεκτίτες παρουσιάζουν μεταξύ τους μεγάλες διακυμάνσεις ως προς τη θερμοκρασία στην οποία χάνουν υδροξύλια ή νερό του πλέγματος. Οι διακυμάνσεις αυτές οφείλονται κατά πρώτο λόγο στην κρυσταλλική δομή, τις δυνάμεις δεσμού κατιόντων-υδροξυλίων και τη χημική σύσταση, δεδομένου ότι η απώλεια υδροξυλίων προκαλεί καταστροφή της πυριτικής δομής [Odom, 1984].

Σε γενικές γραμμές, όταν οι σμεκτίτες θερμανθούν στους 550-800⁰C πραγματοποιείται αποχωρισμός των ριζών OH⁻ από την κρυσταλλική δομή. Πάνω από τους 800⁰C η δομή καταστρέφεται και σχηματίζεται σπινέλλιος, χαλαζίας και κατά περίπτωση γ-Fe₂O₃. Στους 1000⁰C αρχίζει να δημιουργείται υαλώδης φάση, η περιεκτικότητα σε σπινέλλιο αυξάνεται, ενώ ο χαλαζίας αρχίζει να μετατρέπεται σε χριστοβαλίτη. Τέλος σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες (γύρω στους 1300⁰C) σχηματίζεται γυαλί και αρχίζει ο σχηματισμός και η κρυστάλλωση του μουλλίτη. Σε σμεκτίτες πλούσιους σε Mg δημιουργείται περίπου από τους 850⁰C, εκτός από σπινέλλιο και ενστατίτης (Mg₂[Si₂O₆]) αντί για μουλλίτη [Κωστάκης, 1994].

Μεταξύ των διοκταεδρικών σμεκτιτών, στους μοντμοριλλονίτες με περιορισμένη αντικατάσταση του αργιλίου από σίδηρο και μαγνήσιο και λόγω του ότι έχουν νάτριο ως κυρίαρχο ανταλλάξιμο ιόν, η αφυδροξυλίωση αρχίζει βαθμιαία στους 550 ⁰C και τελειώνει στους 750 ⁰C, με αιχμή το θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ των 680-700 ⁰C. Εκτεταμένη αντικατάσταση του αργιλίου από σίδηρο προκαλεί μείωση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Για το νοντρονίτη η μέγιστη θερμοκρασία απώλειας υδροξυλίων είναι 500-600 ⁰C. Στον πλούσιο σε μαγνήσιο τριοκταεδρικό εκτορίτη, η απώλεια υδροξυλίου μπορεί να μην αρχίσει πριν τους 700⁰C, ενδεχομένως επειδή τα άτομα φθορίου, που αντικαθιστούν κάποιες υδροξυλιακές ομάδες, συγκρατούνται καλύτερα μέσα στη δομή του πλέγματος από ότι οι ίδιες οι υδροξυλιακές ομάδες. Άλλοι παράγοντες, που παίζουν κάποιο ρόλο στη θερμοκρασία απώλειας των υδροξυλίων των σμεκτιτών, είναι η ανάμιξη δύο σμεκτιτών διαφορετικής σύστασης ή δομής και ενδεχομένως οι ατέλειες της δομής.

Όταν όλο το προσροφημένο νερό αφαιρείται από τις σμεκτιτικές αργίλους, παρατηρείται μία τάση για εκ νέου ενυδάτωση. Η ποσότητα του νερού που θα ανακτηθεί εξαρτάται από τη σχετική υγρασία και τις ιδιότητες της αργίλου. Οι σμεκτίτες που περιέχουν ανταλλάξιμο ασβέστιο και μαγνήσιο ενυδατώνονται εκ νέου συνήθως γρηγορότερα και σε χαμηλότερη σχετική υγρασία από τους σμεκτίτες που περιέχουν ανταλλάξιμο νάτριο. Αυτή η επίδραση οφείλεται στις ιδιότητες ενυδάτωσης των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου.

Όταν οι σμεκτιτικές άργιλοι δε θερμαίνονται πολύ επάνω από τους 200°C, οι περισσότεροι από αυτές ενυδατώνονται εκ νέου. Παρόλα αυτά, ορισμένες ιδιότητες, όπως η διόγκωση ή/και η ικανότητα διασποράς σε αιώρημα, επηρεάζονται από τη θέρμανση και δεν παραμένουν οι ίδιες. Για να διατηρηθούν οι αρχικές ιδιότητες δεν πρέπει να απομακρυνθεί πλήρως το προσροφημένο ενδοστρωματικό νερό και γι' αυτό σε βιομηχανικό επίπεδο η περιεκτικότητα του προσροφημένου νερού σπάνια μειώνεται κάτω από 8%.

Παρουσία υδατικού διαλύματος, οι σμεκτιτικές άργιλοι ενυδατώνονται εκ νέου γενικά μέχρι ενός ορισμένου βαθμού ακόμα και μετά από θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 500-700 °C. Ο βαθμός ενυδάτωσης εξαρτάται κυρίως από το βαθμό των δομικών αλλαγών που οφείλονται στην απώλεια υδροξυλίων από το πλέγμα του σμεκτίτη. Οι φυσικοί νατριούχοι μοντμοριλλονίτες, που έχουν υψηλή θερμική αντίσταση προτιμώνται για την παρασκευή άμμων χυτηρίων [Odom, 1984].

1.4.6 Φορτίο των αργιλικών στρωμάτων

Μία βασική δομική ιδιότητα των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών τύπου μαρμαρυγία (μοντμοριλλονίτες, βερμικουλίτες, βειδέλλιτες κ.λ.π.) είναι το αρνητικό φορτίο των αργιλικών στρωμάτων. Η κατανομή του φορτίου επηρεάζει την πρακτική εφαρμογή των μπεντονιτών και ο προσδιορισμός του πρέπει να λαμβάνεται υπόψη σε όλες τις τεχνολογικές έρευνες. Αυτή η ιδιότητα πρέπει επίσης να εξετάζεται στις έρευνες για το σχηματισμό των μοντμοριλλονιτών και τη γεωλογία των κοιτασμάτων μπεντονιτών [Lagaly & Weiss, 1975].

Το αρνητικό φορτίο εξισορροπείται από τα κατιόντα που παρεμβάλλονται μεταξύ των δομικών μονάδων στις ενδοστρωματικές θέσεις. Τα κατιόντα αυτά, που είναι συνήθως μέταλλα των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών και είναι ενυδατωμένα, όπως ενυδατωμένη είναι και η επιφάνεια των ενδοστρωματικών θέσεων, μπορούν να ανταλλάγουν και να συνεισφέρουν στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Έτσι όσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο των στρωμάτων ενός σμεκτίτη, τόσο μεγαλύτερη είναι η ιοντοεναλλακτική του ικανότητα [Laird et al., 1987].

Στον μοντμοριλλονίτη, του οποίου η κρυσταλλική δομή μπορεί να περιγραφεί με το γενικό χημικό τύπο της μορφής $M_{x+\frac{y}{n}}^{n+}(H_2O)_n\{(Al,Mg)_{2\epsilon\omega\zeta 3}^{(6-x)+}(OH)_2Si_{4y}Al_yO_{10}\}^{(x+y)-}$

τόσο στις οκταεδρικές όσο και στις τετραεδρικές θέσεις είναι δυνατή η αντικατάσταση του Al^{+3} και του Si^{+4} . Το Al^{+3} των οκταεδρικών θέσεων αντικαθίσταται από Mg^{+2} , Fe^{+2} και Fe^{+3} , ενώ το Si^{+4} των τετραεδρικών θέσεων με Al^{+3} (έως 15%) με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται αρνητικό ελλειμματικό φορτίο στα στρώματα. Δυνάμεις δεσμού που παραμένουν ελεύθερες από την αντικατάσταση ιόντων διαφορετικού σθένους, κορέγνυνται μόνο εν μέρει μέσα στα στρώματα. Μεταξύ των στρωμάτων εισέρχονται τα μόρια του νερού και τα μονοσθενή ή

δισθενή κατιόντα, τα οποία αντισταθμίζουν τις ελεύθερες αυτές δυνάμεις δεσμού που καθιστούν δυνατή τη συνοχή μεταξύ των στρωμάτων [Κωστάκης, 1994].

Το φορτίο των στρωμάτων των αργίλων που αποτελούνται από μόνο ένα ορυκτό μπορεί να υπολογιστεί από χημικούς τύπους που βασίζονται στις χημικές αναλύσεις όλων των στοιχείων τους. Όταν όμως οι άργιλοι περιέχουν πολλά ορυκτά, αυτή η μέθοδος δεν είναι ικανοποιητική.

Μία μέθοδος που εφαρμόζεται σήμερα για τον προσδιορισμό του φορτίου των στρωμάτων των αργίλων που αποτελούνται από πολλά ορυκτά είναι η μέθοδος αλκυλαμμωνίου [Laird et al., 1987]. Οι πρώτες προσπάθειες για την εκτίμηση της πυκνότητας του φορτίου πραγματοποιήθηκαν από τους Weiss και Kantner (1960). Σύμφωνα με τους Lagaly και Weiss (1969), η μέθοδος αλκυλαμμωνίου συγκρινόμενη με τη διαδικασία των χημικών αναλύσεων, επιτρέπει έναν ακριβή προσδιορισμό του φορτίου των στρωμάτων ακόμη και στην περίπτωση παρουσίας προσμίξεων [Lagaly & Weiss, 1975]. Τέλος μία νέα μέθοδος προσδιορισμού του φορτίου των στρωμάτων είναι η μέθοδος των Christidis & Eberl (2003), η οποία χρησιμοποιεί σμεκτίτες που έχουν προηγουμένως κορεστεί με K και εκτεθεί σε περιβάλλον ατμών αιθυλενογλυκόλης.

1.4.7 Ενεργοποίηση

1.4.7.1. Ενεργοποίηση με οργανικές ενώσεις

Ένα άλλο χαρακτηριστικό των σμεκτιτών είναι ότι επιτρέπουν την ενσωμάτωση οργανικών ενώσεων με πολικό ή ιοντικό χαρακτήρα μεταξύ των στρωμάτων τους. Η προσρόφηση οργανικών ενώσεων οδηγεί στο σχηματισμό οργανικών σύμπλοκων σμεκτίτη. Οι κύριες ανακλάσεις αυτών των σύμπλοκων εξαρτώνται από το μέγεθος και τη διευθέτηση των οργανικών μορίων. Η μεταβολή των κύριων ανακλάσεων οφείλεται στο σχηματισμό των σύμπλοκων, τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά για την ανίχνευση των μοντμοριλλονιτών σε φυσικά αργιλικά μίγματα [Van Olphen, 1977].

Η δυνατότητα αλληλεπίδρασης των σμεκτιτικών αργίλων με τις οργανικές ενώσεις βρίσκει εφαρμογή στην προσρόφηση διαφόρων οργανικών ρύπων. Οι σμεκτιτικές άργιλοι έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια ικανή για την προσρόφηση οργανικών μορίων και την κατάλυση των οργανικών αντιδράσεων, λόγω του μικρού τους μεγέθους και της χημικής δράσης των στρωμάτων οξυγόνου, στις βασικές επιφάνειες της αρνητικά φορτισμένης 2:1 δομής.

Μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων αλληλεπιδρούν με τις σμεκτιτικές αργίλους κυρίως με δημιουργία δεσμών μεταξύ των επιφανειών οξυγόνου και των οργανικών μορίων (Mortland 1970). Παράδειγμα αντίδρασης μιας σμεκτιτικής αργίλου με μία οργανική ένωση, που χρησιμοποιείται ευρέως στον προσδιορισμό των σμεκτιτικών αργίλων, είναι η τεχνική

της προσρόφησης γλυκερόλης ή αιθυλενογλυκόλης. Αυτές οι οργανικές ενώσεις αντικαθιστούν τα στρώματα νερού στις ενδοστρωματικές επιφάνειες και αυξάνουν την απόσταση των ενδιάμεσων στρωμάτων σε σταθερό διάστημα 17\AA , το οποίο διευκολύνει τον προσδιορισμό με περιθλασιμετρία ακτίνων-X.

Τις τελευταίες δεκαετίες, έχει υπάρξει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τα οργανικά μόρια που είναι σε θέση να μεταφέρουν διάφορα ιόντα μετάλλων ως σύμπλοκα. Αυτά τα οργανικά μόρια μπορούν να χρησιμεύσουν ως υποστυλώματα (pillars) και να αυξήσουν την καταλυτική δραστηριότητα των ενδοστρωματικών επιφανειών των σμεκτιτών.

Μια σημαντική κατηγορία μπεντονιτών παράγεται από νατριούχους μπεντονίτες με αντικατάσταση του νατρίου από ενώσεις τετρα-αλκυλικού αμμωνίου (π.χ. $(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2$). Με ανταλλαγή ιόντων σχηματίζονται οργανόφιλοι μπεντονίτες, οι οποίοι σε οργανικά υγρά και διαλυτικά μέσα σχηματίζουν πηκτώματα. Οι διάφοροι τύποι των οργανόφιλων μπεντονιτών διακρίνονται συνήθως μεταξύ τους ως προς το χημικό τύπο των προσροφημένων οργανικών ουσιών, διασπείρονται σε διαλύτες που συνίστανται από ελαφρώς διπολικά ή διπολικά μόρια και χρησιμοποιούνται ως διασταλτικά (extenders). Οργανόφιλοι μπεντονίτες μπορούν να παρασκευαστούν και από μπεντονίτες που περιέχουν εκτορίτη.

Σε βιομηχανική κλίμακα οι οργανόφιλοι μπεντονίτες παράγονται από αραιωμένα αιωρήματα νατριούχου ή ενεργοποιημένου μπεντονίτη με προσθήκη διαλυμάτων αλάτων αλκυλαμμωνίου. Μέσω αυτής της διαδικασίας ο μπεντονίτης γίνεται οργανόφιλος, απωθεί το νερό, κροκιδώνεται και καθιζάνει λόγω του διαχωρισμού του από το αιώρημα. Για την επίτευξη πλήρους ανταλλαγής ιόντων είναι απαραίτητα περίπου 80-100meq οργανικών κατιόντων.

Μία σημαντική εφαρμογή των σμεκτιτικών αργίλων είναι η χρησιμοποίησή τους ως μέσα προσρόφησης διάφορων οργανικών και ανόργανων ρυπαντών σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Σε αυτή την περίπτωση, μία μικρή ποσότητα αργίλου προστίθεται στο νερό για να προσροφήσει τους ρύπους, ενώ για την αφαίρεσή της από το σύστημα χρησιμοποιούνται άλλες χημικές ουσίες που προκαλούν κροκίδωση [Odom, 1984].

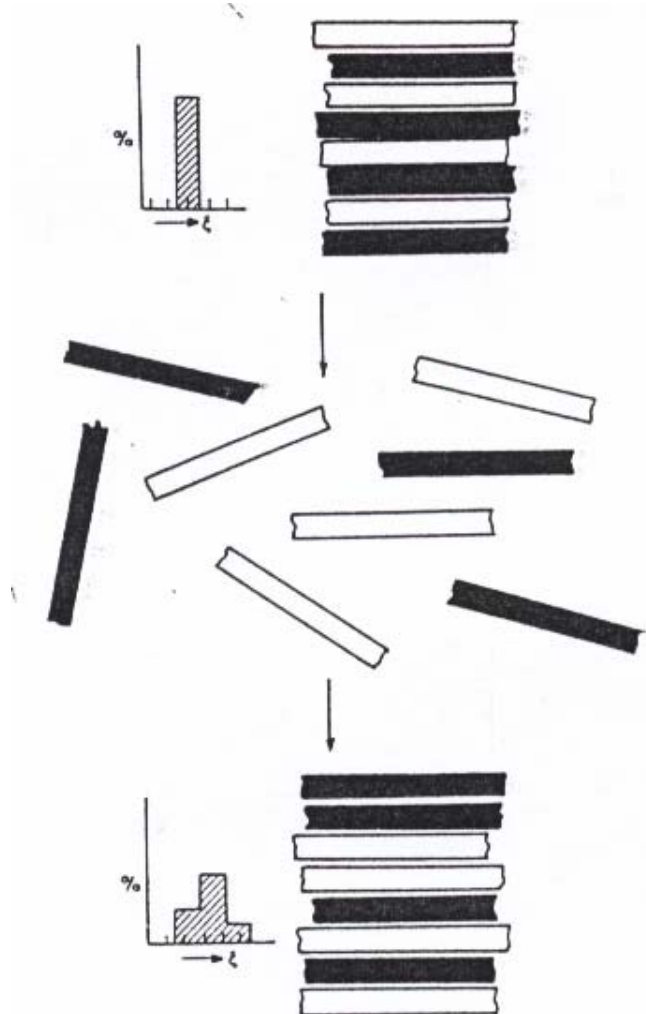
1.4.7.2 Αλκαλική ενεργοποίηση

Η αλκαλική ενεργοποίηση αποτελεί μία οικονομική μέθοδο μετατροπής μιας ασβεστούχου αργίλου σε νατριούχο. Οι νατριούχοι μπεντονίτες σχηματίζουν γέλες με θιξοτροπικές ιδιότητες. Οι μπεντονίτες αυτοί βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία ως συνδετικοί παράγοντες, πλαστικοποιητές και ενισχυτικά αιωρημάτων.

Στο Σχήμα 1.9, παρουσιάζεται η κατανομή του αρνητικού φορτίου ενός μπεντονίτη από τη Νέα Ζηλανδία, που έχει υποστεί πλήρη μετατροπή μετά από αλκαλική ενεργοποίηση.

Αν και το εύρος της κατανομής του φορτίου των στρωμάτων του μπεντονίτη μετά την ενεργοποίηση κυμαίνεται από 0.32 έως 0.45 eq/(Si,Al)₄O₁₀, παρατηρείται ότι το μέσο φορτίο αυξάνεται ελάχιστα από τα 0.32 στα 0.34 eq/(Si,Al)₄O₁₀.

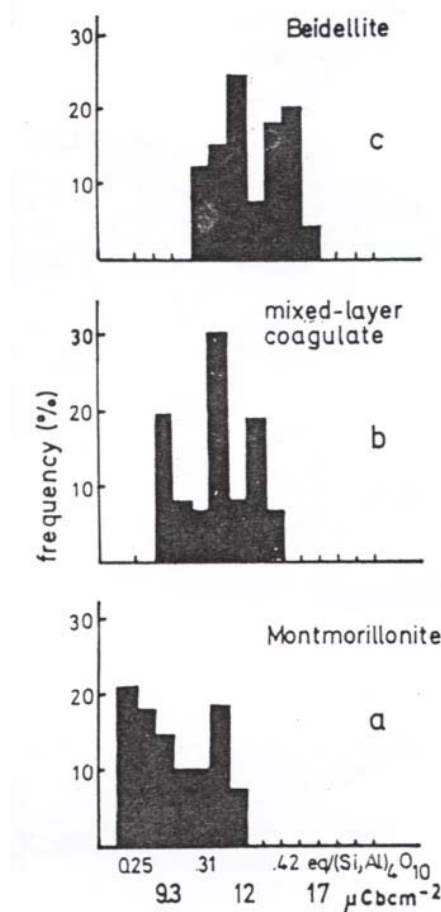
Σε υδατικά ή αραιά διαλύματα ηλεκτρολυτών, τα στρώματα των νατριούχων σμεκτιτών διαχωρίζονται μεταξύ τους και σχηματίζουν κολλοειδείς διασπορές. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης τα στρώματα συσσωματώνονται πάλι, αλλά με διαφορετικό τρόπο από αυτόν στην αρχική φυσική άργιλο. Στο Σχήμα 1.9, περιγράφεται η αποδόμηση και η επαναδόμηση των αργλικών κρυστάλλων με δύο στρώματα διαφορετικού φορτίου (όπου τα μαύρα στρώματα έχουν υψηλό φορτίο και τα άσπρα χαμηλό). Αρχικά τα στρώματα είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα και η πυκνότητα των ενδοστρωματικών κατιόντων είναι σταθερή σε όλα τα ενδοστρωματικά διαστήματα. Μετά από την επαναδόμηση η κατάσταση των στρωμάτων διαφέρει από την αρχική και η πυκνότητα των κατιόντων εμφανίζει ετερογένεια.



Σχήμα 1.9: Αποδόμηση και επαναδόμηση των σμεκτιτικών κρυστάλλων των στρωμάτων με υψηλό και χαμηλό φορτίο στρωμάτων παρουσία ιόντων Na [Lagaly, 1981].

Η παρασκευή μιγμάτων κολλοειδών διαλυμάτων των μοντοριλλονιτικών στρωμάτων (Σχήμα 1.10α), που έχουν χαμηλό φορτίο και των στρωμάτων βειδελλίτη (Σχήμα

1.10c), τα οποία έχουν υψηλό φορτίο μπορεί να αποδείξει τη διαδικασία που προαναφέρθηκε. Η φύση των θρόμβων (coagulates) που σχηματίζονται μετά την προσθήκη NaCl μελετήθηκε από τον Lagaly μέσω της ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου. Τα δύο προϊόντα που προκύπτουν από τη διαδικασία αυτή, εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων των αρχικών σμεκτιτών. Τα στρώματα βείδελλίτη και μοντμοριλλονίτη αναμιγνύονται και οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται σταδιακά από αυτά τα στρώματα με τυχαία επαλληλία. Η κατανομή του φορτίου σε αυτήν την περίπτωση διαφέρει από τις κατανομές των δύο αρχικών υλών (Σχήμα 1.10b) [Lagaly, 1981].



Σχήμα 1.10: Κατανομή φορτίου στρωμάτων. α). Μοντμοριλλονίτης (από την Κύπρο), β). Κρύσταλλοι μικτών στρωμάτων παρασκευασμένοι από μίγματα κολλοειδών διαλυμάτων νατριούχου μοντμοριλλονίτη και νατριούχου βείδελλίτη, γ). Βείδελλίτης (Unterruppruth, Γερμανία) [Lagaly, 1981].

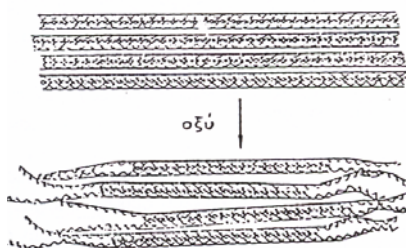
Σε βιομηχανική κλίμακα η αλκαλική ενεργοποίηση επιτυγχάνεται με ανάμειξη του ακατέργαστης αργίλου (με τη φυσική της υγρασία, περίπου 35-40% κ.β. H₂O) με σόδα ή διάλυμα σόδας. Για βέλτιστη αλκαλική ενεργοποίηση πρέπει η ποσότητα της προστιθέμενης σόδας να αντιστοιχεί στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Στις συνηθισμένες αργίλους του εμπορίου είναι περίπου 70-80 meq/100g αργίλου και σε αυτή αντιστοιχούν 3.7-4.2% (επί του ξηρού αργίλου) άνυδρη σόδα σε περίπτωση που το αρχικό υλικό είναι εντελώς ελεύθερο Na⁺. Με την ανταλλαγή των ιόντων οι ήδη λεπτοί κρύσταλλοι του μοντμοριλλονίτη αποχωρίζονται σε ακόμα λεπτότερους κρυστάλλους. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει μία

«ενεργή» άργιλος με πολύ υψηλότερη πλαστικότητα, υδατοαπορροφητικότητα, θιξοτροπική ικανότητα και πολύ υψηλότερο ιζώδες.

1.4.7.3 Όξινη ενεργοποίηση

Η ενεργοποίηση των αργιλικών ορυκτών μέσω διαλυτοποίησής τους σε ανόργανα οξέα διαφορετικών συγκεντρώσεων είναι μία πολύ συχνά εφαρμοζόμενη χημική επεξεργασία για την παραγωγή προϊόντων υψηλής ειδικής επιφάνειας και ικανότητας προσρόφησης. Η διαλυτοποίηση λαμβάνει χώρα τόσο στη φύση μέσω της επίδρασης των όξινων υδάτων των μεταλλείων ή της αποσάθρωσης, όσο και στη βιομηχανία.

Η όξινη ενεργοποίηση, δηλαδή η μερική διαλυτοποίηση των σμεκτιτών σε ανόργανα οξέα, είναι μία συνηθισμένη επεξεργασία που εφαρμόζεται για την παραγωγή προσροφητικών υλικών, καταλυτών, αντιγραφικού χαρτιού χωρίς καρμπόν κ.λ.π. Με αυτό τον τρόπο αντικαθίστανται τα ανταλλάξιμα κατίοντα τους από H^+ και ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, (θερμοκρασία, συγκέντρωση του οξέος, αναλογία οξέος/αργίλου, πίεση, χρόνος και ανάδευση), απομακρύνονται μερικώς τα ιόντα των οκταεδρικών στοιβάδων του μοντοριλλονίτη [Christidis et al., 1997, Komadel, 2003]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται άμορφα προϊόντα, κυρίως άμορφο διοξείδιο του πυριτίου. Όταν η προσβολή από το οξύ δεν είναι εκτεταμένη, διατηρείται ένα μέρος των φυλλοπυριτικών κρυσταλλικών στρώσεων. Στα περιθώρια των πακέτων των φυλλοπυριτικών στρώσεων αποτίθεται διοξείδιο του πυριτίου, με αποτέλεσμα να απωθούνται μεταξύ τους οι στρώσεις των πακέτων και να μεταβάλλεται ο προσανατολισμός τους (Σχήμα 1.11) [Fahn & Fenderl, 1983].



Σχήμα 1.11: Σχηματισμός άμορφου SiO_2 στα όρια των πακέτων και μεταβολή του προσανατολισμού των πακέτων κατά την όξινη ενεργοποίηση σμεκτιτικών αργίλων [Fahn & Fenderl, 1983].

Οι συνθήκες που ελέγχουν την ενεργοποίηση σμεκτιτών από οξέα διαφέρουν στα κλειστά και ανοιχτά συστήματα. Τα κλειστά συστήματα με χωρίς προσθήκη ή μετακίνηση κάποιας ουσίας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, είναι πιο συνηθισμένα σε πειράματα που πραγματοποιούνται σε εργαστήρια, ενώ τα ανοικτά συστήματα είναι χαρακτηριστικά σε διαδικασίες που συμβαίνουν στη φύση. Συνεχής προσθήκη καινούριου οξέος, προκαλεί σημαντική διαλυτοποίηση σχετικά ανθεκτικών πυριτικών στρωμάτων, όπως του πυροφυλλίτη. Άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων για κλειστά και ανοιχτά συστήματα μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα [Novak & Cícel, 1978, Komadel, 2003].

Γενικά, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του οξέος αυξάνεται η ειδική επιφάνεια, δηλαδή ο όγκος των μικροπόρων, η ποσότητα $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ που απομακρύνεται από το κρυσταλλικό πλέγμα και η περιεκτικότητα του ελεύθερου SiO_2 , το οποίο είναι διαλυτό σε αραιωμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου.

Για τη μελέτη της έκτασης της διαλυτοποίησης των σμεκτιτών από οξέα, έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές μέθοδοι συμπεριλαμβανομένων των χημικών αναλύσεων (CA) των υγρών και/ή στερεών προϊόντων της αντίδρασης, της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR), των θερμικών αναλύσεων, των μετρήσεων ειδικής επιφάνειας κ.λ.π. Συγκρίνοντας την ευαισθησία αυτών των τεχνικών, τη διαθεσιμότητά τους στα εργαστήρια και το χρόνο που απαιτείται για τις αναλύσεις, προκύπτει ότι η καλύτερη μέθοδος είναι η φασματοσκοπία υπέρυθρων, εφόσον τα φασματοσκοπία έχουν μεγάλη ευαισθησία στις μεταβολές της ορυκτολογικής δομής κατά την επεξεργασία με οξέα.

Κατά την όξινη διαλυτοποίηση των σμεκτιτών από οξέα, η αντικατάσταση των ανταλλάξιμων κατιόντων από πρωτόνια είναι πολύ πιο γρήγορη από τη διαλυτοποίηση των στρωμάτων των ορυκτών και η επίδραση στη δομή είναι σημαντική. Καθώς τα πρωτόνια διεισδύουν στα αργιλικά στρώματα και προσβάλλουν τις υδροξυλιακές ομάδες, λαμβάνει χώρα αφυδροξυλίωση και διάλυση της οκταεδρικής στοιβάδας.

Ο ρυθμός διαλυτοποίησης των σμεκτιτών στα οξέα διαφέρει ανάλογα με το αν αυτοί κατατάσσονται σε διοκταεδρικούς ή τριοκταεδρικούς. Γενικά οι τριοκταεδρικοί σμεκτίτες διαλυτοποιούνται πιο γρήγορα από τους διοκταεδρικούς. Ο ρυθμός διαλυτοποίησης των διοκταεδρικών σμεκτιτών σε HCl αυξάνεται με την αντικατάσταση του αργιλίου από σίδηρο και μαγνήσιο στην οκταεδρική στοιβάδα. Ένας από τους λόγους για τους οποίους ο ρυθμός διαλυτοποίησης του πυροφυλλίτη είναι μικρότερος από αυτόν του μοντμοριλλονίτη είναι το μικρότερο ποσοστό των οκταεδρικών αντικαταστάσεων. Τέλος, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας με οξέα απομακρύνονται με παραπλήσιους ρυθμούς το Si^{+3} και Al^{+3} αντιστοίχως από τις τετραεδρικές και οκταεδρικές στοιβάδες των διοκταεδρικών σμεκτιτικών στρωμάτων [Komadel, 2003].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΣΜΕΚΤΙΤΙΚΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

2.1 Εισαγωγή

Τα αργιλικά ορυκτά αντιδρούν με πολλές οργανικές ενώσεις μέσω προσρόφησης, ενσωμάτωσης (intercalation) και ανταλλαγής κατιόντων και σχηματίζουν σύμπλοκα που παρουσιάζουν διακυμάνσεις στη σταθερότητα και τις ιδιότητές τους. Αυτές οι αντιδράσεις είναι πολύ σημαντικές τόσο στη φύση όσο και στη βιομηχανία [Lagaly, 1984, Mortland, 1970].

Οι άργιλοι των εδαφών και των ιζημάτων περιέχουν συχνά οργανική ύλη με την οποία συνδέονται στενά. Αυτή η σύνδεση των αργίλων με την οργανική ύλη έχει πολλαπλές συνέπειες που επηρεάζουν τις φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες της κύριας μάζας στην οποία επιδρούν. Στο έδαφος για παράδειγμα, κάποιες οργανικές ενώσεις, που προέρχονται από φυτικά και ζωικά υπολείμματα ή τα παράγωγά τους, προσροφώνται από αργιλικά ορυκτά και σχηματίζουν σχετικά σταθερά συσσωματώματα, που είναι δυνατό να επηρεάσουν πολύ την υγρασία και τον αερισμό του εδάφους. Άλλες αντιδράσεις αργίλων με οργανικές ενώσεις συντελούν στην προστασία των οργανικών μιγμάτων από τη βιοαποδόμηση. Αντίθετα, βιολογικά ενεργά μίγματα, όπως ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα, όταν προσροφώνται από αργίλους καθίστανται ανενεργά ή κάτω από καταλυτική αποσύνθεση στην αργιλική επιφάνεια χάνουν πλήρως την τοξικότητά τους. Στη βιομηχανία τα σύμπλοκα αργίλων με οργανικές ενώσεις χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα για την παρασκευή λιπαντικών, χαρτιού, καλλυντικών φαρμακευτικών σκευασμάτων, χρωμάτων κ.λ.π.

Η φύση των σύμπλοκων αργίλων-οργανικών ενώσεων αποτελεί συνεχώς αντικείμενο μελέτης για αρκετούς επιστήμονες, οι οποίοι επικεντρώνονται κυρίως σε έρευνες που αφορούν στη σύσταση των οργανικών ενώσεων, με στόχο την κατανόηση των μηχανισμών σχηματισμού τους. Μετά από έρευνες της επίδρασης των μη πολικών οργανικών ενώσεων σε καολινίτη, έχουν διατυπωθεί μέχρι σήμερα οι βασικές αρχές που διέπουν τις αντιδράσεις ενσωμάτωσης [Lagaly, 1984, Mortland, 1970].

Οι αντιδράσεις των μη πολικών οργανικών ενώσεων με πυριτικά στρώματα τύπου μίκας (2:1 αργιλικά ορυκτά) είναι διαφορετικές. Όπως έχει διαπιστωθεί κατά την αντίδραση με μη πολικές βάσεις, η προσρόφηση μπορεί να εξαρτάται αποκλειστικά από το φορτίο

αργιλικών στρωμάτων και τη συγκέντρωση αλάτων, ενώ μπορούν να συμβούν και φαινόμενα προσρόφησης αρνητικών ιόντων στις αργιλικές επιφάνειες (co-adsorption).

Πολλές οργανικές ενώσεις συνδέονται με αντιδράσεις ανταλλαγής κατιόντων. Η αντίδραση με ιόντα αλκυλαμμωνίου παρουσιάζει ενδιαφέρον εξαιτίας του εύρους των πρακτικών εφαρμογών τους.

Αν και οι άργιλοι συνδέονται κυρίως με θετικά φορτία ή ανταλλάξιμα υδροξυλιόντα, είναι πιθανό να πραγματοποιούνται και δεσμοί με αρνητικά φορτισμένα οργανικά ιόντα [Lagaly, 1984].

2.2 Μηχανισμοί σύνδεσης σύμπλοκων αργίλων-οργανικών ενώσεων

2.2.1 Κατιονική σύνδεση

Τα οργανικά κατιόντα μπορούν να προσροφηθούν στις αργιλικές επιφάνειες μέσω ανταλλαγής ιόντων με κατιόντα, εξουδετερώνοντας τα αρνητικά ηλεκτρικά φορτία που είναι υπεύθυνα για την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων των ορυκτών:



όπου RNH_3^+ είναι κάποιο οργανικό κατιόν και M^+ ένα ανόργανο ανταλλάξιμο κατιόν. Πολλά οργανικά κατιόντα είναι θετικά φορτισμένα εξαιτίας της πρωτονίωσης μιας ομάδας αμίνης, όπως στη περίπτωση των αλκυλαμινών και των αμινοξέων. Σε κάποιες άλλες ενώσεις, όπως η ουρία και τα αμίδια, η πρωτονίωση λαμβάνει χώρα στο οξυγόνο της καρβονυλικής ομάδας. Αυτά τα οργανικά κατιόντα αντικαθιστούν τα κανονικά μεταλλικά κατιόντα, αλλά η πρωτονίωσή τους εξαρτάται από το pH. Επιπλέον η προσρόφηση των μεγάλων αυτών κατιόντων, επηρεάζεται από τις δυνάμεις Van der Waals. Κρίσιμης σημασίας για την προσρόφησή τους στην αργιλική επιφάνεια και την αντικατάσταση των μεταλλικών ιόντων που βρίσκονται σε αυτήν, αποδεικνύεται ότι είναι και η αντίδρασή τους με το νερό, η οποία εξαρτάται από τη φύση των οργανικών κατιόντων. Η συγγένεια της αργίλου με ένα οργανικό κατιόν αποτελεί γραμμική συνάρτηση του μοριακού βάρους, με εξαίρεση τα μικρότερα και μεγαλύτερα ιόντα, του μεθυλαμμωνίου και του τεταρτοταγούς αμμωνίου αντίστοιχα. Έτσι όσο αυξάνει το μήκος της αλυσίδας του αλκυλαμμωνίου, αυξάνει η συμβολή των φυσικών, μη ηλεκτρικών δυνάμεων προσρόφησης.

Σε συστήματα όπου βρίσκονται μαζί οργανικά και ανόργανα κατιόντα, η κατανομή τους δεν είναι ομοιόμορφη. Τα κατιόντα τείνουν να διαχωριστούν σε διάφορα στρώματα, για παράδειγμα ένα μεταλλικό ιόν που εκτοπίζει ένα ιόν αιθυλαμμωνίου, θα το αντικαταστήσει σε ένα στρώμα πριν να προχωρήσει η αντικατάσταση σε άλλα στρώματα. Μία πιθανή εξήγηση που δίνεται, βασίζεται στην ιδέα ότι ένα συνεχές στρώμα μεταλλικών κατιόντων επιτρέπει την παρουσία κανονικών δομών νερού στα ενδοστρωματικά διαστήματα.

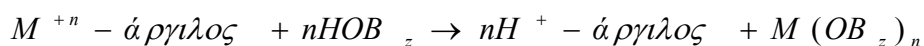
Παρόμοιοι διαχωρισμοί κατιόντων είχαν παρατηρηθεί νωρίτερα σε μίγματα ανόργανων κατιόντων.

Σε πολλές οργανικές ουσίες, λόγω της οξύτητας της αργιλικής επιφάνειας στην οποία προσροφώνται, πραγματοποιείται πρωτονίωσή τους στην ενδοστρωματική περιοχή. Τα πρωτόνια μπορεί ακόμη να προσφέρονται από το νερό που φέρει μεταλλικά κατιόντα, κυρίως τα πιο ηλεκτραρνητικά, όπως το Al^{+3} , για παράδειγμα $[Al(H_2O)_6]^{+3} \rightarrow [Al(H_2O)_5OH]^{+2} + H^+$. Ένας άλλος τρόπος πρωτονίωσης είναι με μεταφορά πρωτονίων από ένα πρωτονιωμένο σωματίδιο που ήδη υπάρχει. Ένα τέτοιο παράδειγμα παρατηρείται όταν το NH_4^+ σε ένα NH_4 -μοντμοριλλονίτη μεταφέρει το πρωτόνιο του στην 3-αμινοτρίαζόλη (3-aminotriazol) σχηματίζοντας 3-αμινοτρίαζόλιο (3-aminotriazolium). Η γενική αντίδραση μπορεί να έχει τη μορφή της εξίσωσης $AH^+ + B \rightleftharpoons BH^+ + A$, όπου το AH^+ εκφράζει τα πρωτονιωμένα σωματίδια (δότης πρωτονίων) και το B εκφράζει τη βάση (λήπτης πρωτονίων) με την οποία αντιδρά.

Όταν η ποσότητα της οργανικής ένωσης που προσροφάται σε μία επιφάνεια, είναι περισσότερη από αυτή που απαιτείται για την εξισορρόπηση του φορτίου του αργιλικού ορυκτού, τότε λαμβάνει χώρα το φαινόμενο που είναι γνωστό ως σχηματισμός «ημι-άλατος» (Hemisalt Formation). Κατά τη διάρκεια αυτού του φαινομένου, τα μόρια που προσροφώνται σε μορφή (B_2-H^+) , συγκρατούνται εξ' ίσου από δύο γειτονικές βασικές ομάδες. Τέτοια παραδείγματα είναι ο αιθυλαμμωνιούχος –αιθυλαμινο-μοντμοριλλονίτης (ethylammonium-ethylamine-montmorillonite) και ο πυριδινιούχος-πυριдино-μοντμοριλλονίτης (pyridinium-pyridine-montmorillonite) [Mortland, 1970, MacEwan & Wilson, 1980].

2.2.2 Ανιονική σύνδεση

Αν και τα ανιόντα κανονικά αναμένεται να απωθούνται από την επιφάνεια ενός αρνητικά φορτισμένου αργιλικού ορυκτού, παρατηρείται ότι η προσρόφηση κάποιων ουσιών, όπως το βενζοϊκό οξύ, στην αέρια φάση σε σχετικά ξηρές αργίλους οδηγεί στην εμφάνιση ανιόντων στα ενδοστρωματικά διαστήματα [Mortland, 1970, MacEwan & Wilson, 1980]. Κατά την μελέτη αντιδράσεων βενζοϊκού οξέος με μοντμοριλλονίτη, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ανιόντων βενζοϊκών εστέρων (benzoate anion formation) σε φιλμ σχετικά ξηρών αργίλων ως αποτέλεσμα της παρακάτω αντίδρασης [Mortland, 1970]:



όπου M^{+n} ένα οργανικό κατιόν με σθένος n

2.2.3 Σύνδεση ιόντος-δίπολου και διευθέτηση

Έρευνες με φασματοσκοπία υπερύθρου σε μεγάλο αριθμό πολικών μορίων που προσροφώνται στα αργιλικά ορυκτά, έδειξαν ότι η φύση των κατιόντων παίζει καθοριστικό

ρόλο στη διαδικασία της προσρόφησης. Μάλιστα τα κατιόντα αυτά λειτουργούν ως περιοχές προσρόφησης για πολικά μη ιοντικά μόρια μέσω αντιδράσεων τύπου ιόντος-δίπολου ή συναρμογής. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι ο σχηματισμός του σύμπλοκου αιθυλαμίνης με Cu-μοντοριλλονίτη, ο οποίος έχει αναλογία αμίνης/χαλκού 4:1.

Η προσρόφηση των αλκοολών από τα αργίλικα ορυκτά πραγματοποιείται με τη σύνδεση ενός υδρογόνου με τα οξυγόνα της πυριτικής επιφάνειας. Στην πράξη, η χρήση αιθυλενογλυκόλης και γλυκερόλης για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των αργίλων στηρίζεται σε αυτή την αντίδραση. Επίσης έχει γίνει αποδεκτή η πιθανή επίδραση των ανταλλάξιμων μεταλλικών κατιόντων. Για παράδειγμα η κατακράτηση της μεθανόλης και της αιθανόλης από τις αργίλους εξαρτάται από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Σύμπλοκα που σχηματίζονται από αιθυλενογλυκόλη και ανταλλάξιμα κατιόντα Cu^{+2} δείχνουν ότι οι δεσμοί οφείλονται στην άμεση διευθέτηση της γλυκόλης με τα Cu^{+2} διαμέσου των ατόμων οξυγόνου. Το νερό και οι αλκοόλες ανταγωνίζονται για τις θέσεις που περιβάλλουν ένα κατιόν. Η διευθέτηση γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα έχει παρατηρηθεί σε πολλά πολικά μόρια, όπως οι κετόνες, τα αμίδια, η πυριδίνη, τα αμινοξέα κ.λ.π.

Τα σύμπλοκα των 2:1 αργίλικών ορυκτών, με πολικά οργανικά μόρια, παρουσιάζουν χαρακτηριστικές δομές, στις οποίες τα οργανικά μόρια είναι συμμετρικά συνδεδεμένα γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Τέτοια σύμπλοκα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη της σύνδεσης των πολικών μορίων με αυτού του είδους τα κατιόντα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το σύμπλοκο νικελίου-ακετονιτριλίου, στο οποίο τα οργανικά μόρια διευθετούνται σε ψευδοτετραεδρική συμμετρία γύρω από τα κατιόντα. Η κύρια ανάκλαση αυτού του σύμπλοκου (13.6\AA) είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτήν που επιτυγχάνεται στην περίπτωση Ba-μοντοριλλονίτη (12.9\AA), γεγονός που οφείλεται στην τετραεδρική διάταξη. Ελεύθερα σύμπλοκα Ni^{+2} με ακετονιτρίλιο παρουσιάζουν οκταεδρική διευθέτηση.

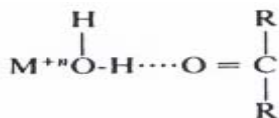
Μερικώς αφυδατωμένος Cu^{+2} -μοντοριλλονίτης, σχηματίζει με βενζένιο τρεις τύπους σύμπλοκων με κόκκινο, πράσινο και καφέ χρώμα αντίστοιχα. Το κόκκινο σύμπλοκο υποδεικνύει την απώλεια του αρωματικού χαρακτήρα των πυρήνων βενζενίου. Ο κόκκινος και ο πράσινος τύπος αλληλο-μετατρέπονται ανάλογα με τη υγρασία της αργίλου. Το καφέ σύμπλοκο αναπτύσσεται σε συνθήκες, όπου πιθανώς υπάρχουν ιόντα CuOH^+ . Θεωρείται ότι το πράσινο σύμπλοκο είναι ένα π-σύμπλοκο, στο οποίο πραγματοποιείται αντίδραση με το υπόλοιπο νέφος π-ηλεκτρονίων των πυρήνων και συνεπώς δεν υπάρχουν συμμετρικές μεταβολές. Όσο αφορά στο κόκκινο σύμπλοκο, πρέπει να περιέχει συνδεδεμένα κατιόντα ριζών που σχηματίζονται με μεταφορά ηλεκτρονίων από το μητρικό μόριο στο μεταλλικό κατιόν [Mortland, 1970, MacEwan & Wilson, 1980].

2.2.4 Σύνδεση με δεσμό υδρογόνου

Ο δεσμός υδρογόνου αποτελεί πολύ σημαντική διαδικασία στο σχηματισμό σύμπλοκων αργίλων-οργανικών ενώσεων. Παρά το γεγονός ότι δεν είναι τόσο ενεργητικός όσο οι αντιδράσεις των ηλεκτροστατικών δυνάμεων, είναι σημαντικός κυρίως σε μεγάλα μόρια και πολυμερή, όπου πρόσθετοι δεσμοί αυτού του τύπου με μόρια μεγάλου βάρους μπορούν να σχηματίσουν σχετικά σταθερά σύμπλοκα [Mortland, 1970].

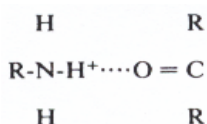
Από τότε που ξεκίνησε η έρευνα για τα οργανικά σύμπλοκα προτάθηκε η θεωρία ότι τα υδρογόνα που έρχονται σε επαφή με άτομα άνθρακα μπορούν να γίνουν ενεργά σε σχηματισμούς δεσμών υδρογόνου με τα οξυγόνα των στρωμάτων των αργιλικών ορυκτών. Ωστόσο, έρευνες που πραγματοποιήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου δεν επιβεβαίωσαν αυτόν τον τύπο σύνδεσης σε σμεκτίτες και βερμικουλίτες, αν και αυτό δεν αποκλείει κάποιου είδους αντίδραση ενός δίπολου ιόντος-υδρογονάνθρακα. Πάντως, είναι σαφές ότι σε όλα τα σύμπλοκα με πολικά μόρια, ένας σημαντικός παράγοντας για τη σταθεροποίησή τους είναι η σύνδεση αυτών των μορίων γύρω από κατιόντα μετάλλων [MacEwan & Wilson, 1980].

Από τις έρευνες με φασματοσκοπία υπερύθρου έχει επίσης δειχθεί ότι ενεργές οργανικές ομάδες μπορούν να συνδέονται με τα κατιόντα μετάλλων με «γέφυρες μορίων νερού». Αυτός ο μηχανισμός περιλαμβάνει τη σύνδεση ενός πολικού οργανικού μορίου με ένα ανταλλάξιμο μεταλλικό κατιόν διαμέσου ενός μορίου νερού στο αρχικό ένυδρο περίβλημα του κατιόντος. Ένα παράδειγμα της σύνδεσης αυτής είναι η αντίδραση μιας κετόνης με ένα ενυδατωμένο ανταλλάξιμο κατιόν M^{+n} :



Αυτό το είδος δεσμού αποδείχθηκε για σύμπλοκα μοντοριλλονίτη με πυριδίνη, βενζοϊκό οξύ, νιτροβενζένιο, αμίδια και οργανικά πολυμερή και είναι πολύ σημαντικό για κατιόντα όπως το Mg^{+2} , τα οποία έχουν αρκετή ενέργεια ενυδάτωσης για να συγκρατήσουν το αρχικό ένυδρο περίβλημα [Mortland, 1970, MacEwan & Wilson, 1980].

Τα οργανικά μόρια μπορούν να συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου ακόμα και μεταξύ τους, γεγονός σημαντικό για μίγματα σύμπλοκων. Όταν το ανταλλάξιμο κατιόν στην άργιλο είναι οργανικό κατιόν, υπάρχει πιθανότητα αντίδρασης με κάποιο άλλο μόριο της οργανικής ένωσης μέσω δεσμού υδρογόνου. Αν το μόριο που συνδέεται με το οργανικό κατιόν έχει χαμηλότερη βασικότητα (basicity), το πρωτόνιο παραμένει στην οργανική ένωση, αλλά μπορεί να διαταράσσεται από αντίδραση με πολικές ομάδες της άλλης ένωσης, όπως φαίνεται παρακάτω [Mortland, 1970, MacEwan & Wilson, 1980]:



Ο δεσμός υδρογόνου μεταξύ των αμινομάδων των ιόντων αλκυλαμμωνίου και των οξυγόνων των πυριτικών στοιβάδων, φαίνεται πως ευθύνεται για τη σταθεροποίηση του προσανατολισμού αυτών των οργανικών κατιόντων μέσα στη δομή του βερμικουλίτη [Mortland, 1970].

2.2.5 Σύνδεση με δυνάμεις *Van der Waals*

Αυτός ο τύπος σύνδεσης πραγματοποιείται μεταξύ όλων των ατόμων, ιόντων ή μορίων, αλλά είναι σχετικά ασθενής. Προκαλείται από την έλξη μεταξύ των ταλαντευόμενων δίπολων σε παρακείμενα άτομα και μειώνεται απότομα με την αύξηση της απόστασης ανάμεσα στα αντιδρώντα σωματίδια. Οι δυνάμεις Van der Waals παρουσιάζουν ιδιαίτερη σημασία στα σύμπλοκα αργίλων-οργανικών ενώσεων και κυρίως στις οργανικές ενώσεις με μεγάλο μοριακό βάρος. Στην περίπτωση μεγάλων κατιόντων οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals επικρατούν τις διαδικασίες της προσρόφησης.

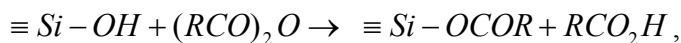
Οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα κυρίως μεταξύ των προσροφημένων μορίων παρά μεταξύ των προσροφημένων μορίων και της επιφάνειας. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι εκτός από το δεσμό υδρογόνου των λειτουργικών ομάδων πραγματοποιείται και μία επιπλέον αντίδραση μεταξύ οργανικών σωματιδίων. Στην περίπτωση των β-σύμπλοκων, οι αντιδράσεις Van der Waals μεταξύ των προσροφημένων μορίων, είναι ο κυριότερος παράγοντας σταθεροποίησής τους [Mortland, 1970, MacEwan & Wilson, 1980].

2.2.6 Σύνδεση με δεσμούς π

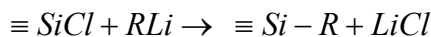
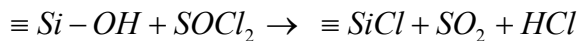
Ένα χαρακτηριστικό των μετάλλων μετάπτωσης είναι η ικανότητά τους να σχηματίζουν σύμπλοκα με μία ποικιλία ουδέτερων μορίων, ιδιαίτερα σε μη κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Τα σύμπλοκα αυτά σχηματίζονται με την προσφορά των π-ηλεκτρονίων ορισμένων οργανικών ενώσεων, όπως βενζολίου, ξυλολίου, τολουολίου κ.λ.π. σε οκταεδρικές άνυδρες Cu^{+2} -αργίλους. Πολύ σαφείς π-δεσμοί έχουν παρατηρηθεί μεταξύ Cu^{+2} μοντμοριλλονίτη και βενζολίου, ξυλολίου, τολουολίου και χλωροβενζολίου [Mortland, 1970, MacEwan & Wilson, 1980].

2.2.7 Ομοιοπολική σύνδεση

Αυτός ο τρόπος σύνδεσης σχηματίζει σύμπλοκα στα οποία τα ενδοστρωματικά μόρια συνδέονται άμεσα με το μοντμοριλλονιτικό υπόστρωμα μέσω ομοιοπολικών δεσμών. Με ειδικές εργαστηριακές τεχνικές είναι δυνατή η πραγματοποίηση μιας τέτοιας σύνδεσης μεταξύ οργανικών ομάδων και πυριτικών ορυκτών. Για παράδειγμα, δεσμοί τύπου Si-O-C μπορούν να σχηματιστούν με επίδραση όξινων ανυδριδίων κατά την αντίδραση [Mortland, 1970]:



όπου R είναι κάποιο αλκύλιο. Με αυτόν τον τρόπο, οι εκτεθειμένες ομάδες υδροξυλίωντων έρχονται σε επαφή με τις οργανικές ενώσεις. Μία άλλη αντίδραση με δύο στάδια περιλαμβάνει το θειονυλοχλωρίδιο [Mortland, 1970]:



2.3 Ενσωμάτωση ουδέτερων οργανικών μορίων σε σμεκτίτες

2.3.1 Διαλύτες στο ενδοστρωματικό διάστημα

Τα μόρια του νερού που βρίσκονται ανάμεσα στα στρώματα μπορούν να αντικατασταθούν από μία ποικιλία ουδέτερων οργανικών μορίων. Ένα τμήμα των οργανικών μορίων μετατρέπουν σε σύμπλοκα ιόντα τα ενδοστρωματικά κατιόντα, ενώ τα υπόλοιπα είναι συνδεδεμένα μεταξύ των περιβλημάτων ενυδάτωσης. Όπως ο κορεσμός των ιόντων στα διαλύματα, έτσι και η δύναμη με την οποία συνδέονται τα ενδοστρωματικά κατιόντα με τα σύμπλοκα μόρια καλύπτει το εύρος από τα χαλαρά συσσωματώματα ως τη σύνδεση σύμπλοκων.

Πολλά οργανικά μόρια εκτοπίζουν ποσοτικά τα μόρια νερού από τα ενδοστρωματικά κατιόντα. Ως εκ τούτου αυτά τα ενδοστρωματικά σύμπλοκα μπορούν να παρασκευαστούν μέσω αντιδράσεων αποξηραμένων στον αέρα σμεκτιτών με οργανικά υγρά. Άλλα οργανικά μόρια, όπως τα νιτρίλια, πρέπει να εισάγονται στα ενδιάμεσα στρώματα κατά την αντίδραση με ξηρούς σμεκτίτες.

Η χρήση αιθυλενογλυκόλης ή γλυκερόλης εφαρμόζεται ευρέως για την αναγνώριση σμεκτιτών και βερμικουλιτών και τον υπολογισμό της ενδοστρωματικής ειδικής επιφάνειας.

Αν η αλληλεπίδραση με οργανικά μόρια είναι ισχυρή, τα κατιόντα κορένονται πλήρως και τα σύμπλοκα μόρια βρίσκονται μεταξύ των κατιόντων και της επιφάνειας των ατόμων οξυγόνου. Για μη ισχυρές αλληλεπιδράσεις τα κατιόντα μπορεί να παραμένουν στην επιφάνεια των πυριτικών στρωμάτων, έτσι ώστε μόνο μερικές από τις πλευρές τους να καταλαμβάνονται από τα σύμπλοκα μόρια [Lagaly, 1984].

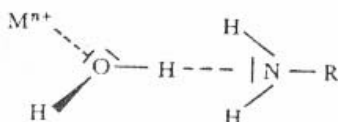
2.3.2 Ενδοστρωματικά σύμπλοκα

Πολλές ενώσεις που σχηματίζουν περιφερειακούς υποκαταστάτες (ligands) είναι ισχυρά ενωμένες με τα ενδοστρωματικά κατιόντα και σχηματίζουν ίδια ή παρόμοια σύμπλοκα με αυτά στο διάλυμα. Παραδείγματα τέτοιων περιφερειακών υποκαταστατών είναι οργανικές ενώσεις όπως διακετύλιο, διοξίνη, οξίμες, θειουρία, ακετυλακετόνη, διπυριδύλιο, πορφυρίνες.

Ειδικά ενδοστρωματικά σύμπλοκα ροδίου-φωσφινίου, όπως το $\text{Rh}(\text{PPh}_3)^{+2}$, χρησιμοποιούνται ως επιλεκτικοί ετερογενείς καταλύτες. Ένα χαρακτηριστικό μεταλλικό σύμπλοκο καταλυτικής αντίδρασης είναι η υδρογόνωση των ακραίων ολεφινών [Lagaly, 1984].

2.3.3 Αντίδραση με βάσεις

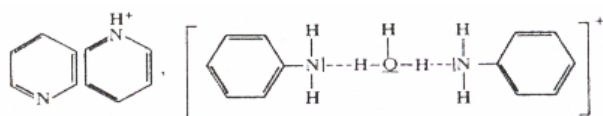
Οι αλειφατικές και αρωματικές αμίνες δε συνδέονται με ιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαίων σε υδατικά διαλύματα. Αυτές οι βάσεις είναι στην πράξη συνδεδεμένες με τα κατιόντα κυρίως μέσω «γεφυρών μορίων νερού». Ο τύπος της σύνδεσης (άμεση ή με γέφυρες μορίων νερού), εξαρτάται από την σκληρότητα Pearson – Schwarzenbach και την αστάθεια των κατιόντων. Η πυριδίνη είναι απευθείας συνδεδεμένη με κατιόντα χαλκού Cu^{+2} , ενώ στην περίπτωση των ενδοστρωματικών κατιόντων Mg^{+2} και Ca^{+2} η σύνδεση πραγματοποιείται με γέφυρες H_2O .



Η ενδοστρωματική προσρόφηση των βάσεων, σε συγκεκριμένες αμίνες, από υδατικά διαλύματα συνοδεύεται με κατιοντοανταλλαγή. Οι πυρήνες με πρόσθετα πρωτόνια ανταλλάσσονται με ενδοστρωματικά κατιόντα. Η ενδοστρωματική αναλογία ανάμεσα στις βάσεις με ή χωρίς πρόσθετα πρωτόνια αυξάνεται με τη μείωση του pH του διαλύματος αλλά αποκλίνει από εκείνη στο διάλυμα.



Η ολική προσρόφηση ως συνάρτηση του pH παρουσιάζει συχνά ένα μέγιστο όριο, επειδή τα πρωτόνια ανταγωνίζονται το σχηματισμό οξέος ή τα ζεύγη οξέος-βάσης, που είναι κυρίως προσροφημένα.



Ενδιαφέρον παρουσιάζει η προσρόφηση νουκλεϊνικών βάσεων, η οποία δεν εξαρτάται μόνο από τον τύπο του αργλικού ορυκτού αλλά και από το είδος και το φορτίο των στρωμάτων του μοντμοριλλονίτη. Συγκεκριμένα η προσρόφηση σε διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3}M γίνεται μέγιστη για φορτίο στρωμάτων 0.27-0.29eq/(Si,Al) $_4\text{O}_{10}$, ενώ για φορτίο $>0.30\text{eq}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ η προσρόφηση είναι γενικά πολύ μικρή.

Η πρωτονίωση των μορίων και η σύνδεσή τους ως ενδοστρωματικά κατιόντα μειώνει τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Απ' την άλλη πλευρά αν τα πρωτονιωμένα και

προσροφημένα σωματίδια αντιστέκονται στην υδρόλυση και τη μικροβιακή αποσύνθεση, το μίγμα εμφανίζει κατά την προσρόφησή τους βιολογική δραστηριότητα [Lagaly, 1984].

2.4 Αντιδράσεις με κατιοντικά τασιενεργά

2.4.1 Ανταλλαγή κατιόντων

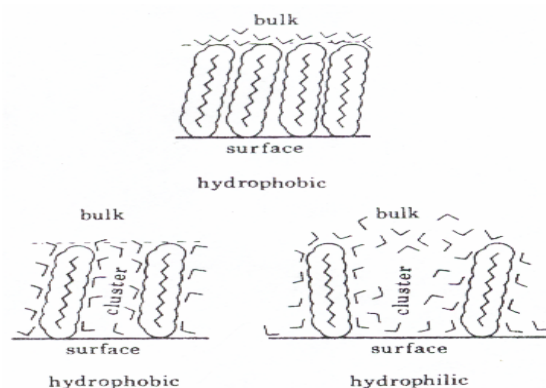
Τα κατιοντικά τασιενεργά ανταλλάσσονται με τα ανόργανα ενδοστρωματικά κατιόντα σε υδατικά διαλύματα με pH 5-7. Στην περίπτωση που τα τασιενεργά είναι ιόντα αλκυλαμμωνίου $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ οι κατάλληλες συγκεντρώσεις για το σκοπό αυτό είναι για $n < 10$ 0.5-2M, για $n = 10-15$ 0.1M και για $n > 15$ 0.05M. Η ολική ποσότητα ιόντων αλκυλαμμωνίου που προσροφώνται ως ενδοστρωματικά κατιόντα, σε συνθήκες ισορροπίας μπορεί να υπερβεί πολύ την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Με ιόντα αλκυλαμμωνίου $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ τα μόρια αλκυλαμίνης $C_nH_{2n+1}NH_2$ προσροφώνται καλύτερα σε $pH > 6$. Τα περισσότερα ζεύγη ιόντων των μορίων αλκυλαμίνης απομακρύνονται με λίγο πλύσιμο. Η ολική απομάκρυνση όμως απαιτεί επίμονο πλύσιμο των δειγμάτων [Lagaly, 1984].

2.4.2 Εφαρμογές και αποτελέσματα της ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου

Η αντίδραση με ιόντα αλκυλαμμωνίου είναι μία απλή τεχνική αναγνώρισης ακόμη και πολύ μικρών ποσοτήτων σμεκτιτών και βερμικουλιτών σε μπεντονίτες, καολίνες, πετρώματα και εδάφη. Επιπλέον αποτελεί μία εναλλακτική μέθοδο προσδιορισμού του φορτίου των αργιλικών στρωμάτων καθώς και της κατανομής του σε σμεκτίτες, βερμικουλίτες και άλλα φυλλώδη ορυκτά. Σε συνδυασμό με τον προσδιορισμό του περιεχομένου σε άνθρακα (μέσω καύσης) η ανταλλαγή ιόντων αλκυλαμμωνίου επιτρέπει ένα γρήγορο και αξιόπιστο ποσοτικό υπολογισμό του σμεκτιτικού περιεχομένου των μπεντονιτών. Ο υπολογισμός αυτός βασίζεται στην υπόθεση ότι η ενδοστρωματική ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (που εξάγεται από το φορτίο των στρωμάτων) των περισσότερων σμεκτιτών είναι περίπου το 80% της ολικής ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (που εξάγεται από το περιεχόμενο σε άνθρακα).

Η σύνδεση των τασιενεργών μέσω ανταλλαγής κατιόντων πάνω στις αργιλικές επιφάνειες είναι μία απλή τεχνική για τη μελέτη των υδροφοβικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Αυξάνοντας τη φόρτιση με τη βοήθεια αυτών των μέσων, αυξάνεται η υδροφοβία. Οι υδροφοβικές αντιδράσεις, που είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές σε βιολογικά συστήματα, βασίζονται στη σύνδεση των πολικών μορίων, κυρίως των μορίων νερού, στην περιοχή επαφής με την ανθρακική αλυσίδα ή με υλικά χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς. Τα πολικά μόρια μεταξύ των ανθρακικών αλυσίδων στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών συνδέονται με συσσωματώματα.

Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων μορίων νερού εντείνεται ακόμη περισσότερο από την επίδραση της πυριτικής επιφάνειας. Η μη φορτισμένη πυριτική επιφάνεια είναι υδροφοβική. Η υδροφιλία της αργιλικής επιφάνειας προέρχεται από τα φορτία επιφανείας και τα αντίστοιχα ανταλλάξιμα ιόντα. Η υδροφοβία δεν απαιτεί πυκνά διευθετημένες αλυσίδες. Υπό αυτές τις συνθήκες σχεδόν όλα τα μόρια νερού σχηματίζουν συσσωματώματα ανάμεσα στις αλυσίδες και στην ελεύθερη υδατική φάση μπορεί να σχηματιστεί μία ασυνέχεια (Σχήμα 2.1). Αν οι αλυσίδες είναι αρχικά πιο μακριά η μία από την άλλη, η ασυνέχεια εξαφανίζεται γιατί η ελεύθερη υδατική φάση διεισδύει μεταξύ των μορίων νερού γύρω από τις αλυσίδες [Lagaly, 1984].



Σχήμα 2. 1: Υδροφοβία και υδροφιλία της πυριτικής επιφάνειας [Lagaly, 1984].

2.4.3 Τεχνικές χρήσεις

Για τεχνικές χρήσεις, η παρασκευή μπεντονιτών ενεργοποιημένων με οργανικές ενώσεις πραγματοποιείται συνήθως μέσω της προσθήκης αλάτων αλκυλαμμωνίου, όπως άλατα διαλκυλ-διμεθυλαμμωνίου, σε διαλύματα διασπορών νατριούχων μπεντονιτών (αλκαλική ενεργοποίηση μπεντονιτών). Ακόμη ανάλογα με την εφαρμογή, τα άλατα μπορούν να ενσωματωθούν σε μπεντονιτικές πάστες.

Οι υδροφοβικοί μπεντονίτες χρησιμοποιούνται ως παχυντές ή για την πρόκληση ή τη βελτίωση των θιξοτροπικών ιδιοτήτων ορισμένων υλικών, όπως βαφές και κηροί. Επίσης χρησιμοποιούνται ως παράγοντες παρασκευής γέλης σε λιπαντικά, ως συνδετικά υλικά σε άμμους χυτηρίων χωρίς νερό και ως πρόσθετα σε πίσσες, ασφάλτους και βιτουμινούχα γαλακτώματα ή στην παρασκευή στόκου, κεριών, αλοιφών, καλλυντικών και επικαλύψεων με κόλα. Τέλος χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά και ενισχυτικά μέσα σε πολυμερή μίγματα πλαστικών [Lagaly, 1984].

2.5 Αντιδράσεις στα άκρα των επιφανειών

Η αντίδραση με οργανικές ενώσεις στα άκρα των επιφανειών δεν έχει κατανοηθεί λεπτομερώς. Οι δυσκολίες οφείλονται στο εύρος του pH από το οποίο εξαρτάται η επιφανειακή δομή [Lagaly, 1984].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΜΕΚΤΙΤΙΚΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ ΜΕΣΩ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

3.1 Εισαγωγή

Ο χαρακτηρισμός των αργιλικών ορυκτών, που σχετίζεται άμεσα με την επίλυση πολλών προβλημάτων, τα οποία παρουσιάζονται κατά την έρευνα των εδαφών, πραγματοποιείται μέσω τεσσάρων ειδών αντιδράσεων μεταξύ αργίλων και οργανικών ενώσεων. Οι αντιδράσεις αυτές είναι:

- δοκιμές χρωματισμού και προσρόφηση χρωστικών
- προσρόφηση ουδέτερων μορίων συνήθως γλυκερόλης και αιθυλενογλυκόλης
- ενσωμάτωση ουδέτερων μορίων σε καολίνες
- ανταλλαγή των ενδοστρωματικών κατιόντων από ιόντα αλκυλαμμωνίου σε 2:1 αργιλικά ορυκτά.

Η προσρόφηση χρωστικών ουσιών και γλυκερόλης επιτρέπουν μία προκαταρκτική αναγνώριση των ομάδων των αργιλικών ορυκτών. Οι αντιδράσεις ενσωμάτωσης υποδεικνύουν λεπτομερείς διαφορές ανάμεσα στους καολίνες που δεν μπορούν να ανιχνευθούν με XRD και DTA. Η μέθοδος ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου είναι τεχνική για το χαρακτηρισμό των αργίλων με μεγάλη ευαισθησία όσο αφορά στον προσδιορισμό του φορτίου των αργιλικών στρωμάτων [Lagaly, 1981].

3.2 Αντιδράσεις για το χαρακτηρισμό των αργιλικών ορυκτών

3.2.1 Δοκιμές χρωματισμού και προσρόφηση χρωστικών

Διάφορες οργανικές ενώσεις αλλάζουν χρώμα κατά την αλληλεπίδρασή τους με τις αργίλους. Συχνά το χρώμα ποικίλει ανάλογα με την ταυτότητα των αργιλικών ορυκτών. Η ταυτοποίηση των συστατικών των αργιλικών ορυκτών με δοκιμές χρωματισμού είναι μία απλή και σύντομη διαδικασία, αλλά η εφαρμοσιμότητά της είναι περιορισμένη εξαιτίας της ανάμιξης των υπόλοιπων ορυκτολογικών συστατικών των αργίλων. Πολλές αντιδράσεις χρωματισμού είναι οξειδοαναγωγικές διαδικασίες και το χρώμα καθορίζεται από άλλους παράγοντες, όπως για παράδειγμα το pH. Οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι βενζιδίνη, σαφρανίνη, πράσινος μαλαχίτης και φθορίζουσες χρωστικές.

Η προσρόφηση της χρωστικής κυανό του μεθυλενίου (methylene blue), μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των αργιλικών ορυκτών. Η μέτρηση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων των

μοντιμοριλλονιτών επιτυγχάνεται σωστά μόνο όταν αυτοί είναι ενεργοποιημένοι με Na. Όταν τα ιόντα Na αντικαθίστανται πλήρως από μόρια κυανού του μεθυλενίου τότε οι άργιλοι αποκτούν ειδική επιφάνεια $17 \times 3,25 = 55 \text{ \AA}^2$. Η ειδική επιφάνεια αυξάνεται σημαντικά κατά τη ρόφηση κυανού του μεθυλενίου σε άλατα Na. Αυτό οφείλεται στο ότι κατά τη διάρκεια των αλκαλικών αντιδράσεων των περισσότερων αλάτων του Na πραγματοποιείται επιπλέον προσρόφηση μορίων υδροξειδίων του κυανού του μεθυλενίου. Σε αντίθεση με το Na, τα ιόντα K επιβραδύνουν τη ρόφηση του κυανού του μεθυλενίου και τα άλατα K δεν αυξάνουν την προσρόφηση του κατά τη διάρκεια της ανταλλαγής κατιόντων. Στη βιομηχανία, η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου εφαρμόζεται ως μία απλή και σύντομη μέθοδος για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας των μπεντονιτών σε σμεκτίτη [Lagaly, 1981].

Το κυανό του μεθυλενίου είναι μία κατιοντική χρωστική, διαλυτή στο νερό με μεγάλη μοριακή απορροφητικότητα. Η προσρόφηση κατιόντων κυανού του μεθυλενίου στις αργίλους, οδηγεί στη συγκέντρωσή τους στην επιφάνεια των ορυκτών και το σχηματισμό κατιόντων διμερών, τριμερών και μεγαλύτερων συσσωματωμάτων των μορίων. Λόγω του μεγάλου αυτοϊονισμού των μορίων νερού στην αργλική επιφάνεια, ένα μέρος των προσροφημένων κατιόντων του κυανού του μεθυλενίου υφίσταται πρωτονίωση. Έτσι κάθε τύπος κυανού του μεθυλενίου έχει τα δικά του χαρακτηριστικά, τα οποία μπορούν να ανιχνευθούν με φασματοφωτομετρικές τεχνικές και στη συνέχεια να αξιολογηθούν για τον προσδιορισμό διαφόρων ιδιοτήτων των αργίλων, όπως το εύρος και η θέση του φορτίου των στρωμάτων, η μορφολογία των σωματιδίων, ο βαθμός διασποράς κ.λ.π.

Σύμφωνα με έρευνες που πραγματοποιήθηκαν μεταξύ αργίλων με διαφορετικό φορτίο στρωμάτων και του κυανού του μεθυλενίου σε υδατικά διαλύματα, βρέθηκε ότι η ισχυρή συσσωμάτωση και η ανακατανομή των κρυσταλλιτών των αργίλων με υψηλό φορτίο στρωμάτων οφείλεται στην εγγύτητα των αρνητικών πλευρών των αργλικών επιφανειών. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η χρωστική προσροφάται αρχικά μόνο σε μέρος των αργλικών σωματιδίων και καθώς ο χρόνος περνάει λαμβάνει χώρα η ανακατανομή των αργλικών κρυσταλλιτών. Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων και της πυκνότητας φορτίου των στρωμάτων στην αντίδραση των χρωστικών με διάφορα πυριτικά στρώματα είναι ένα θέμα που μέχρι σήμερα απασχολεί τους επιστήμονες [Bujdak et al., 1998, Neumann et al., 2002].

3.2.2 Προσρόφηση αιθυλενογλυκόλης και γλυκερόλης

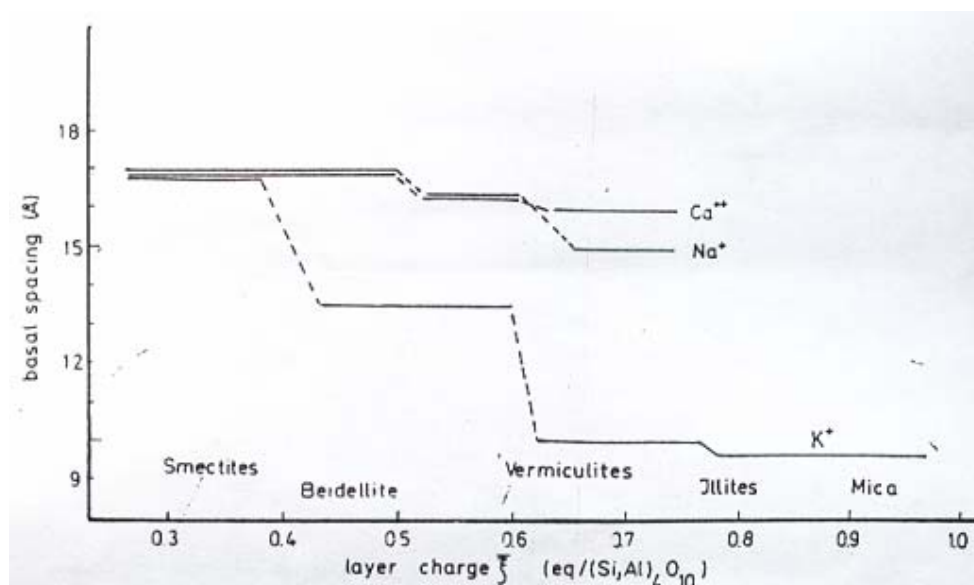
Η προσρόφηση αιθυλενογλυκόλης ή γλυκερόλης σε αργίλους με δομή 2:1 είναι η δεύτερη πιο ευρέως εφαρμοζόμενη αντίδραση μεταξύ αργίλων και οργανικών ενώσεων για το χαρακτηρισμό των αργλικών ορυκτών. Στο Σχήμα 3.1, φαίνεται η σχέση μεταξύ των κύριων ανακλάσεων των αργλικών στρώσεων και του φορτίου των στρωμάτων των σμεκτιτών βερμικουλίτη και μαρμαρυγιών (ιλλίτη) μετά από κορεσμό με αιθυλενογλυκόλη. Τα πλατό

που σχηματίζονται, φανερώνουν το σχηματισμό σύμπλοκων γλυκόλης με ένα και δύο στρώματα, με κύριες ανακλάσεις στα 13-14 Å και 16-17 Å αντίστοιχα [Lagaly, 1981].

Τέτοιου είδους δεδομένα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το διαχωρισμό των 2:1 αργιλικών ορυκτών, εφόσον οι άργιλοι είναι κορεσμένες με ιόντα Ca ή K. Εντούτοις, οι θέσεις των βημάτων δεν μπορούν να καθοριστούν με ακρίβεια και είναι αδύνατο να διακριθούν μεταξύ αργιλικών κρυσταλλιτών με φορτίο στρωμάτων στην ακτίνα μετάβασης, που σημειώνεται στο Σχήμα 3.1 με διακεκομμένες ευθείες. Πρέπει να σημειωθεί περαιτέρω ότι, τα όρια που καθορίζονται από την προσρόφηση αιθυλενογλυκόλης, όπως για παράδειγμα το όριο μεταξύ σμεκτίτη και βερμικουλίτη που φαίνεται στο Σχήμα 3.1, δεν συμπίπτουν με τους επίσημους ορισμούς για τη δομή των ορυκτών της AIPEA.

Μία άλλη εφαρμογή της προσρόφησης της αιθυλενογλυκόλης είναι ο καθορισμός της ολικής ειδικής επιφάνειας των σμεκτιτών από την ποσότητα της γλυκόλης που προσροφάται.

Κάποιοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι για το χαρακτηρισμό των αργιλικών ορυκτών με τη μέθοδο αυτή είναι προτιμότερη η χρήση αιθυλενογλυκόλης παρά γλυκερόλης. Άλλοι πάλι προτείνουν για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας τη χρήση μονο-αιθυλικής αιθυλενογλυκόλης (ethyl glycol monoethyl) παρά απλής γλυκόλης [Lagaly, 1981].

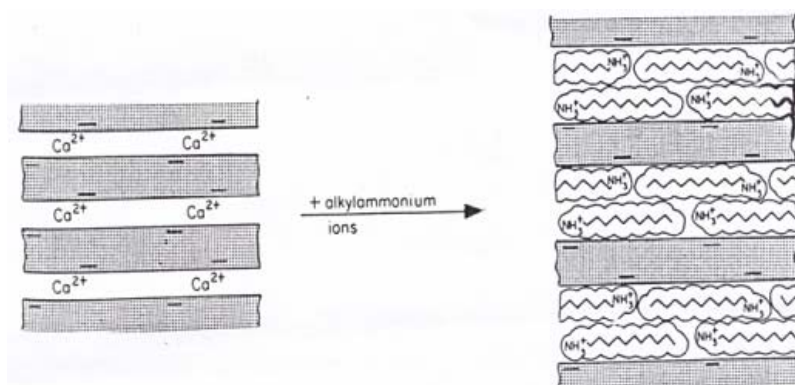


Σχήμα 3.1: Κύριες ανακλάσεις αργιλικών ορυκτών μετά από προσρόφηση αιθυλενογλυκόλης [Lagaly, 1981].

3.2.3 Ανταλλαγή ιόντων αλκυλαμμωνίου σε σμεκτίτες

Μία γνωστή μέθοδος για το χαρακτηρισμό των σμεκτιτών και τον καθορισμό του φορτίου των στρωμάτων τους είναι η ανταλλαγή των ενδοστρωματικών κατιόντων τους από ιόντα αλκυλαμμωνίου. Στο Σχήμα 3.2, που αποτελεί μόνο ένα παράδειγμα της ενδοστρωματικής δομής, παρουσιάζεται η ανταλλαγή ιόντων αλκυλαμμωνίου σε 2:1 αργιλικά ορυκτά. Η δομή εξαρτάται από την πυκνότητα του φορτίου και το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (Σχήμα 3.3). Τα ιόντα αλκυλαμμωνίου με μικρή αλυσίδα τοποθετούνται σε

μονοστρώματα, ενώ τα ιόντα με μεγάλη αλυσίδα σε διπλά στρώματα. Τρία στρώματα ανθρακικών αλυσίδων με κάμπειες παρατηρούνται μόνο στην περίπτωση σμεκτιτών υψηλού φορτίου στρωμάτων.



Σχήμα 3.2: Ανταλλαγή ιόντων αλκυλαμμωνίου σε αργιλικά ορυκτά τριών στρωμάτων [Lagaly, 1981]

Οι διαφορετικοί τύποι μπεντονιτών μπορούν εύκολα να ανιχνευθούν από τις κύριες ανακλάσεις των βασικών επιπέδων. Η κύρια ανάκλαση των σμεκτιτών που έχουν κορεστεί με αλκυλαμμώνιο αυξάνεται σε βήματα με την αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας (Σχήμα 3.3). Όπως φαίνεται στο σχήμα οι κύριες ανακλάσεις του μονού και διπλού στρώματος είναι 13.6Å και 17.7Å αντίστοιχα.

Το μονόστρωμα επαναδιευθετείται σχηματίζοντας διπλό στρώμα εφόσον η επιφάνεια του επιπέδου απλωμένου ιόντος αλκυλαμμωνίου γίνεται μεγαλύτερη από την αντίστοιχη διαθέσιμη περιοχή στην ενδοστρωματική επιφάνεια. Η επιφάνεια αυτή είναι ο διαθέσιμος χώρος για ένα μονοστρωματικό κατιόν στην ενδοστρωματική επιφάνεια:

$$A_e = a_o \times b_o / 2\xi,$$

όπου a_o και b_o είναι οι διαστάσεις της κυψελίδας του σμεκτίτη ($=2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$) και ξ είναι η πυκνότητα φορτίου ($=$ αριθμός ενδοστρωματικών κατιόντων ανά $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$). Στο σημείο όπου γίνεται η μετάβαση από το μονό στο διπλό στρώμα κατιόντων, η επιφάνεια του ιόντος αλκυλαμμωνίου A_c , ($A_c = 5,7n_c + 14A^2$, όπου $n_c =$ αριθμός των ατόμων άνθρακα της ανθρακικής αλυσίδας) γίνεται ίση με την αντίστοιχη επιφάνεια A_e . Σε αυτήν την περίπτωση το φορτίο στρωμάτων υπολογίζεται από το λόγο $a_o \times b_o / 2A_c = \xi$. Για μικρούς κρυσταλλίτες πρέπει στον υπολογισμό του φορτίου να λαμβάνεται υπόψη το σφάλμα που σχετίζεται με το μέγεθος των κρυσταλλιτών, επειδή τα ιόντα αλκυλαμμωνίου κοντά στα κρυσταλλικά άκρα υφίστανται πίεση προς τα έξω από τις ενδοστρωματικές περιοχές. Η σχέση μεταξύ του κρίσιμου μεγέθους της ανθρακικής αλυσίδας n_c στο σημείο μετάβασης από το μονό στο διπλό στρώμα και η πυκνότητα των ενδοστρωματικών κατιόντων ξ (δηλαδή το φορτίο στρωμάτων) για μοντμοριλλονίτες με σωματίδια διαφορετικού μεγέθους δίνεται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Σχέση μεταξύ του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας n_c και της πυκνότητας ενδοστρωματικών κατιόντων ξ (διοκταεδρικοί σμεκτίτες, $a_o b_o = 46.5$, $A_c = 5.7n_c + 14$) [Lagaly, 1981].

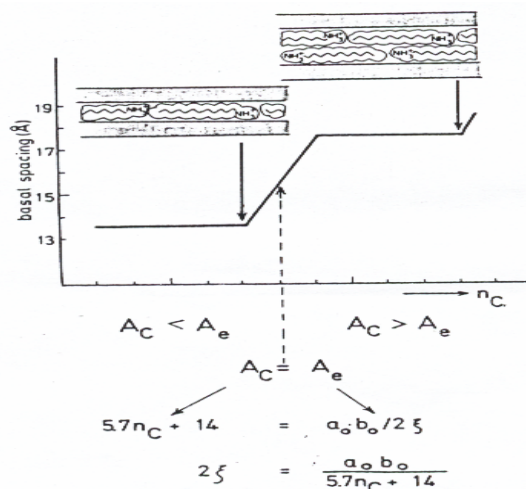
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1					
n_c	$A_c(\text{\AA}^2)$	Διάμετρος σωματιδίου (Å)			
		400	600	1000	>1000
6	48	0.51	0.50	0.50	0.49
7	54	0.46	0.45	0.44	0.44
8	59	0.42	0.41	0.40	0.39
9	65	0.39	0.38	0.37	0.36
10	71	0.36	0.35	0.34	0.33
11	76	0.34	0.33	0.32	0.31
12	82	0.31	0.30	0.29	0.29
13	88	0.29	0.29	0.28	0.27
14	93	0.28	0.27	0.26	0.25
15	99	0.27	0.26	0.25	0.24
16	105	0.255	0.245	0.235	0.22
17	110	0.246	0.234	0.225	0.21
18	116	0.235	0.224	0.214	0.20

όπου A_c είναι η επιφάνεια του ιόντος αλκυλαμμωνίου και n_c είναι ο αριθμός ατόμων άνθρακα του αλκυλίου των ιόντων αλκυλαμμωνίου

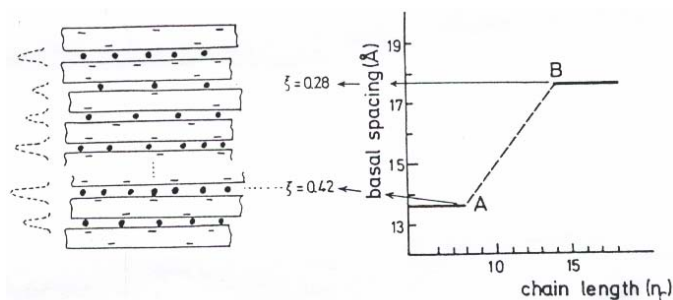
Ο προσδιορισμός των ορίων της πυκνότητας του φορτίου είναι μία απλή και αξιόπιστη μέθοδος για το χαρακτηρισμό των σμεκτιτών. Από τη λεπτομερή ανάλυση της περιοχής μετάβασης από μονό σε διπλό στρώμα ιόντων αλκυλαμμωνίου μπορούν να κατασκευαστούν τα διαγράμματα κατανομής φορτίου. Ένα τέτοιο παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5, όπου φαίνεται η σχέση της συχνότητας των ενδοστρωματικών διαστημάτων με διάφορες πυκνότητες κατιόντων. Το 59% των ενδοστρωματικών κατιόντων έχει φορτίο περίπου $0.3eq/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$, το 18% γύρω στα 0.35 και το 23% φορτίο μεγαλύτερο από $0.4eq/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$.

Προκειμένου να κατασκευαστούν τα ιστογράμματα των κατανομών του φορτίου, καθορίζονται τα κλάσματα των στρωμάτων των 17.6\AA (διπλά στρώματα των ιόντων αλκυλαμμωνίου) από τη φαινόμενη τιμή d_{001} για κάθε τιμή του n_c χρησιμοποιώντας τις καμπύλες μετανάστευσης των κορυφών. Οι ανακλάσεις του σμεκτίτη από μπεντονίτη της Νέας Ζηλανδίας για $n_c = 8, 9, 10, 11, 12$ και 13 είναι $13.6, 14.5, 15, 15.4, 16.4$ και 17.7\AA . Για τις ανακλάσεις των 13.6\AA ($n_c=8$) και 14.5\AA ($n_c=9$), το κλάσμα των διπλών στρωμάτων κυμαίνεται από 0% ($n_c=8$) ως 23% ($n_c=9$). Εξάλλου το 23% του συνόλου των ενδοστρωματικών διαστημάτων έχουν πυκνότητες φορτίου μεταξύ 0.40 και 0.37. Από τα 15\AA , όπου $n_c=10$, φαίνεται ότι το 32% είναι διπλά στρώματα, δηλαδή το $32-23=9\%$ των ενδοστρωματικών διαστημάτων έχουν πυκνότητα φορτίου από 0.37 έως 0.34. Με τον ίδιο

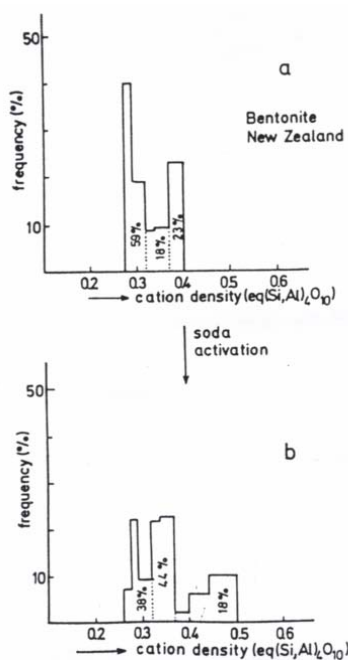
τρόπο αξιολογούνται τα διαστήματα για $n_c=11-13$, οπότε και κατασκευάζονται τα ιστογράμματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5 [Lagaly, 1981].



Σχήμα 3.3: Μονά και διπλά στρώματα αλκυλαμμωνίου σε σμεκτίτες και υπολογισμός της πυκνότητας φορτίου ξ στην περιοχή μετάβασης σύμφωνα με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας n_c [Lagaly, 1981].



Σχήμα 3.4: Μετάβαση από μονό σε διπλό στρώμα ιόντων αλκυλαμμωνίου σε σμεκτίτες με ετερογενή φορτία: από n_c στο σημείο A (υψηλότερη ενδοστρωματική πυκνότητα κατιόντων) ως n_c στο σημείο B (χαμηλότερη ενδοστρωματική πυκνότητα κατιόντων) [Lagaly, 1981].



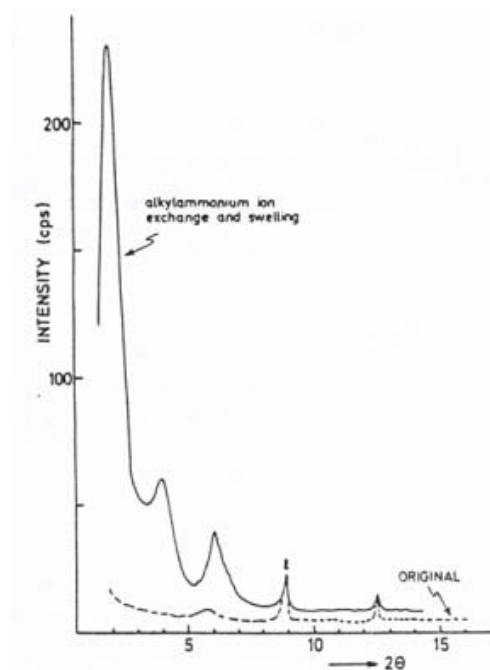
Σχήμα 3.5: Κατανομή φορτίου των μοντοριλλονιτικών συστατικών ενός μπεντονίτη από τη Νέα Ζηλανδία. α. Αρχικό δείγμα, β. Μετά από βιομηχανική ενεργοποίηση με ανθρακικό νάτριο [Lagaly, 1981].

3.3 Εφαρμογές της ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου

3.3.1 Έρευνα σε μπεντονίτες

Οι μπεντονίτες περιέχουν διαφορετικές ποσότητες σμεκτιτών. Ο καθορισμός του φορτίου των σμεκτιτικών στρωμάτων μέσω χημικών αναλύσεων απαιτεί αρχικά τον πλήρη αποχωρισμό του σμεκτίτη ή τον ακριβή προσδιορισμό της ποσότητας των συστατικών τους. Στη συνέχεια πρέπει να εκτιμηθεί η χημική σύσταση, πράγμα το οποίο πιθανόν να αποτελεί μία δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία, που μπορεί να αποφευχθεί με την εφαρμογή της μεθόδου ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου. Για τον προσδιορισμό του χαμηλού φορτίου των στρωμάτων των σμεκτιτών και τον καθορισμό της κατανομής του με ακρίβεια, πραγματοποιούνται μετρήσεις με ακτίνες $-X$.

Μικρές ποσότητες σμεκτιτών (5%) που δεν μπορούν να εξεταστούν με περιθλασιμετρία ακτίνων- X , ανιχνεύονται μετά από προσρόφηση αλκυλαμμωνίου. Μάλιστα, η ευαισθησία των μετρήσεων αυξάνεται αν τα παράγωγα αλκυλαμμωνίου είναι διαλυμένα σε αλκοόλες (Σχήμα 3.6). Η αντικατάσταση των ανόργανων κατιόντων των ενδιάμεσων στρωμάτων από οργανικά κατιόντα και η διόγκωση με οργανικές ενώσεις αυξάνει την ένταση των ανακλάσεων κατά 100 και πλέον φορές [Lagaly, 1981].



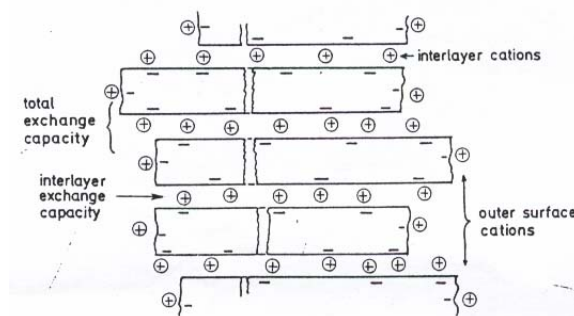
Σχήμα 3.6: Ένταση των κύριων ανακλάσεων ενός σμεκτίτη μετά από ανταλλαγή ιόντων αλκυλαμμωνίου και διόγκωση [Lagaly, 1981].

3.3.2 Φορτίο στρωμάτων και ικανότητα ανταλλαγής ιόντων

Με τη μέθοδο ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου μετριέται η πυκνότητα των ενδοστρωματικών κατιόντων και ως εκ τούτου προσδιορίζεται η ικανότητα ανταλλαγής της

αργίλου. Για να υπολογιστεί η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων από την πυκνότητά τους θα πρέπει να είναι γνωστό το μοριακό βάρος που αντιστοιχεί στη μισή κυψελίδα. Για μοντοριλλονίτες το βάρος αυτό ισούται με 360g περίπου. Σ' αυτήν την περίπτωση η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων είναι: $1000 \times \xi / 360$ (mEq/g) ή $278 \times \xi$ (mEq/100g), όπου ξ είναι το φορτίο των στρωμάτων. Έτσι η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων των ενδιάμεσων στρωμάτων μπορεί να προσδιοριστεί απλά από τις μετρήσεις των κύριων ανακλάσεων.

Συνήθως η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων που μετριέται από την ανταλλαγή κατιόντων είναι η συνολική ικανότητα ανταλλαγής. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων των ενδοστρωματικών περιοχών υπολογίζεται αφαιρώντας από αυτήν τον αριθμό των κατιόντων που συνδέονται στα κρυσταλλικά άκρα (Σχήμα 3.7). Το ποσοστό των κατιόντων στα άκρα των κρυστάλλων μπορεί να υπολογιστεί συγκρίνοντας την ολική ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων με αυτήν στις ενδοστρωματικές περιοχές (από την ανταλλαγή ιόντων αλκυλαμμωνίου). Για πολλούς σμεκτίτες η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων των ενδοστρωματικών περιοχών είναι περίπου το 80% της συνολικής ικανότητας ανταλλαγής (το υπόλοιπο 20% προέρχεται από τα κατιόντα στα άκρα των κρυστάλλων). Η αναλογία της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων στις ενδοστρωματικές περιοχές προς τη συνολική κυμαίνεται από 0.6 έως 0.9. Η διακύμανση της πυκνότητας του φορτίου των άκρων προσδίδει στους μπεντονίτες με βιομηχανική εφαρμογή κάποιες ιδιαίτερες ιδιότητες. Για παράδειγμα, υπάρχουν ενδείξεις ότι υπάρχει κάποιου είδους συσχέτιση μεταξύ της πυκνότητας του ενδοστρωματικού φορτίου και των ρεολογικών ιδιοτήτων των μπεντονιτών [Lagaly, 1981].



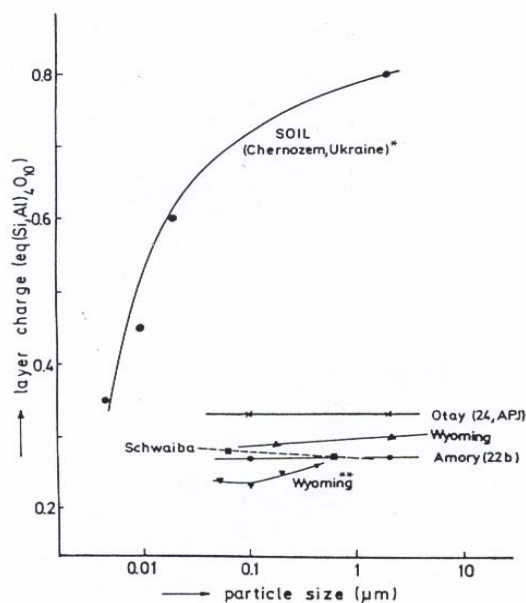
Σχήμα 3.7: Ανταλλάξιμα κατιόντα των σμεκτιτικών κρυστάλλων [Lagaly, 1981].

3.3.3 Μέγεθος σωματιδίων και φορτίο στρωμάτων

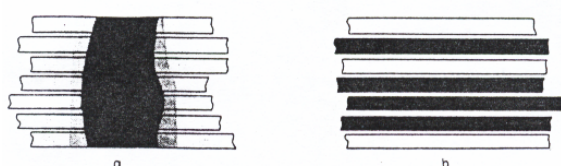
Η σχέση μεταξύ του φορτίου των στρωμάτων και του μεγέθους των σωματιδίων συγκεντρώνει το ενδιαφέρον των επιστημόνων που ασχολούνται με το έδαφος και κυρίως με τους μηχανισμούς γένεσης και αποσάθρωσης των μαρμαρυγιών. Στο Σχήμα 3.8 φαίνεται ότι στα κλάσματα δείγματος από έδαφος Chernozem, το φορτίο των στρωμάτων των 2:1 ορυκτών μειώνεται καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων υποδεικνύοντας το μετασχηματισμό του ιλλίτη σε σμεκτίτη. Αντίθετα, το φορτίο των στρωμάτων των σμεκτιτών των μπεντονιτών είναι ανεξάρτητο από το μέγεθος των σωματιδίων.

Αν η αποσάθρωση των μαρμαρυγιών σε σμεκτίτη πραγματοποιείται από τα άκρα των κρυστάλλων προς το κέντρο, μπορεί να υποθεθεί ότι η πυκνότητα του φορτίου των σμεκτιτών μειώνεται από το εσωτερικό προς τα άκρα (Σχήμα 3.9a). Στο Σχήμα 3.9b, παρουσιάζεται μία άλλη διαδικασία, όπου κατά την αντίδραση της αποσάθρωσης, τα στρώματα αποκτούν μία πιο ομοιόμορφη κατανομή του φορτίου, ενώ η πυκνότητά του διαφέρει από στρώμα σε στρώμα.

Για τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων των σμεκτιτών πραγματοποιείται επεξεργασία τους με υδροφθορικό οξύ. Στη συνέχεια μετά την ανταλλαγή ιόντων αλκυλαμμωνίου παρατηρούνται μεταβολές στο φορτίο των στρωμάτων. Με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων η πυκνότητα του φορτίου αυξάνεται ελάχιστα, αλλά μειώνεται η ετερογένειά του. Τα φορτία είναι πιο ομοιόμορφα κατανομημένα στο κέντρο των σωματιδίων απ' ό,τι στα περιθώριά τους. Επίσης καταδεικνύεται ότι η κατανομή του φορτίου μεταβάλλεται αρχικά, ενώ στη συνέχεια με περαιτέρω μείωση του μεγέθους των σωματιδίων παραμένει σταθερή. Υπάρχει μία μικρή περιοχή στα κρυσταλλικά άκρα, η οποία συνεισφέρει περισσότερο στην ετερογένεια του φορτίου. Αν και η κατανομή στον πυρήνα είναι πιο ομοιόμορφη απ' ό,τι στα περιθώρια, ωστόσο χαρακτηρίζεται από τυχαία μεταβλητότητα του φορτίου [Lagaly, 1981].



Σχήμα 3.8: Διακύμανση του μέσου φορτίου των στρωμάτων σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων [Lagaly, 1981].

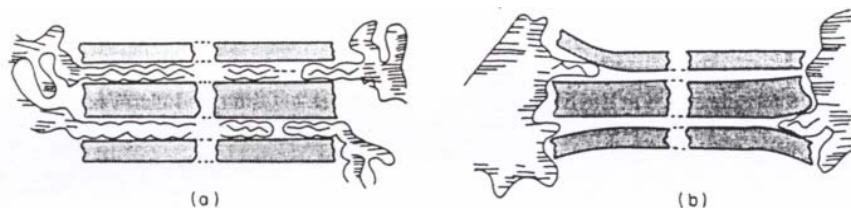


Σχήμα 3.9: Διαδικασία αποσάθρωσης μαρμαρυγία α). από τα άκρα προς το κέντρο, β). σε ξεχωριστά στρώματα [Lagaly, 1981].

3.3.4 Σύμπλοκα οργανικών ενώσεων με αργίλους

Οι σμεκτίτες των εδαφών που εξετάζονται με ακτίνες-Χ επιδεικνύουν πολύ φτωχά κρυσταλλωμένες δομές. Αυτό οφείλεται κυρίως στην αποσάθρωση, αλλά μπορεί να αποτελεί και συνέπεια της προσρόφησης οργανικών ενώσεων. Κάποιες φυσικές μακρομοριακές ενώσεις διεισδύουν ανάμεσα στα στρώματα, συνήθως χωρίς να προηγηθεί κανονική διόγκωση των στρωμάτων. Άλλες πάλι οργανικές ενώσεις δεν διεισδύουν μεταξύ των στρωμάτων αλλά αγκυρώνονται στα θρυμματισμένα (frayed) άκρα (Σχήμα 3.10). Ωστόσο και στις δύο διαδικασίες μπορεί να μειωθεί πολύ η ένταση των κύριων ανακλάσεων.

Παρόμοιες μεταβολές παρατηρούνται μετά από προσρόφηση πρωτεΐνης (ωοαλβουμίνη, λυσοζύμη). Η ωοαλβουμίνη με μικρούς χρόνους αντίδρασης δε διεισδύει ανάμεσα στα στρώματα, αλλά μόλις αυτά ανοίξουν από τα ιόντα αλκυλαμμωνίου, τα πρωτεϊνικά μόρια ασκούν πίεση στο πλέγμα και προκαλούν, λόγω του μήκους της ανθρακικής τους αλυσίδας, μη συνηθισμένες διακυμάνσεις της ανάκλασης. Ένα άλλο παράδειγμα, όπου παρατηρείται στενή σύνδεση μακρομορίων στις εξωτερικές επιφάνειες και τα θρυμματισμένα άκρα καθώς και μερική διείσδυση ανάμεσα στα στρώματα εφόσον προηγηθεί διόγκωση του κρυσταλλικού πλέγματος από ιόντα αλκυλαμμωνίου, είναι οι Ανδαλουσιανοί σμεκτίτες Black Earth.



Σχήμα 3.10: Αντιδράσεις αργίλου- πρωτεΐνης. α). Διείσδυση πρωτεΐνης ανάμεσα στα αργιλικά στρώματα, β). Αγκύρωση πρωτεΐνης στα άκρα ή στα θρυμματισμένα άκρα [Lagaly, 1981].

Από το παράδειγμα αυτό επιβεβαιώνεται ότι τα εξωτερικά προσροφημένα μακρομόρια εισέρχονται στα ενδοστρωματικά διαστήματα κατά τη διάρκεια αντιδράσεων που οδηγούν στο άνοιγμα του αργιλικού στρώματος. Σε αυτήν την περίπτωση οι επιφανειακές ιδιότητες και η τάση για αντίδραση του σμεκτίτη μπορεί μεταβάλλονται σε σχέση με αυτές του καθαρού σμεκτίτη. Γι' αυτό το λόγο μπορεί να υποθεθεί ότι οι διαφορετικές ιδιότητες είναι αποτέλεσμα της προσρόφησης οργανικής ύλης στα άκρα ενός τέτοιου σμεκτίτη [Lagaly, 1981].

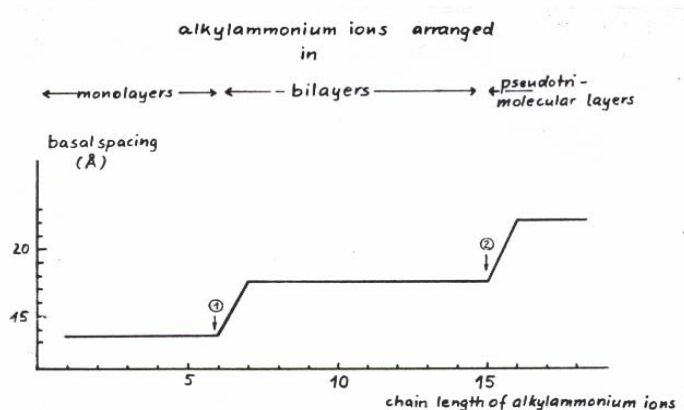
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.

ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΛΚΥΛΑΜΜΩΝΙΟΥ

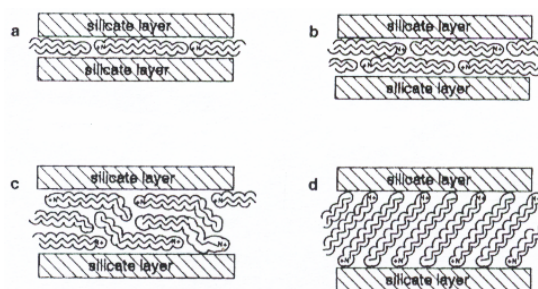
4.1 Γενικά

Λόγω του μεγάλου μεγέθους των κατιόντων αλκυλαμμωνίου, ο προσανατολισμός τους στο ενδοστρωματικό διάστημα προκαλεί σημαντικές επιδράσεις στις κύριες ανακλάσεις. Η αύξηση του μεγέθους της ανθρακικής αλυσίδας των ιόντων αλκυλαμμωνίου προκαλεί αύξηση των κύριων ανακλάσεων σε δύο στάδια, ως συνέπεια της διευθέτησης των ιόντων σε μονά, διπλά και ψευδο-τριμοριακά στρώματα (Σχήμα 4.1).

Οι τιμές των n_c , στις οποίες τα μονοστρώματα (κύρια ανάκλαση $d_{001}=13.6\text{\AA}$), επαναδιευθετούνται σε διπλά (Σημείο 1, κύρια ανάκλαση $d_{001}=17.7\text{\AA}$) και ψευδο-τριμοριακά στρώματα (Σημείο 2, $d_{001}=21.7\text{\AA}$) ή ακόμη σχηματίζουν διευθέτηση τύπου παραφίνης εξαρτώνται από το φορτίο των στρωμάτων, που προσδιορίζεται συμβατικά από αυτές τις τιμές με μεγάλη ακρίβεια [Lagaly & Weiss, 1975].



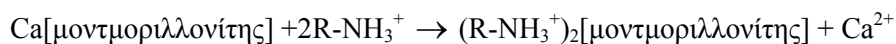
Σχήμα 4.1: Διακύμανση των κύριων ανακλάσεων των μοντιοριλλονιτών n -αλκυλαμμωνίου συναρτήσει του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας των ιόντων αλκυλαμμωνίου [Lagaly & Weiss, 1975].



Σχήμα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση της διευθέτησης των στρωμάτων των ιόντων n -αλκυλαμμωνίου. a). Μονόστρωμα, b). Διπλό στρώμα, c). Ψευδοτριμοριακό στρώμα, d). Στρώμα παραφινικού τύπου υδάτων [Xu et al., 1997].

4.2 Παρασκευή παραγώγων n -αλκυλαμμωνίου

Τα παράγωγα n -αλκυλαμμωνίου παρασκευάζονται για κάθε δείγμα μέσω αντιδράσεων ανταλλαγής κατιόντων:



$$\text{με } \text{R-NH}_3^+ = \text{Cn}_c\text{H}_{2n_c+1}\text{NH}_3^+, \text{ όπου } n_c=6-18$$

Σύμφωνα με τους Lagaly et al. (1976), τα υδατικά διαλύματα του R-NH₃Cl παρασκευάζονται με ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις της αλκυλαμίνης R-NH₂ με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος στους 65°C. Για ενώσεις με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα προστίθεται αιθανόλη σε ποσοστό 10% του μέγιστου όγκου. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίζεται γύρω στο 6.5 και οι συγκεντρώσεις που επιλέγονται είναι: 2N για n_c=6-7, 0.5N για n_c=8-10, 0.1 N για n_c=11-16 και 0.05N για n_c=17-18.

Για τον προσδιορισμό της πυκνότητας του φορτίου τα δείγματα που χρησιμοποιούνται δεν υφίστανται καμία προ-επεξεργασία. Για την παρασκευή των παραγώγων αλκυλαμμωνίου αναμιγνύονται 100mg λεπτόκοκκου υλικού από κάθε δείγμα με 2-3ml διαλύματος χλωριούχου n-αλκυλαμμωνίου (1ml για n_c<10) στους 65°C για τουλάχιστον 24 ώρες. Μετά τη μεταφορά και το πλύσιμο, προστίθεται διάλυμα χλωριούχου n-αλκυλαμμωνίου ίδιου όγκου για άλλες 24 ώρες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται πλύσιμο για πέντε φορές με 3ml αιθανόλης και για οκτώ φορές (δώδεκα φορές για n_c=16-18) με υδατικό διάλυμα αιθανόλης 1:1. Μετά τη ξήρανση των δειγμάτων στον αέρα λαμβάνει χώρα προσεκτική λειοτρίβηση, ξήρανση υπό κενό στους 65°C και ξανά λειοτρίβηση, εισαγωγή σε γυάλινους σωλήνες Lindemann και ξήρανση σε υψηλό κενό (p<0.01Torr) στους 65°C. Οι σωλήνες μετά την απομάκρυνση από το υψηλό κενό σφραγίζονται αμέσως και τα δείγματα ακτινογραφούνται.

Από τις ανακλάσεις (001), οι κύριες ανακλάσεις d_L=1xd₀₀₁ προσδιορίζονται και αναπαριστώνται γραφικά συναρτήσει του n_c. Σε περίπτωση που οι σειρές (001) δεν είναι υποπολλαπλάσιες της d₀₀₁, η d₀₀₁ λαμβάνεται ως η φαινόμενη κύρια ανάκλαση [Lagaly et al., 1976].

4.3 Τύποι μοντμοριλλονιτών

Σύμφωνα με τις διακυμάνσεις της πυκνότητας των ενδοστρωματικών κατιόντων ξ, οι μοντμοριλλονίτες διακρίνονται στους παρακάτω τύπους [Lagaly & Weiss, 1975]:

- ξ_{α,α}: όλα τα ενδοστρωματικά διαστήματα ενός κρυσταλλίτη έχουν την ίδια πυκνότητα κατιόντων, επομένως και φορτίου (ομοιογενής κατανομή φορτίου)
- ξ_{α,β} κ.λ.π.: μέσα σε ξεχωριστούς κρυσταλλίτες τα ενδοστρωματικά διαστήματα με πυκνότητες κατιόντων α και β εναλλάσσονται κανονικά
- ξ_{α,β} (τυχαίες): μέσα σε ξεχωριστούς κρυστάλλους τα ενδοστρωματικά διαστήματα με πυκνότητες κατιόντων α και β εναλλάσσονται τυχαία (τυχαία ενδοστρωμάτωση, ενδοκρυσταλλική ετερογένεια)

- $\xi_{a,b..i}$ ή $\xi_{a,b..i}$ (τυχαίες): υπάρχουν περισσότερες από δύο διαφορετικές πυκνότητες κατιόντων μέσα σε ξεχωριστούς κρυστάλλους, οι οποίες ακολουθούν η μία την άλλη κανονικά ή τυχαία. Περιγραφές διαφορετικών πολύπλοκων επιπέδων είναι πιθανές. Το σύστημα μπορεί να χαρακτηρίζεται μόνο από τη μέση πυκνότητα φορτίου ή από τη μέση τιμή και τις μέγιστες και ελάχιστες τιμές ή από την ολική συχνότητα κατανομής των πυκνοτήτων των κατιόντων.
- $\xi_{\bar{a}, \bar{a}}, \xi_{\bar{a}, \bar{b}}, \xi_{\bar{a}, \bar{b}}$ (τυχαίες) κ.λ.π., $\xi_{\bar{a}, \bar{b}..i}, \xi_{\bar{a}, \bar{b}..i}$ (τυχαίες): οι πυκνότητες κατιόντων δεν είναι σταθερές μέσα σε ένα ξεχωριστό ενδοστρωματικό διάστημα, αλλά ποικίλουν σε κατευθύνσεις παράλληλες στα πυριτικά στρώματα. Τα $\bar{a}, \bar{b}..i$ δηλώνουν τις μέσες τιμές της πυκνότητας κατιόντων ενός μονού ενδοστρωματικού διαστήματος.
- $\xi_{a,a} + \xi_{b,b}$ ή $\xi_{a,b} + \xi_{a^1,b^1}$ ή $\xi_{a,b..i} + \xi_{a^1,b^1..i^1}$ κ.λ.π.: μηχανικά μίγματα των πρώτων τεσσάρων διαφορετικών τύπων (διακρυσταλλική ετερογένεια).

4.4 Τύποι κατανομής φορτίου

Οι κύριες ανακλάσεις των παραγώγων αλκυλαμμωνίου παρουσιάζουν μεγάλο εύρος ανάλογα με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, λόγω των διαφορετικών τύπων της κατανομής φορτίου (Σχήμα 4.3) οι οποίοι είναι [Lagaly & Weiss, 1975]:

- $\xi_{a,a}$ (ομοιογενής μοντμοριλλονίτης): οι κύριες ανακλάσεις αυξάνουν από 13.6 \AA (μονά στρώματα) έως 17.7 \AA (διπλά στρώματα) (Σχήμα 4.3a)
- $\xi_{a,b}$ και $\xi_{a,a,b}$ (κανονικά εναλλασσόμενα ενδοστρωματικά διαστήματα με πυκνότητες κατιόντων a και b): Η διακύμανση της θέσης των κύριων ανακλάσεων εξαρτάται από τη διαφορά μεταξύ των δύο πυκνοτήτων των κατιόντων a και b . Όταν $a \gg b$, η d_{001} ξεπερνάει τα 20 \AA και οι δομές με δύο ή περισσότερα ενδοστρωματικά διαστήματα μπορούν να ανιχνευθούν. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα για το $\xi_{a,b}$ είναι ο ρεκτορίτης (Σχήμα 4.3e). Με μικρότερες διαφορές στην πυκνότητα κατιόντων, οι σύνθετες δομές με δύο ή περισσότερα διαστήματα, υπάρχουν μόνο για μικρό εύρος των ανθρακικών αλυσίδων (Σχήμα 4.3f)
- $\xi_{a,b}$ (τυχαίες) (ενδοκρυσταλλικά ετερογενής μοντμοριλλονίτης με πυκνότητες κατιόντων a και b που κατανέμονται τυχαία σε ξεχωριστούς κρυστάλλους): στην ακτίνα μετάβασης από τα 13.6 \AA εμφανίζονται ανακλάσεις (001) με ενδιάμεσες d_{001} μεταξύ των 13.6 και 17.7 \AA . Η φαινόμενη ανάκλαση d_{001} εξαρτάται από την αναλογία των ενδοστρωματικών διαστημάτων a και b κάθε κρυστάλλου και το κατά πόσο τυχαία αυτά διαμορφώθηκαν (Σχήμα 4.3b)
- $\xi_{a,b...i}$ (τυχαίες) (ενδοκρυσταλλικά ετερογενής μοντμοριλλονίτης με πυκνότητες κατιόντων μεταξύ των ορίων a και i , από διάστημα σε διάστημα): Το εύρος της

μετάβασης είναι μεγαλύτερο από την πιο μεγάλη διαφορά, δηλαδή μεταξύ της μέγιστης ξ_a και της ελάχιστης ξ_i (Σχήμα 4.3c)

- Ενδοκρυσταλλική ετερογένεια: μηχανικά μίγματα που χαρακτηρίζονται συνήθως από δύο ή περισσότερες σειρές ανεξάρτητων ανακλάσεων (00l) για διακριτά μήκη αλυσίδων (Σχήμα 4.3d).

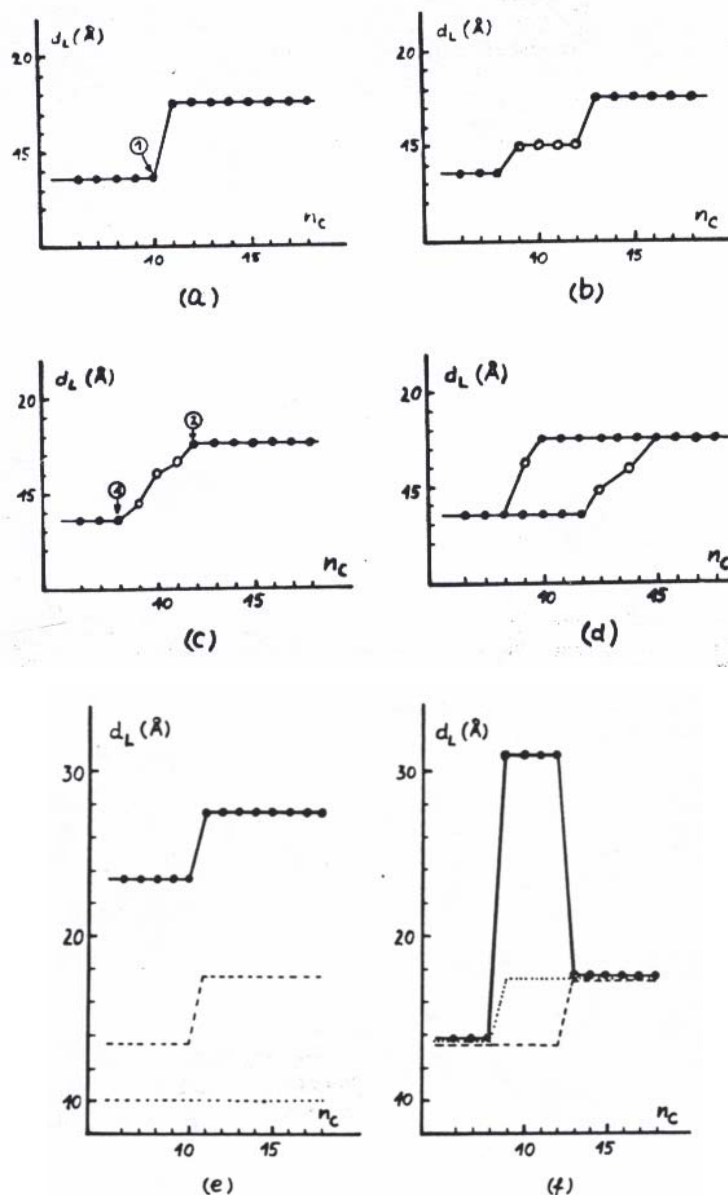
Οι περισσότεροι μοντμοριλλονίτες είναι ετερογενείς. Ομοιογενείς μοντμοριλλονίτες (τύπου ξ_a, a) συναντώνται πολύ σπάνια και πιστεύεται ότι σχηματίζονται μόνο κάτω από πολύ ειδικές συνθήκες. Κάποιοι μοντμοριλλονίτες επιδεικνύουν πρόσθετες ασθενείς ανακλάσεις (00l), οι οποίες αντιστοιχούν σε πολύπλοκες δομές σύμφωνα με το Σχήμα 4.3f. Αυτά τα δείγματα είναι μίγματα μοντμοριλλονιτών τύπου $\xi_a, b, \dots i$ (τυχαίες) με κάποιες ποσότητες μοντμοριλλονιτών τύπου ξ_a, b .

Δομές τύπου ξ_a, b (τυχαίο) είναι σπάνιες. Εντούτοις, τυχόν κατανομή του ξ γύρω από τα $\xi=a$ και $\xi=b$, οδηγεί σε κατανομές φορτίου που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.4, οι οποίες αντιστοιχούν στους πιο ευρέως διαδεδομένους τύπους μοντμοριλλονιτών.

Μίγματα δύο μοντμοριλλονιτών δεν έχουν παρατηρηθεί και πιστεύεται ότι δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένοι. Οι μοντμοριλλονίτες που απαντώνται συχνότερα έχουν πυκνότητα κατιόντων που κυμαίνεται μεταξύ 0.24-0.36, 0.26-0.36, 0.39, 0.42, 0.28-0.42, 0.29-0.42 και 0.31-0.46eq/(Si,Al)₄O₁₀.

Δείγματα μοντμοριλλονιτών που προέρχονται από διαφορετικά κοιτάσματα της ίδιας περιοχής ή ακόμη και από το ίδιο κοιτάσμα, παρουσιάζουν διαφορές της πυκνότητας του φορτίου τους, οι οποίες συχνά είναι τόσο μεγάλες, όσο εκείνες που διαπιστώνονται σε δείγματα από εντελώς διαφορετικές περιοχές. Ένα τέτοιο παράδειγμα, αποτελούν οι διακυμάνσεις της πυκνότητας φορτίου που παρουσιάζουν δείγματα μεταξύ περιοχών, από τη Niederbayern (Γερμανία). Ανεξάρτητα όμως από την εμφάνιση ή μη, διαφορών της πυκνότητας, αυτό που συχνά παρατηρείται είναι ότι πολύ συγγενικά δείγματα παρουσιάζουν διαφορετικές ελάχιστες τιμές φορτίου.

Δείγματα ενός κοιτάσματος από διαφορετικά σημεία μπορεί να διαφέρουν λίγο ή πολύ. Για παράδειγμα, τα δείγματα του κοιτάσματος στο Porndorf (Οκτώβριος 1972) έχουν σχεδόν ίδια κατανομή της πυκνότητας φορτίου. Το κοιτάσμα αυτό σχηματίστηκε από εξαλλοίωση ηφαιστειακών τόφων. Αντίθετα, μοντμοριλλονίτες και σαπωνίτες του Groschlattengrun (Bay, Wald, Γερμανία), οι οποίοι απαντώνται σε μικρές διακλάσεις συμπαγούς φωνόλιθου, διαφέρουν σημαντικά ως προς την πυκνότητα φορτίου τους. Οι διακυμάνσεις αφορούν κυρίως τη χαμηλότερη τιμή της πυκνότητας φορτίου [Lagaly & Weiss, 1975].



Σχήμα 4.3: Κύριες ανακλάσεις d_L των αλκυλαμμωνιούχων μοντιμοριλλονιτών συναρτήσει του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας των ιόντων αλκυλαμμωνίου και τύπος της κατανομής φορτίου (όπου με τα μαύρα και άσπρα σημεία παριστάνονται οι ολόκληρες και μη σειρές (00l)) [Lagaly & Weiss, 1975].

α). ομοιογενείς μοντιμοριλλονίτες τύπου $\zeta a, a$

β). ετερογενείς ενδοκρυσταλλικοί μοντιμοριλλονίτες τύπου $\zeta a, b$ (τυχαίο)

γ). ετερογενείς ενδοκρυσταλλικοί μοντιμοριλλονίτες τύπου $\zeta a, b \dots i$ (τυχαίο)

δ). μίγματα δύο μοντιμοριλλονιτών τύπου $\zeta a, b \dots i$ (τυχαίο)

ε). Τύπος $\zeta a, b$ με μεγάλες διαφορές μεταξύ των ζa και ζb . Εδώ $\zeta a = 1.0$ και $\zeta b = 0.4$. Ενδοστρωματικά διαστήματα με $\zeta a = 1.0$ που ανταλλάσσουν ιόντα αλκυλαμμωνίου πολύ αργά. Μετά από σύντομους χρόνους αντίδρασης οι ανακλάσεις τους παραμένουν σταθερές ≈ 10 Angstroms (...), ενώ τα ενδοστρωματικά διαστήματα με $\zeta b = 0.4$ δίνουν ανακλάσεις 13.6 και 17.7 Angstroms αντίστοιχα (--) και η αναγνωρίσιμη περίοδος ανέρχεται στα 23.6 και 27.7 Angstroms αντίστοιχα.

φ). Τύπος $\zeta a, b$ με μικρές διαφορές μεταξύ ζa και ζb , εδώ $\zeta a = 0.42$ και $\zeta b = 0.31$. Πολύπλοκες δομές λαμβάνουν χώρα μόνο για $n_c = 9-12$. Οι τελείες και οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στις ανακλάσεις των ζa και ζb ενδοστρωμάτων αντίστοιχα.

4.5 Χαρακτηρισμός ομοιογενών και ετερογενών μοντιμοριλλονιτών

Η πυκνότητα του φορτίου ομοιογενών μοντιμοριλλονιτών μπορεί να προσδιοριστεί μέσω χημικών αναλύσεων, ή προσδιορισμού της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων ή

εφαρμογής της μεθόδου αλκυλαμμωνίου ή με τη νέα μέθοδο των Christidis & Eberl (2003). Η μέθοδος του αλκυλαμμωνίου συνήθως δίνει μικρότερες τιμές φορτίου. Σε ετερογενείς μοντμοριλλονίτες οι χημικές αναλύσεις και ο προσδιορισμός της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων δίνουν μόνο μέσες τιμές φορτίου χωρίς πληροφορίες για την κατανομή του φορτίου. Επομένως, συμπεράσματα για την ετερογένεια του φορτίου μπορούν να εξαχθούν μόνο σε συνδυασμό με άλλες πειραματικές έρευνες. Αντίθετα η μέθοδος των Christidis & Eberl (2003) προσδιορίζει και την κατανομή του φορτίου.

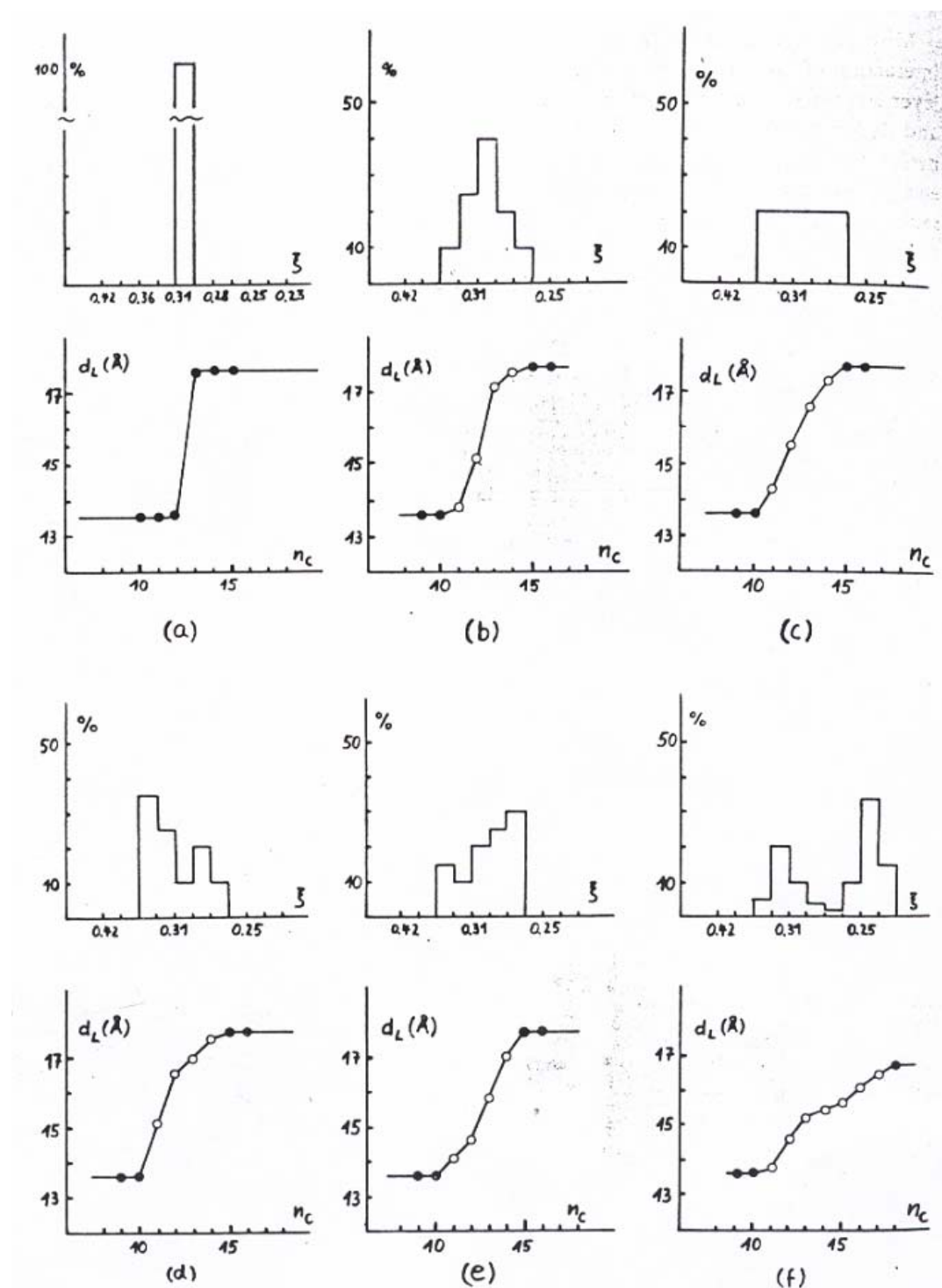
Το πρόβλημα της συνεχούς ή σταδιακής αύξησης του περιεχομένου του νερού στις ενδοστρωματικές θέσεις, λόγω της αύξησης της πίεσης του νερού των πόρων γίνεται μεγαλύτερο σε δείγματα με διαφορετική κατανομή φορτίου.

Σημαντικές ενδείξεις για ανομοιογενή κατανομή φορτίου μπορούν να επιτευχθούν από την αντίδραση των μοντμοριλλονιτών με οργανικά μόρια. Οι άμεσες αναλύσεις, μέσω μεθόδων μετασχηματισμού Fourier, δειγμάτων επεξεργασμένων με αιθυλενογλυκόλη, έδειξαν την ύπαρξη μιας ασύμμετρης κατανομής του φορτίου των στρωμάτων, με αποτέλεσμα την εξαγωγή του γενικευμένου συμπεράσματος ότι «οι αργλικές ομάδες μπορεί να παρουσιάζουν μία συνεχή σειρά φορτίων στρωμάτων».

Οι ετερογενείς μοντμοριλλονίτες χαρακτηρίζονται από ένα ανώτερο και ένα κατώτερο όριο της πυκνότητας κατιόντων, που εύκολα προσδιορίζονται μέσω της μεθόδου αλκυλαμμωνίου [Lagaly & Weiss, 1975].

Μία πιο λεπτομερής εικόνα της κατανομής του φορτίου μπορεί να επιτευχθεί με τη μετατόπιση της θέσης των κύριων ανακλάσεων, με αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας μέσα στο εύρος της μετάβασης από μονή σε διπλή στοιβάδα οργανικών μορίων. Η αύξηση αυτή μπορεί να διαφέρει από δείγμα σε δείγμα. Στο εύρος της μετάβασης, με ανακλάσεις (001) μη υποπολλαπλάσιες της d_{001} ($n_c=11 \rightarrow n_c=14$) σχηματίζονται τυχαία μονές ($d_L=13.6\text{\AA}$) και διπλές στοιβάδες ($d_L=17.7\text{\AA}$) ιόντων αλκυλαμμωνίου. Η αναλογία των διπλών προς τις μονές στοιβάδες αυξάνεται όταν το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας κυμαίνεται από $n_c=11$ έως $n_c=15$.

Χρησιμοποιώντας τις καμπύλες κορυφών-μετανάστευσης (peak migration curves) της μεθόδου του MacEwan, είναι δυνατός ο υπολογισμός της αναλογίας των διπλών στρωμάτων για κάθε τιμή του n_c συναρτήσει της φαινόμενης d_{001} , λαμβάνοντας ως τιμές της d_{001} για τα διπλά στρώματα σε ποσοστό 0% και 100% τα 13.6\AA και 17.7\AA αντίστοιχα. Μέσα σε αυτά τα όρια η αναλογία των διπλών στρωμάτων μεταβάλλεται σχηματίζοντας μία καμπύλη με μορφή «S» του ίδιου τύπου με αυτές που παρουσιάζονται στις καμπύλες «μετανάστευσης» της μεθόδου του MacEwan [Lagaly & Weiss, 1975, Lagaly et al., 1976].



Σχήμα 4.4: Διαφορετικοί τύποι κατανομής φορτίου για ενδοκρυσταλλικά ετερογενείς μοντιμοριλλονίτες σύμφωνα με τις κύριες ανακλάσεις των παραγώγων n-αλκυλαμμωνίου [Lagaly & Weiss, 1975].

Παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου φαίνεται στο Σχήμα 4.4b. Για $n_c=10$ δεν υπάρχουν διπλά στρώματα (0%), ενώ για $n_c=11$ παρατηρείται η εμφάνισή τους σε ποσοστό 10% επί του συνολικού αριθμού στρωμάτων ιόντων αλκυλαμμωνίου. Έτσι το 10% όλων των ενδοστρωματικών διαστημάτων έχουν πυκνότητα κατιόντων που κυμαίνεται από 0.33 έως 0.36eq/(Si,Al)₄O₁₀. Για $n_c=12$, το κλάσμα των διπλών στρωμάτων φτάνει το 35%. Επομένως,

το $35-10=25\%$ όλων των ενδοστρωματικών διαστημάτων έχουν πυκνότητα κατιόντων μεταξύ 0.31 και $0.33\text{eq}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$. Όταν ο αριθμός των ατόμων άνθρακα της αλυσίδας είναι $n_c=13$, η ποσότητα των διπλών στρωμάτων αυξάνεται ακόμη περισσότερο με αποτέλεσμα το $75-35=40\%$ των ενδοστρωματικών διαστημάτων να έχει πυκνότητα από 0.29 έως $0.31\text{eq}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$. Η τιμή της d_{001} για $n_c=14$, δείχνει ότι το 90% των στρωμάτων, που έχουν σχηματίσει τα ιόντα αλκυλαμμωνίου είναι διπλά, με αποτέλεσμα το $90-75=15\%$ των ενδοστρωματικών διαστημάτων να έχει πυκνότητα κατιόντων $0.28-0.29\text{eq}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$. Τέλος το υπόλοιπο 10% έχει πυκνότητα μεταξύ 0.27 και $0.28\text{eq}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$.

Οι καμπύλες συχνότητας με δύο ή περισσότερα ευκρινή μέγιστα, εκτός των καθαρών μέγιστων, μπορούν να ερμηνευτούν ως δομές μικτών στρωμάτων μοντμοριλλονιτών υψηλού και χαμηλού φορτίου (Σχήμα 4.4f). Παρόμοιες καμπύλες λαμβάνονται από κολλοειδή αιωρήματα δειγμάτων με ενδοστρωματική πυκνότητα κατιόντων ξ_a, a και ξ_b, b με ταχεία ετερογενή κροκίδωση [Lagaly & Weiss, 1975].

4.6 Προσδιορισμός της πυκνότητας κατιόντων

Τα ιόντα αλκυλαμμωνίου με μήκη αλυσίδας μέχρι $n_c=6$ (μεταξύ των σημείων 0 και I, Σχήμα 4.5) παρουσιάζουν σταθερή ανάκλαση στα $13.4-13.6\text{\AA}$ και σχηματίζουν μονόστρωμα πάνω στο πυριτικό στρώμα. Τα ιόντα με μεγαλύτερες αλυσίδες (σημεία μεταξύ I και I', Σχήμα 4.5) σχηματίζουν διπλά στρώματα με κύρια ανάκλαση 17.7\AA . Η περαιτέρω μετατόπιση της ανάκλασης σε μικρότερες γωνίες (σημεία μεταξύ II και II', Σχήμα 4.5) υποδεικνύει την μετάβαση σε ψευδοτριμοριακές δομές. Σε αυτήν την περίπτωση, οι πολωμένες ομάδες $-\text{NH}_3^+$ τοποθετούνται κοντά στα πυριτικά στρώματα και οι αλυσίδες στοιβάζονται μαζί σε μία τριμοριακή δομή. Μία τέτοια δομή σχηματίζεται από ειδικές σύμφωνες δομές της ανθρακικής αλυσίδας, που ανήκουν στην κατηγορία των κεκομμένων ισομερών (kink isomers) και είναι ασυνήθιστες στα πυριτικά στρώματα n-αλκυλαμμωνίου.

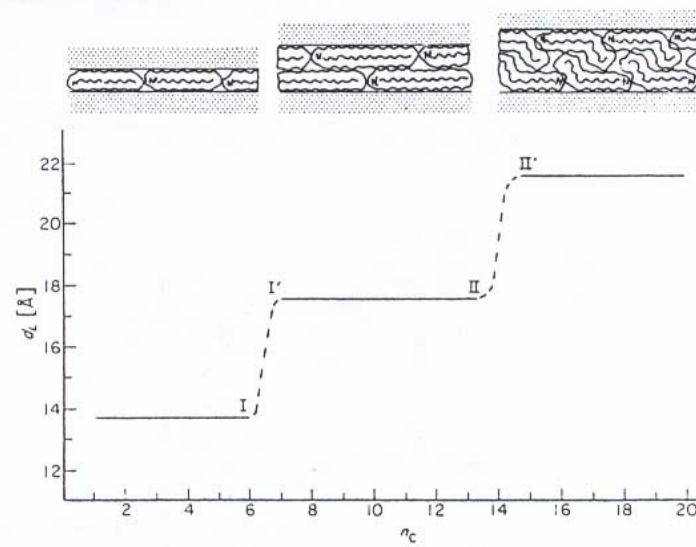
Η εμφάνιση διαφορετικών δομών των ιόντων αλκυλαμμωνίου στα ενδοστρωματικά διαστήματα εξαρτάται από την αναλογία A_e/A_c . Ο A_c είναι η επιφάνεια που καταλαμβάνεται από ένα επίπεδα διευθετημένο ιόν n-αλκυλαμμωνίου για την οποία ισχύει:

$$A_c = 1.26 \times 4.5n_c + 14 (\text{\AA}^2) \quad (1),$$

όπου n_c ο αριθμός των ατόμων άνθρακα της αλυσίδας. Η ισοδύναμη επιφάνεια A_e , είναι η διαθέσιμη επιφάνεια για κάθε μονοσθενές κατιόν στο ενδοστρωματικό διάστημα, με τη θεώρηση ότι τα κατιόντα διευθετούνται σε ένα μονόστρωμα. Επομένως, για την A_e ισχύει:

$$A_e = a_0 b_0 / 2\xi \quad (2),$$

όπου a_0 και b_0 είναι οι διαστάσεις της κυψελίδας του μοντμοριλλονίτη ($=2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ μονάδες) και ξ η πυκνότητα κατιόντων (αριθμός των ενδοστρωματικών κατιόντων ανά $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ μονάδα). Στην περίπτωση διοκταεδρικών μοντμοριλλονιτών $a_0 b_0 \approx 46.5\text{\AA}^2$ και συνεπώς $A_e = 23.3/\xi$.



Σχήμα 4.5: Διακύμανση των θέσεων των κύριων ανακλάσεων των μοντοριλλονιτών *n*-αλκυλαμμωνίου συναρτήσει του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας (n_c) λόγω του σχηματισμού μονών, διπλών και ψευδοτριμοριακών στρωμάτων των ιόντων αλκυλαμμωνίου στα ενδοστρωματικά διαστήματα [Lagaly et al., 1976].

Για μικρές αλυσίδες ($0 \rightarrow I$, Σχήμα 4.5) η αναλογία A_c/A_e είναι μικρότερη από 1.0 και αυξάνεται με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας. Στο σημείο I η αναλογία A_c/A_e γίνεται ίση με την μονάδα. Για $1.0 < A_c/A_e < 2.0$ τα ιόντα αλκυλαμμωνίου διευθετούνται σε διπλά στρώματα και για $A_c/A_e > 2.0$ σε ψευδοτριμοριακά.

Για μήκος αλυσίδας στο σημείο I ($=n_c(I)$):

$$\frac{A_c}{A_e} = \frac{1.26 \times 4.5 n_c(I) + 14}{23.3 / \xi} = 1.0 \quad (3)$$

και έτσι το ξ γίνεται:

$$\xi = \frac{23.3}{5.67 n_c(I) + 14} \quad (4)$$

Εφόσον οι τιμές του n_c είναι ακέραιοι αριθμοί, το ξ μπορεί να προσδιοριστεί μόνο μέσα στα περιορισμένα όρια:

$$\frac{23.3}{5.67 n_c(I) + 14} < \xi < \frac{23.3}{5.67 n_c((I) + 1) + 14} \quad (5)$$

Με τον ίδιο τρόπο η πυκνότητα κατιόντων ξ μπορεί να υπολογιστεί από το σημείο II:

$$\frac{23.3}{5.67 n_c(II) + 14} < \frac{\xi}{2} < \frac{23.3}{5.67 n_c((II) + 1) + 14} \quad (6)$$

Για σωματίδια με μικρό μέγεθος (διάμετρος $< 800 \text{ \AA}$) απαιτείται η πραγματοποίηση μικρών διορθώσεων. Οι αλυσίδες των ιόντων αλκυλαμμωνίου, που συνδέονται κοντά στα κρυσταλλικά άκρα των πυριτικών στρωμάτων, μπορούν ως ένα βαθμό να προεκταθούν έξω από το ενδοστρωματικό διάστημα. Αυτά τα ιόντα δεν καλύπτουν όλη την επιφάνεια A_c πάνω στο πυριτικό στρώμα, με αποτέλεσμα η πυκνότητα ξ να είναι ελαφρώς μεγαλύτερη (γύρω στο 7%) από αυτήν που υπολογίζεται από τις εξισώσεις (4), (5) και (6). Για δείγματα, στα οποία

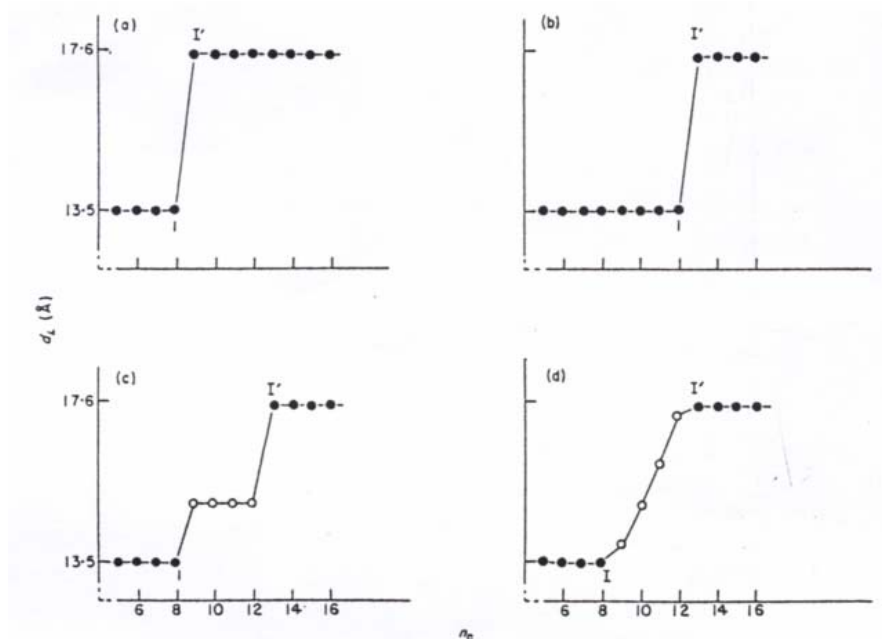
επικρατεί ο βεϊδελλίτης, οι απαιτούμενες διορθώσεις είναι μικρότερες επειδή η κινητικότητα των ιόντων αλκυλαμμωνίου μειώνεται, λόγω της ισχυρής αντίδρασης μεταξύ των ομάδων - NH_3^+ και του αρνητικού φορτίου του πυριτικού στρώματος [Lagaly et al., 1976].

4.7 Προσδιορισμός της κατανομής του φορτίου

Στην περιοχή μετάβασης $I \rightarrow I'$ (Σχήμα 4.5), οι σειρές των βασικών ανακλάσεων (001) είναι ακέραιες, υποδεικνύοντας μία τυχαία εναλλαγή των διαφορετικών ενδοστρωματικών διαστημάτων. Προφανώς, τα ενδοστρωματικά διαστήματα των μονοστρωμάτων είναι αναμεμιγμένα με ενδοστρωματικά διαστήματα διπλών στρωμάτων ιόντων αλκυλαμμωνίου. Τέτοιες δομές προκύπτουν μόνο αν η πυκνότητα φορτίου ξ κυμαίνεται σε διαδοχικά ενδοστρωματικά διαστήματα, όντας χαμηλή στα ενδοστρωματικά διαστήματα των μονοστρωμάτων και υψηλή στα αντίστοιχα διαστήματα των διπλών στρωμάτων. Αυτό αποδεικνύει την υπόθεση της ετερογενούς κατανομής του φορτίου σε πυριτικά στρώματα τύπου 2:1. Η συνεχής αύξηση των κύριων ανακλάσεων στη ζώνη μετάβασης δείχνει ότι η πυκνότητα κατιόντων στα ενδοστρωματικά διαστήματα κυμαίνεται στατιστικά μεταξύ του υψηλότερου και του χαμηλότερου ορίου. Οι ομοιογενείς μοντμοριλλόνιτες (η ίδια πυκνότητα κατιόντων σε κάθε ενδοστρωματικό διάστημα) παρουσιάζουν κύριες ανακλάσεις για $\xi=0.40$ και $\xi=0.30$ (Σχήματα 4.6a και 4.6b). Αν στους κρυστάλλους τα ενδοστρωματικά διαστήματα με $\xi=0.40$ και $\xi=0.30$ κατανέμονται τυχαία, οι κύριες ανακλάσεις μεταβάλλονται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6c. Για μήκος ανθρακικής αλυσίδας με $n_c=8$ όλα τα ενδοστρωματικά διαστήματα καταλαμβάνονται από μονοστρώματα ιόντων αλκυλαμμωνίου. Ωστόσο, για $n_c=9$ όλα τα ενδοστρωματικά διαστήματα με $\xi=0.40$ καταλαμβάνονται από διπλά στρώματα, ενώ σε άλλα με $\xi=0.30$ διατηρούνται τα μονοστρώματα. Λόγω της τυχαίας κατανομής, η ανάκλαση d_{001} κυμαίνεται από τα 13.6\AA έως τα 17.7\AA και οι (001)-σειρές δεν είναι ακέραια υποπολλαπλάσια της d_{001} . Η ακριβής θέση της ανάκλασης εξαρτάται από την αναλογία των ενδοστρωματικών διαστημάτων με πυκνότητα φορτίου $\xi=0.40$ και $\xi=0.30$ και μπορεί να υπολογιστεί με διάφορες μεθόδους που εφαρμόζονται για την ερμηνεία της ενδοστρωμάτωσης. Όταν η αναλογία των διπλών στρωμάτων δεν μεταβάλλεται για $n_c=10$ και 11, η ανάκλαση παραμένει σταθερή. Για $n_c=12$, τα ενδοστρωματικά διαστήματα με $\xi=0.30$ καταλαμβάνονται από δομές διπλών στρωμάτων, η θέση των ανακλάσεων μετατοπίζονται στα 17.7\AA και οι σειρές (001) είναι ακέραια πολλαπλάσια της d_{001} .

Αν η πυκνότητα κατιόντων λαμβάνει διάφορες τιμές μεταξύ των ορίων $0.40 \leq \xi \leq 0.30$ ή κυμαίνεται στατιστικά, τότε η κατανομή του φορτίου έχει τη μορφή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.6d. Το εύρος της περιοχής μετάβασης εξαρτάται μόνο από το υψηλότερο και χαμηλότερο όριο της πυκνότητας κατιόντων. Οι μεγάλες διαφοροποιήσεις της πυκνότητας κατιόντων από διάστημα σε διάστημα προκαλούν μεταβάσεις μεγάλου εύρους. Η

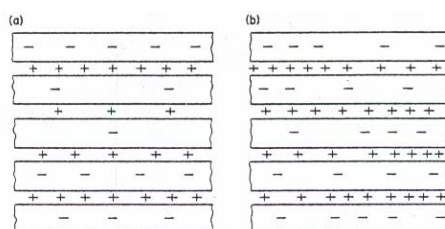
μεταβολή των κύριων ανακλάσεων μέσα στην περιοχή μετάβασης προσδιορίζεται από τις αναλογίες των διαφορετικά φορτισμένων ενδοστρωματικών διαστημάτων.



Σχήμα 4.6: Διακύμανση των κύριων ανακλάσεων των μοντοριλλονιτών *n*-αλκυλαμμωνίου συναρτήσει του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας (n_c) για διαφορετικούς τύπους κατανομής φορτίου: (a,b) Ομοιογενής κατανομή φορτίου, όπου όλα τα ενδοστρωματικά διαστήματα έχουν πυκνότητα α) $\xi=0.40$ και β) $\xi=0.30$, (c) Ετερογενής κατανομή φορτίου, όπου τα ενδοστρωματικά διαστήματα έχουν πυκνότητα $\xi=0.40$ ή $\xi=0.30$ με τυχαία εναλλαγή, (d) Ετερογενής κατανομή φορτίου, όπου η πυκνότητα των ενδοστρωματικών διαστημάτων ποικίλει στατιστικά μεταξύ των ορίων $\xi=0.40$ και 0.30 [Lagaly et al., 1976].

Το υψηλότερο και χαμηλότερο όριο της πυκνότητας των κατιόντων προσδιορίζεται για κάθε n_c από τα σημεία I και I' αντίστοιχα. Αν μπορεί να παρατηρηθεί η μετάβαση σε ψευδο-τριμοριακές δομές, περαιτέρω δεδομένα των ορίων αυτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν με παρόμοιο τρόπο. Έτσι, εφαρμόζοντας την εξίσωση (6) για κάθε n_c , από τα σημεία II και II' λαμβάνονται το υψηλότερο και χαμηλότερο όριο της πυκνότητας κατιόντων.

Οι κύριες ανακλάσεις στην περιοχή μετάβασης με βασικές ανακλάσεις (001) που δεν είναι ακέραια πολλαπλάσια της d_{001} μπορούν να αναλυθούν με μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση των μικτών αργίλων. Μία τέτοια ανάλυση οδηγεί στην κατασκευή διαγραμμάτων της κατανομής του φορτίου.



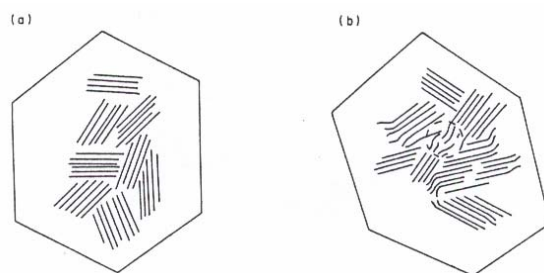
Σχήμα 4.7: (a) Ετερογενής κατανομή φορτίου λόγω της τυχαίας εναλλαγής των διαφορετικά φορτισμένων πυριτικών στρωμάτων, (b) Ετερογενής κατανομή του φορτίου λόγω της πλευρικής διακύμανσης της πυκνότητας φορτίου στο εσωτερικό των πυριτικών στρωμάτων [Lagaly, et al., 1976].

Η ετερογενής κατανομή φορτίου αποδίδεται στην τυχαία εναλλαγή τόσο διαφορετικά φορτισμένων στρωμάτων (Σχήμα 4.7α), όσο και στην πλευρικά (lateral) ετερογενή κατανομή φορτίου (Σχήμα 4.7b) [Lagaly et al., 1976].

4.8 Προβλήματα κατά τον προσδιορισμό του φορτίου των στρωμάτων

4.8.1 Μικροδομή

Ο υπολογισμός της πυκνότητας φορτίου από το σημείο I ή II μέσω των εξισώσεων (5) και (6) βασίζεται στην υπόθεση ότι οι αλυσίδες στα μονά ή διπλά στρώματα είναι πυκνά διευθετημένες (close-packed). Οι πυκνά διευθετημένες αυτές δομές μπορεί να βρίσκονται μόνο σε τομείς (domains) (Σχήμα 4.8α). Η «μικροδομή» μπορεί επίσης να περιγραφεί με όρους κρυσταλλικών και άμορφων τομέων, όπως τα πολυμερή υλικά (Σχήμα 4.8b). Λόγω της μικροδομής, η μετάβαση μονού/διπλού στρώματος πρέπει να λαμβάνει χώρα για A_c/A_e λίγο μεγαλύτερο από 1.0, δηλαδή σε μικρότερες τιμές του n_c και μπορεί να εξαρτάται από την αναλογία: άμορφοι/κρυσταλλικοί τομείς, είτε οι αποκλίσεις είναι σημαντικές, είτε όχι.



Σχήμα 4.8: Μικροδομή των μονοστρωμάτων αλκυλαμμωνίου: (α) Πεδίο κλειστών πακέτων αλυσίδων (close-packed chains), (b) περιοχές με άμορφες (---) και κρυσταλλικές δομές [Lagaly et al., 1976].

Η A_c στους άμορφους τομείς είναι 1.2 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη επιφάνεια στους κρυσταλλικούς τομείς. Αν υποθεθεί ότι η αναλογία των άμορφων προς τους κρυσταλλικούς τομείς είναι 1:4 (μία υψηλή τιμή), η μέση τιμή της A_c θα δίνεται από την εξίσωση:

$$\overline{A_c} = 0.2 \times 1.2 A_c + 0.8 A_c = 1.04 A_c. \quad (7)$$

και έτσι για συνθήκη

$$\frac{\overline{A_c}}{A_e} = 1, \quad \frac{A_c}{A_e} = 0.96 \quad (8)$$

και αντικαθιστώντας αυτή την τιμή στην εξίσωση (4), έχουμε:

$$\xi = \frac{0.96 \times 23.3}{5.67 n_c(I) + 14} = \frac{22.4}{5.67 n_c(I) + 14} \quad (9),$$

το οποίο οδηγεί σε μικρές μόνο διορθώσεις για τις τιμές του φορτίου. Αν και οι διορθώσεις αυτές μειώνουν το φορτίο των στρωμάτων που έχει προσδιοριστεί, για τις παρατηρούμενες μεταβολές δεν ευθύνεται αποκλειστικά ο σχηματισμός της μικροδομής.

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου αλκυλαμμωνίου, μετά το πλύσιμο των δειγμάτων και την απαλλαγή τους από το χλωριούχο αλκυλαμμώνιο και τα προσκολλημένα και

ενσωματωμένα μόρια αλκυλαμίνης, η αιθανόλη και το νερό απομακρύνονται από το ενδοστρωματικό διάστημα με ξήρανση. Σε αυτό το στάδιο, τα ιόντα αλκυλαμμωνίου πρέπει να επανα-διευθετηθούν από μία δομή με κάθετο προσανατολισμό ως προς τα πυριτικά στρώματα, σε μία δομή με αλυσίδες παράλληλες στα πυριτικά στρώματα. Αυτή η διαδικασία δύσκολα μπορεί να επιτευχθεί αν ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα είναι κοντά στα σημεία I και II. Γενικά μπορεί να ευνοείται ο σχηματισμός αραιά διευθετημένων διπλών στρωμάτων αντί για πυκνά διευθετημένων μονοστρωμάτων και ειδικά αραιά διευθετημένων τριμοριακών στρωμάτων αντί για πυκνά διευθετημένα διπλά στρώματα. Η δυνατότητα της επαναδιευθέτησης σε πυκνά διευθετημένα μονοστρώματα πρέπει να εξαρτάται από το διαλύτη. Διαφορετικοί αλκυλαμμωνιούχοι μοντμοριλλονίτες (n_c στην μεταβατική περιοχή $I \rightarrow I'$) διογκώθηκαν σε διαφορετικά υγρά (νερό, αιθανόλη, διμεθυλοσουλφοξείδιο, N-μεθυλοφορμαμίδιο, ακετονιτρίλιο, νιτρο-βενζίνη). Μετά από 24 ώρες ο διαλύτης απομακρύνθηκε υπό κενό και τα ξηραμένα δείγματα αναμίχθηκαν ξανά με το διαλύτη. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές. Στη συνέχεια μετρήθηκαν οι κύριες ανακλάσεις των προσεκτικά ξηραμένων δειγμάτων. Με εξαίρεση το N-μεθυλοφορμαμίδιο, οι κύριες ανακλάσεις είναι αμετάβλητες σε σχέση με τα αρχικά δείγματα, υποδεικνύοντας ότι οι αλυσίδες διευθετούνται σε δομές πυκνά διευθετημένων στρωμάτων χωρίς κινητική και χωρική παρεμπόδιση.

Αποκλίσεις των ανακλάσεων με μικρότερο διάστημα d παρατηρούνται μόνο με το N-μεθυλοφορμαμίδιο. Χημικές αναλύσεις (του περιεχόμενου C- και N-) αποδεικνύουν ότι τα ιόντα αλκυλαμμωνίου απομακρύνονται από τα ενδοστρωματικά διαστήματα.

Επίδραση της προ-επεξεργασίας με το διαλύτη στην κύρια ανάκλαση παρατηρείται μόνο στο σημείο II. Το σημείο αυτό, δεν επιτυγχάνεται με τα μεγαλύτερα διαθέσιμα ιόντα αλκυλαμμωνίου ($n_c=18$) για τους περισσότερους μοντμοριλλονίτες, αλλά μπορεί να παρατηρηθεί με το βειδελλίτη που έχει υψηλότερο φορτίο. Σ' αυτήν την περίπτωση η θέση της κύριας ανάκλασης μεταβάλλεται κάπως με την προ-επεξεργασία, πιθανώς ως συνέπεια μιας πιο πολύπλοκης ενδοστρωματικής δομής. Μικρότερες τιμές d_{001} λαμβάνονται για αιθανόλη ή μίγμα αιθανόλης-νερού με περισσότερο από 50 mol. % νερό [Lagaly et al., 1976].

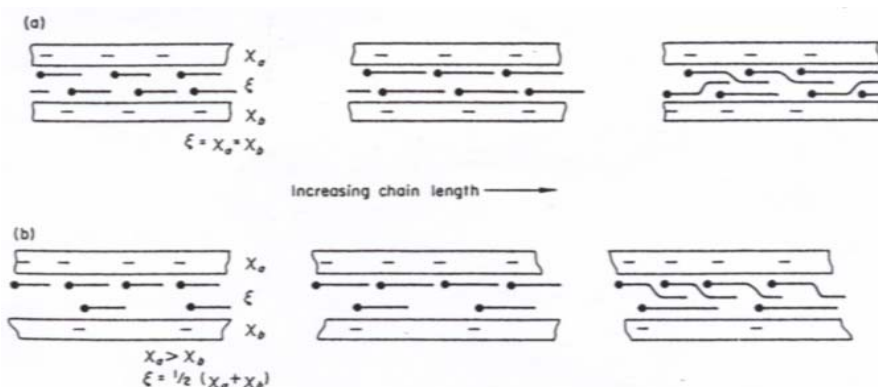
4.8.2 Ενδοστρωματικά διαστήματα με ασύμμετρες κατανομές φορτίου

Η μικροδομή επιφέρει μόνο μικρές επιδράσεις στον προσδιορισμό του φορτίου των στρωμάτων και δεν μπορεί να αποτελεί τη μοναδική αιτία για τις διαφορές της πυκνότητας ξ που υπολογίζεται από τα $n_c(I)$ και $n_c(II)$.

Σε μοντμοριλλονίτες με ετερογενή κατανομή φορτίου, τα περισσότερα ενδοστρωματικά διαστήματα σχηματίζονται με πυριτικά στρώματα που έχουν διαφορετικές πυκνότητες κατιόντων x_a , x_b , x_c ..., (Σχήμα 4.9). Η πυκνότητα κατιόντων σε αυτά τα

ενδοστρωματικά διαστήματα είναι τότε ο μέσος όρος της πυκνότητας δύο πυριτικών στρωμάτων: $(x_a+x_b)/2$, $(x_a+x_c)/2$, $(x_c+x_b)/2$ κ.λ.π. Ως εκ τούτου, τα σημεία I και II αντιστοιχούν στο υψηλότερο και στο χαμηλότερο όριο της πυκνότητας κατιόντων, για ένα φορτίο των στρωμάτων που αποτελεί τη μέση τιμή των φορτίων των παρακείμενων πυριτικών στρωμάτων.

Κατά τη μετάβαση των διπλών στρωμάτων σε ψευδο-τριμοριακά σε μη συμμετρικά φορτισμένα ενδοστρωματικά διαστήματα, τα φορτία x_a και x_b των πυριτικών στρωμάτων έχουν μεγαλύτερη σημασία από ότι η πυκνότητα κατιόντων $\xi=(x_a+x_b)/2$. Για $x_a=x_b$, τα διπλά στρώματα διευθετούνται σε ψευδοτριμοριακό στρώμα αν και τα δύο στρώματα των ιόντων αλκυλαμμωνίου παρουσιάζουν πυκνή διευθέτηση. Στην περίπτωση ασυμμετρίας ($x_a \neq x_b$), η επανα-διευθέτηση αρχίζει όταν το στρώμα των ιόντων αλκυλαμμωνίου, που απλώνεται στο πυριτικό στρώμα με υψηλότερο φορτίο, εμφανίζει πυκνή διευθέτηση. Η βύθιση τμημάτων της ανθρακικής αλυσίδας των στρωμάτων με πυκνή διευθέτηση, μεταξύ των αλυσίδων του στρώματος με αραιή διευθέτηση είναι δυνατό να συμβεί μόνο όταν οι διαφορές μεταξύ των x_a και x_b είναι πολύ μεγάλες. Έτσι, γενικά στο σημείο II μετράται η μέγιστη τιμή του φορτίου των στρωμάτων x και όχι η πυκνότητα κατιόντων ξ . Η σχέση $\xi(II) > \xi(I)$ υποδεικνύει περαιτέρω ότι τα πυριτικά στρώματα με υψηλό φορτίο διαχωρίζονται από αυτά με χαμηλότερο φορτίο [Lagaly et al., 1976].



Σχήμα 4.9: Μετάβαση διπλών στρωμάτων σε ψευδοτριμοριακά στρώματα με αύξηση του μήκους της αλυσίδας: (α) ομοιογενής κατανομή φορτίου ($x_a=x_b=\xi$), (β) ετερογενής κατανομή φορτίου ($x_a \neq x_b$, $\xi=(x_a+x_b)/2$) [Lagaly et al., 1976].

4.9 Εμπειρική μέθοδος εκτίμησης του φορτίου των στρωμάτων

4.9.1 Εισαγωγή

Οι Olis et al. (1990), έχουν προτείνει μία εμπειρική μέθοδο για τη γρήγορη εκτίμηση του μέσου (mean) φορτίου των στρωμάτων και τη θέσης (location) του φορτίου σε σμεκτίτες και βερμικουλίτες. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη διαδικασία ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας πριν και μετά το τεστ Hoffman-Klemen. Βασίζεται στον εμπειρικό προσδιορισμό της σχέσης των κύριων ανακλάσεων, που καταγράφονται στο περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD), με τα μέσα φορτία των στρωμάτων

που υπολογίζονται με τη συμβατική τεχνική ανταλλαγής ιόντων n-αλκυλαμμωνίου. Η συσχέτιση αυτή πραγματοποιείται με τη χρήση απλών γραμμικών εμπειρικών μοντέλων που περιγράφουν τις σχέσεις για τις μεταβάσεις από μονό σε διπλό στρώμα και από διπλό σε ψευδο-τριμοριακό στρώμα για ιόντα αλκυλαμμωνίου με $n_c=12$ ή 18. Η μέθοδος παρέχει μία γρήγορη εκτίμηση του φορτίου και διευκολύνει την αναγνώριση τόσο των σμεκτιτών όσο και των βερμικουλιτών που συμφωνούν με τα κριτήρια AIPEA για την ταξινόμηση βάσει του ολικού φορτίου των στρωμάτων. Είναι πιο γρήγορη μέθοδος σε σχέση με τις συμβατικές και βασίζεται κυρίως στη διόγκωση και τη συρρίκνωση που υφίστανται οι άργιλοι 2:1 [Olis et al., 1990].

4.9.2 Εμπειρικά γραμμικά μοντέλα

Το μοντέλο μετάβασης από το μονό στο διπλό στρώμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άργιλους που παρουσιάζουν ανακλάσεις $d_{001}<19\text{\AA}$ και 22\AA για $n_c=12$ και $n_c=18$ αντίστοιχα (δηλαδή για φορτίο στρωμάτων <0.41 ανά μισή κυψελίδα), ενώ το μοντέλο μετάβασης από το διπλό στο ψευδοτριμοριακό στρώμα για άργιλους με ανακλάσεις πάνω από αυτές τις τιμές (Πίνακας 4.1). Στην περιοχή επικάλυψης των δύο παραπάνω εμπειρικών μοντέλων, για την εκτίμηση του μέσου φορτίου με περισσότερη ακρίβεια πρέπει να χρησιμοποιηθεί το πρώτο γιατί το δεύτερο ενδείκνυται περισσότερο για πυριτικά στρώματα υψηλού φορτίου (άνωτερο όριο ετερογένειας φορτίου) [Olis et al., 1990].

Πίνακας 4.1: Γραμμικές εμπειρικές εξισώσεις της σχέσης των κύριων ανακλάσεων d_{001} n-αλκυλαμμωνίου και του μέσου φορτίου των στρωμάτων [Olis et al., 1990].

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1			
n _c	Εμπειρική εξίσωση	Συστηματικό Σφάλμα	
		Κλίση	r ²
Μετάβαση από το μονό στο διπλό στρώμα			
12	d ₀₀₁ =5.52+32.98 • MLC	2.18	0.82
18	d ₀₀₁ =8.21+34.22 • MLC	3.07	0.85
Μετάβαση από το διπλό στο ψευδοτριμοριακό στρώμα			
12	d ₀₀₁ =8.71+20.25 • MLC	1.55	0.83
18	d ₀₀₁ =8.71+29.65 • MLC	2.13	0.86

n_c =αριθμός ατόμων άνθρακα της αλυσίδας αλκυλαμμωνίου

MLC=μέσο φορτίο στρωμάτων

Βερμικουλίτες υψηλού φορτίου (>0.75 ανά μισή κυψελίδα) δεν παρουσιάζουν ούτε μετάβαση από το μονό στο διπλό στρώμα, ούτε από το διπλό στο ψευδο-τριμοριακό στρώμα, αλλά ακολουθούν τη μετάβαση τύπου παραφίνης με ανακλάσεις d_{001} που αυξάνονται γραμμικά με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα.

Στον υπολογισμό του εμπειρικού μοντέλου δεν περιλαμβάνονται άργιλοι με μέσο φορτίο στρωμάτων <0.24 ανά μισή κυψελίδα, όπως ο διοκταεδρικός σμεκτίτης SW_y-1 .

Ωστόσο η γραφική τους αναπαράσταση δείχνει ότι υπάρχει πιθανότητα το εμπειρικό μοντέλο να επεκταθεί και στην περιοχή χαμηλού φορτίου με αποτέλεσμα να μπορούν να εκτιμηθούν και πολύ χαμηλά φορτία κρυσταλλικής δομής που παραμένουν στους διοκταεδρικούς σμεκτίτες μετά την εξουδετέρωση του τετραεδρικού φορτίου μέσω της δοκιμής Greene-Kelly. Μετά την εφαρμογή της δοκιμής Greene-Kelly η άργιλος SA_Z-1 παρουσιάζει μόνο αδιόγκωτα στρώματα (collapsed interlayers) (9.6Å), ενώ η άργιλος SW_y-1 χαρακτηρίζεται από ενδοστρωμάτωση μη διογκούμενων στρωμάτων (9.6Å) και στρωμάτων χαμηλού φορτίου που έχουν δεχτεί ιόντα αλκυλαμμωνίου (13.6Å) με αποτέλεσμα να λαμβάνεται μία ενδιάμεση ανάκλαση στα 12.6Å. Αυτό το ενδοστρωματωμένο μίγμα γενικά παρατηρείται σε διοκταεδρικούς σμεκτίτες με χαμηλό φορτίο. Η πιθανή αβεβαιότητα των μετρήσεων αποδίδεται στην ετερογένεια του φορτίου, δηλαδή το μέσο φορτίο των στρωμάτων αντιπροσωπεύει μόνο στατιστικά το μέσο όρο των κατηγοριών φορτίου στα στρώματα. Έτσι για δείγματα με το ίδιο μέσο φορτίο, το ανώτερο και κατώτερο όριο των μεταβάσεων μπορεί να αντιστοιχεί σε διαφορετικό εύρος ιόντων n-αλκυλαμμωνίου και να προκαλεί μετατοπίσεις στις κύριες ανακλάσεις στη φάση των μεταβάσεων. Το μέσο φορτίο των στρωμάτων που υπολογίζεται για τις τριοκταεδρικές άργιλους είναι ελαφρώς υψηλότερο από τις ισοδύναμες διοκταεδρικές λόγω των ελάχιστων διαφορών των επιφανειών των κυψελίδων των μονάδων [Olis et al., 1990].

4.9.3 Διαδικασία χρήσης ιόντων αλκυλαμμωνίου με $n_c=12$ και/ή $n_c=18$

Η επιλογή των ιόντων αλκυλαμμωνίου με $n_c=12$ και $n_c=18$ από τα άλλα ιόντα μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας οφείλεται κυρίως στη διαθεσιμότητά τους. Επιπλέον, τα ιόντα με $n_c=12$ προτιμώνται σε σχέση με τα αντίστοιχα ιόντα με $n_c=18$ εξαιτίας συγκεκριμένων δυσκολιών που συναντώνται κατά τη διαδικασία ανταλλαγής των τελευταίων, όπως η εμφάνιση εμποδίων στο χώρο κατά τη διαστολή του ενδοστρωματικής περιοχής και η απαίτηση πολύ προσεκτικού πλυσίματος των δειγμάτων. Το μέσο φορτίο στρωμάτων (MLC) μπορεί να υπολογιστεί από τις εμπειρικές εξισώσεις του Πίνακα 4.1. Για την εκτίμηση του τετραεδρικού φορτίου, πρέπει να ακολουθηθεί η ίδια διαδικασία για το ίδιο δείγμα που προηγουμένως έχει κορεστεί με Li και έχει επεξεργαστεί θερμικά με το τεστ Hoffman-Klemen. Το τελευταίο περιλαμβάνει κορεσμό του σμεκτίτη με Li και θέρμανση στους 300°C σε χωνευτήριο από λευκόχρυσο ή πορσελάνη για να εξαλειφθούν προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση Na-Ca γυαλιού (soda-lime glass). Μετά την μέτρηση των κύριων ανακλάσεων d_{001} του δείγματος από την ίδια εξίσωση εκτιμάται το τετραεδρικό φορτίο, ενώ το οκταεδρικό φορτίο μπορεί να εκτιμηθεί ξεχωριστά [Olis et al., 1990]. Στην παρούσα εργασία ο προσδιορισμός του φορτίου έγινε με χρήση αλκυλαμμωνίου με $n_c=12$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΡΓΑΝΟΦΙΛΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

5.1 Εφαρμογές για την απορρύπανση εδαφών και υπόγειων υδάτων

5.1.1 Γενικά

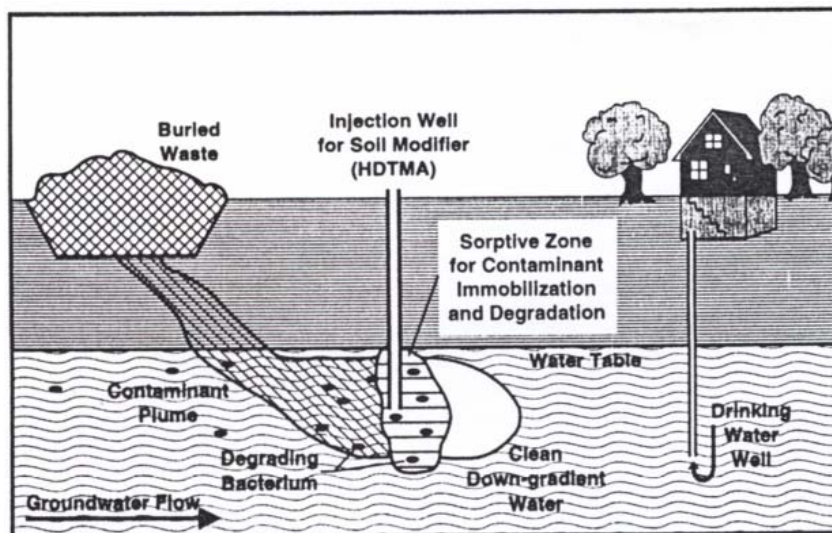
Οι κυριότερες εφαρμογές των οργανόφιλων μπεντονιτών αφορούν τη χρήση τους ως προσροφητικά μέσα για την εξυγίανση εδαφών και υπόγειων υδάτων που έχουν ρυπανθεί από οργανικά, κυρίως βιομηχανικά, υγρά και αέρια απόβλητα. Οι οργανόφιλες άργιλοι αποτελούν σημαντικά συστατικά των καλυμμάτων που τοποθετούνται σε χώρους απόθεσης αποβλήτων και των ενεργών διαπερατών φραγμάτων που χρησιμοποιούνται για την απορρύπανση υδροφόρων οριζόντων [Stockmeyer, 1991].

Οι εφαρμογές των οργανόφιλων μπεντονιτών για την εξυγίανση μίας ρυπασμένης περιοχής μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη αναφέρεται γενικά ως εδαφικό πλύσιμο/ξέπλυμα (washing/flushing). Οι τεχνικές αυτής της κατηγορίας βασίζονται στη χρήση των κολλοειδών και γαλακτοματοποιητικών ιδιοτήτων των μορίων του προσροφητικού μέσου. Σε τέτοιες εφαρμογές, τα αιωρήματα των προσροφητικών μέσων εγχύονται κάτω από την επιφάνεια ή ψεκάζονται πάνω στην επιφάνεια των ρυπασμένων εδαφών σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από την κρίσιμη συγκέντρωση κολλοειδούς σωματιδίου (CMC). Όταν ένα τέτοιο αιώρημα διεισδύει μέσα στο έδαφος ή τον υδροφόρο ορίζοντα, οι οργανικοί ρυπαντές (π.χ. οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες) διαλύονται στα κολλοειδή σωματίδια του μέσου αντίδρασης ή κινητοποιούνται μέσω του γαλακτώματος. Στη συνέχεια το αιώρημα αντλείται από το έδαφος και τα πτητικά στοιχεία διαχωρίζονται (air stripping), ενώ οι μη πτητικοί ρυπαντές διαχωρίζονται με τη χρήση διαλυτών (solvent extraction). Τα αιωρήματα των μέσων αντίδρασης μετά από αυτή τη διαδικασία μπορούν να ξαναχρησιμοποιηθούν [Xu et al., 1997].

Σε αντίθεση με τις τεχνικές πλυσίματος/ξεπλύματος που στόχο έχουν την κινητοποίηση (mobilization) των οργανικών ρυπαντών, μέσω της δεύτερης κατηγορίας εφαρμογών για περιβαλλοντική αποκατάσταση με τη χρήση των μέσων αντίδρασης επιχειρείται η ακινητοποίηση (immobilization) των υδροφοβικών ρυπαντών που είναι διαλυμένοι στο νερό. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση αυτή είναι κατιοντικά μέσα αντίδρασης, τα οποία συνδυάζονται με αργιλοπυριτικές αργίλους έτσι ώστε να σχηματίσουν οργανόφιλες αργίλους [Xu et al., 1997].

Τα αργιλικά ορυκτά που βρίσκονται στη φύση δεν προσροφούν αποτελεσματικά τις περισσότερες υδρόφοβες οργανικές ενώσεις. Αντίθετα, οι οργανόφιλες άργιλοι παρουσιάζουν

μεγάλη ικανότητα προσρόφησης οργανικών ρυπαντών και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν τόσο *ex situ* όσο και *in situ*. Για παράδειγμα, οι οργανόφιλες άργιλοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντικαθιστώντας ή σε συνδυασμό με ενεργοποιημένο άνθρακα για καθαρισμό του νερού. Η χρήση των οργανόφιλων αργίλων ως συστατικά καλυμμάτων για χώρους υγειονομικής ταφής ελαχιστοποιεί τη διάχυση των οργανικών ενώσεων στον περιβάλλοντα χώρο μειώνοντας έτσι το δυναμικό της ρύπανσης [Xu et al., 1997].



Σχήμα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση της επί τόπου εξυγίανσης του μετώπου ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα με τη δημιουργία ζώνης προσρόφησης ρυπαντών. Διπλή ρόφηση και βιοαποδόμηση των οργανικών ρυπαντών για τον καθαρισμό των υπόγειων υδάτων [Xu et al., 1997].

Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα των οργανόφιλων αργίλων, σε ότι αφορά στις εφαρμογές τους για την απορρύπανση εδαφών και υπόγειων υδάτων, είναι ότι έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιούνται επί τόπου (*in situ*). Το υπέδαφος και οι υδροφόροι ορίζοντες περιέχουν αρνητικά φορτισμένα αργιλικά ορυκτά με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Η ρόφηση κοινών οργανικών ρυπαντών που περιέχονται στα υπόγεια ύδατα και τα εδάφη μπορεί να αυξηθεί ποσοτικά κατά τουλάχιστον δύο τάξεις μεγέθους με χρήση κατιοντικών μέσων αντίδρασης για την κάλυψη εδαφικών αργίλων και το σχηματισμό οργανόφιλων αργίλων με σημαντική ικανότητα προσρόφησης. Το γεγονός αυτό δίνει τη δυνατότητα επί τόπου εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων μέσω εγχύσεων διαλυμάτων κατιοντικών μέσων αντίδρασης με αποτέλεσμα τη δημιουργία ζωνών προσρόφησης. Αν αυτές οι ζώνες αυτές βρίσκονται στην κατάλληλη θέση, μπορούν να εμποδίσουν και να ακινητοποιήσουν τα ρυπασμένα μέτωπα που περιέχουν διαλυμένες οργανικές ενώσεις, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1. Οι ακινητοποιημένοι ρυπαντές μπορούν στη συνέχεια να χάσουν την τοξικότητά τους με τη βοήθεια διάφορων χημικών και βιολογικών μέσων, όπως για παράδειγμα μέσω βιοαποδόμησης με χρήση είτε φυσικών μικροβιακών πληθυσμών είτε με εισαγωγή άλλων οργανισμών. Ο περιορισμός της μετανάστευσης των ρυπαντών σε αυτή τη φάση είναι σημαντική για την παρεμπόδιση της

περαιτέρω υποβάθμισης του ρυπασμένου υδροφόρου ορίζοντα και την συγκέντρωση των ρυπαντών σε μία οριοθετημένη ζώνη που να μπορεί να εξυγιανθεί. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της βιοαποδόμησης, μπορεί να προστεθεί οξυγόνο, έτσι ώστε να διεγερθεί η μικροβιακή δραστηριότητα [Xu et al., 1997].

5.1.2 Έλαια

Οι οργανόφιλοι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση μηχανικά γαλακτοματοποιημένων ελαίων σε συγκεντρώσεις των 60 ppm και υπολογίζεται ότι η ικανότητα προσρόφησή τους φτάνει το 50% του βάρους τους εν ξηρώ. Εφόσον η οργανόφιλη άργιλος είναι λειοτριβημένη, τοποθετείται στην υγρή φάση φίλτρου άνθρακα για την απομάκρυνση ελεύθερων ελαίων (και γράσων) (FOGs) και χλωριούχων υδρογονανθράκων από τα ρυπασμένα ύδατα.

Τα έλαια που συναντώνται σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα ταξινομούνται στις εξής κατηγορίες [Alther, 1995]:

- Ελεύθερα έλαια και γράσα (FOG). Είναι έλαια που ανέρχονται απότομα στην επιφάνεια υπό ήπιες συνθήκες.
- Μηχανικά γαλακτοματοποιημένα έλαια. Πρόκειται για μικρά σταγονίδια με μέγεθος μm έως μερικών mm , τα οποία σταθεροποιούνται ηλεκτροστατικά χωρίς την επίδραση μέσων αντίδρασης.
- Χημικά σταθεροποιημένα γαλακτώματα. Επιφανειακά ενεργοί παράγοντες παρέχουν σταθερότητα, λόγω της αντίδρασης στη διεπιφάνεια ελαίου-νερού.
- Χημικά γαλακτοματοποιημένα ή διαλυμένα έλαια. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται λεπτομερώς διαχωρισμένα σταγονίδια ελαίων (διάμετρος $5\mu\text{m}$), βενζολίου και φαινολών.
- Στερεά υγρού ελαίου (oil-wet solids). Τα έλαια προσκολλώνται σε ιζήματα ή σε άλλες ουσίες των υδατικών αποβλήτων.

Οι διάφοροι τύποι ελαίων που συναντώνται στα ύδατα μπορεί να περιλαμβάνουν λίπη, λιπαντικά, βαρείς υδρογονάνθρακες, όπως πίσσα, γράσο, ακατέργαστο πετρέλαιο, πετρέλαιο ντίζελ και ελαφρούς υδρογονάνθρακες, όπως κηροζίνη και βενζίνη [Alther, 1995].

Οι εφαρμογές των οργανόφιλων μπεντονιτών για την απομάκρυνση ελαίων αφορούν τον καθαρισμό:

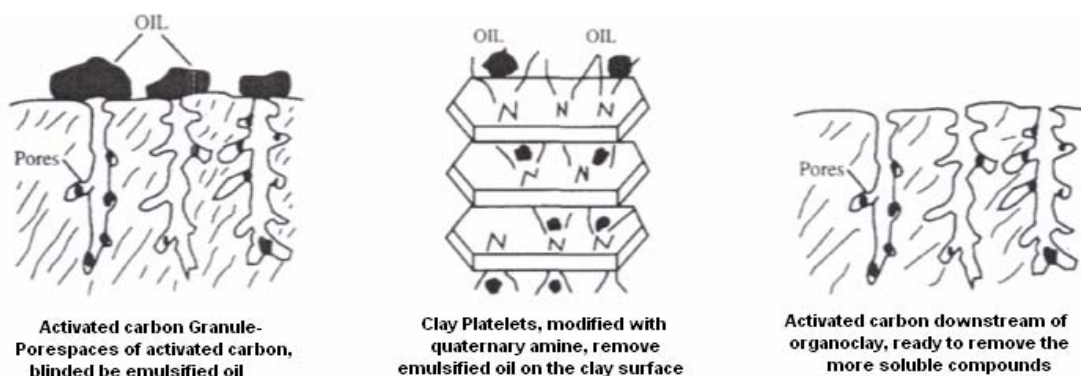
- υπόγειων υδάτων
- εκπλύσεων σε χώρους υγειονομικής ταφής
- υδάτων που προέρχονται από την παραγωγή ελαίων πετρελαϊκών ταμιευτήρων πετρελαίου
- υδάτων διαρροής υφάλων μερών πλοίων

- υδάτων τροφοδοσίας και συμπυκνωμάτων ατμολεβήτων
- υδάτων επεξεργασίας ξύλου
- διαχωριστών API (American Petroleum Institute) ελαίων- νερού (API oily water separators)
- διυλιστηρίων

Ωστόσο, οι δύο πιο συνηθισμένες εφαρμογές των οργανόφιλων μπεντονιτών είναι:

- Η προ-επεξεργασία ενεργοποιημένου άνθρακα, ρητίνης και μεμβρανών με στόχο την αύξηση του χρόνου ζωής τους.
- Η στίλβωση των διαχωριστών ελαίου-νερού.

Οι μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες των αμινών των οργανόφιλων αργίλων διαλύονται στα έλαια ή σε άλλους υδρογονάνθρακες συγκρατώντας ή σταθεροποιώντας τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Αυτή η διαδικασία λαμβάνει χώρα στην αργιλική επιφάνεια (Σχήμα 5.2). Ο ενεργός άνθρακας, απ' την άλλη, είναι ένα πορώδες υλικό, όπου τα οργανικά μόρια προσροφώνται στο εσωτερικό των πόρων του. Έτσι, αν ένα σταγονίδιο ελαίου έχει μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των πόρων, στέκεται στο άνοιγμά του παρεμποδίζοντας την περαιτέρω προσρόφηση. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το ότι ο χρόνος ζωής του ενεργού άνθρακα είναι μικρός, δημιουργεί την ανάγκη σύντομης αντικατάστασης του μέσου. Αν όμως πάνω στον άνθρακα προστεθεί μίγμα οργανόφιλου μπεντονίτη-ανθρακίτη, τότε η αύξηση του χρόνου ζωής του ενεργού μέσου επιφέρει στο χρήστη μείωση του κόστους κατά 55% [Alther, 1995, 2002].



Σχήμα 5.2: Μηχανισμός απομάκρυνσης σταγονιδίων ελαίου από νερό μέσω ενεργοποιημένου άνθρακα και οργανόφιλου μπεντονίτη και σχετικά προβλήματα [Alther, 1995].

5.1.3 Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες

Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες λαμβάνει χώρα από μικρές διαρροές ή μεγάλες διαρρήξεις σε υπόγειους ταμιευτήρες. Η διάρκεια των μικρών διαρροών μπορεί να είναι μεγάλη, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται διάλυση των διαλυτών στο νερό οργανικών ρυπαντών, όπως βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλιο, κάτω από τον ταμιευτήρα και στη συνέχεια μεταφορά στα υπόγεια ύδατα και ενδεχομένως στα δίκτυα

τροφοδοσίας πόσιμου νερού. Από την άλλη πλευρά, οι μεγάλες διαρρήξεις των ταμιευτήρων μπορεί να δημιουργούν μία μη υδατική υγρή φάση (NAPL) προϊόντος, το οποίο να μεταναστεύει διαμέσου της μη κορεσμένης ζώνης και να ρυπαίνει τα υποκείμενα υπόγεια ύδατα.

Σύμφωνα με τον Smith et al. (2003), οι οργανόφιλοι μπεντονίτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά ως καλύμματα υπόγειων αποθηκών ταμιευτήρων βενζίνης, ενώ ταυτόχρονα αποτελούν μία μέθοδο στεγανοποίησης μικρού κόστους. Παρουσία νερού (οργανόφιλοι μπεντονίτες κορεσμένοι με νερό), επιτυγχάνεται σχετικά υψηλή διαπερατότητα και το νερό που λιμνάζει δεν συγκεντρώνεται στην κορυφή του καλύμματος. Όταν η διαρροή ενός υπόγειου ταμιευτήρα είναι σημαντική, τα διαρρέοντα μόρια προκαλούν τη διόγκωση του οργανόφιλου μπεντονίτη, μειώνοντας τη διαπερατότητά του και τη μετανάστευση της μη υδατικής φάσης της βενζίνης. Αν κάτω από την επιφάνεια του νερού αυξάνεται η διαλυτότητα κάποιας ποσότητας βενζίνης, τότε παρατηρείται σημαντική προσρόφηση των υδρογονανθράκων στον οργανόφιλο μπεντονίτη και έτσι μειώνεται ο ρυθμός μετανάστευσης της ρύπανσης προς τα κάτω [Smith et al., 2003].

5.1.4 Υδρογονάνθρακες και φαινόλες

Σύμφωνα με τους Wiles et al. (2005), η προσκόλληση οργανόφιλων αργίλων στις επιφάνειες διάφορων στερεών υποστρωμάτων με σκοπό τη διήθηση των υπόγειων υδάτων μπορεί να είναι μία αποτελεσματική τεχνική για την απομάκρυνση οργανικών ρυπαντών όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), που προέρχονται από το κρεόζωτο (creosote), και οι πενταχλωροφαινόλες (PCP).

Οι χημικές αυτές ουσίες χρησιμοποιούνται ευρέως για την παρασκευή συντηρητικών ξύλου. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν περίπου το 85% της χημικής σύστασης της λιθανθρακόπισσας κρεοζώτου που σχηματίζεται από τη απόσταξη της λιθανθρακόπισσας. Οι πενταχλωροφαινόλες είναι ένας κυτταρο-τοξικός παράγοντας που στο παρελθόν εφαρμόζονταν στο φρεσκοκομμένο ξύλο σε μορφή υδατικού διαλύματος νατριούχου πενταχλωροφαινίου ή οργανικού διαλύτη μέσω ψεκασμού ή εμποτισμού υπό υψηλή πίεση. Η απελευθέρωση των υπολειμμάτων της επεξεργασία του ξύλου στο περιβάλλον, εξαιτίας πλημμελούς διαχείρισης, έχει ρυπάνει τα εδάφη και τα υπόγεια ύδατα αρκετών περιοχών.

Σε αυτήν την περίπτωση, οργανόφιλοι μπεντονίτες που συνδέονται με άμμο ή κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για επί τόπου απομάκρυνση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και των πενταχλωροφαινολών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το πορώδες των οργανόφιλων αργίλων αυξάνει την υδραυλική αγωγιμότητα και τις ρεολογικές ιδιότητες του παραγόμενου μέσου κατά τη διάρκεια της

διήθησης, με αποτέλεσμα τη δέσμευση των οργανικών ρυπαντών μέσα σε αυτό [Wiles et al.,2005].

5.1.5 Μικροβιοκτόνα

Η ρύπανση των υδάτων από μικροβιοκτόνα, πολλά από τα οποία είναι ιδιαίτερα τοξικά και καρκινογόνα (malathion, butachlor), αποτελεί ένα πολύπλοκο πρόβλημα. Εξαιτίας της μεγάλης ποικιλίας τους, η εφαρμογή μιας και μόνο συγκεκριμένης μεθόδου για την απομάκρυνσή τους από τα ρυπασμένα ύδατα είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την παραγωγή οργανόφιλων μπεντονιτών που προσροφούν αποτελεσματικά μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων από το νερό και τον αέρα. Τα υλικά αυτά θεωρούνται γενικά υψηλής απόδοσης μέσα για την προσρόφηση μη ιοντικών οργανικών ρυπαντών από βιομηχανικά απόβλητα, όπως οι διοξίνες ή οι χλωροφαινόλες και χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη γεωργία [Pal & Vanjara, 2001].

5.2 Εμπορικές εφαρμογές

5.2.1 Βακτήρια

Αν και η χρήση μοντμοριλλονιτικών αργίλων για την προσρόφηση, τη διήθηση και τη δέσμευση των φυσικών και ανθρωπογενών ρυπαντών έχει μεγάλη διάρκεια με αποτέλεσμα να τα καθιστά σημαντικά προσροφητικά μέσα σε πολλές εφαρμογές, αρκετές φορές κάποια από τα χαρακτηριστικά τους λειτουργούν αρνητικά στην απομάκρυνση βακτηρίων από το νερό.

Το νερό που χρησιμοποιείται σε πολλά στάδια της παραγωγής πουλερικών, περιλαμβάνοντας το πλύσιμο των θανατωμένων ζώων και του εξοπλισμού, το καψάλισμα του τριχώματος και τα λουτρά ψύξης για την παρασκευή κατεψυγμένων προϊόντων, περιέχει παθογόνα βακτήρια, όπως η Σαλμονέλα. Ο κίνδυνος προσβολής του κρέατος, που διατίθεται στην κατανάλωση, από αυτά τα βακτήρια είναι μεγάλος στην περίπτωση που κατά την παραγωγή του χρησιμοποιείται ανακυκλωμένο νερό. Η υπηρεσία επιθεώρησης και προστασίας τροφίμων (1998) (FSIS) επιτρέπει τη χρήση ανακυκλωμένου νερού όταν η μείωση των μικροοργανισμών είναι 60% και η περιεκτικότητά του σε φρέσκο νερό είναι 60%.

Σύμφωνα με τους Herrera et al. (2004) η χρήση οργανόφιλου μοντμοριλλονίτη ως συστατικό φίλτρων καθαρισμού ανακυκλωμένου νερού βιομηχανικών μονάδων μειώνει τις συγκεντρώσεις βακτηρίων που εμπεριέχονται σε αυτό. Συγκεκριμένα, ο συνδυασμός οργανόφιλων μπεντονιτών με άμμο (ως στερεό υπόστρωμα) για την παραγωγή ενός πορώδους μέσου παρουσιάζει αντιβακτηριακή δράση κατά το φιλτράρισμα νερού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η προσκόλληση του οργανόφιλου μπεντονίτη στην επιφάνεια της

άμμου αυξάνει το πορώδες (και την υδραυλική αγωγιμότητα) των προσροφητικών μέσων που χρησιμοποιούνται στα φίλτρα [Herrera et al., 2004].

5.2.2 Ελαστικά

Οι άργιλοι και τα αργιλικά ορυκτά όπως ο μοντμοριλλονίτης χρησιμοποιούνται ευρέως ως πληρωτικά υλικά στην παρασκευή ελαστικών και πλαστικών για εξοικονόμηση της κατανάλωσης πολυμερών και μείωση του κόστους παραγωγής. Έρευνες έχουν δείξει ότι οι οργανόφιλοι μπεντονίτες αποτελούν ανταγωνιστικά υλικά των πολυμερών.

Στην περίπτωση των ελαστικών, στόχος της χρήσης πληρωτικών υλικών κατά την παραγωγική διαδικασία είναι η βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων τους και η μείωση του κόστους του τελικού προϊόντος. Μεταξύ διάφορων πληρωτικών, ο μαύρος άνθρακας (carbon black) είναι ο σημαντικότερος ενισχυτικός παράγοντας που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ελαστικών. Κατά καιρούς έχουν διεξαχθεί διάφορες έρευνες για την αντικατάστασή του από άλλα υλικά, κυρίως εξαιτίας της ρύπανσης που προκαλεί, η οποία οφείλεται στο γεγονός ότι προέρχεται από το πετρέλαιο. Ωστόσο, υλικά όπως ο σεπιόλιθος, ο καολίνης κ.ά. που χρησιμοποιούνται ευρέως ως ενισχυτικοί παράγοντες, λόγω της ανόργανης φύσης τους έχει αποδείχθει ότι δεν μπορούν να ανταγωνιστούν τα πολυμερή μίγματα.

Σύμφωνα με τον Arroyo et al. (2003), η χρήση οργανόφιλου μπεντονίτη, που παρασκευάζεται από οκτακυλαμίνη, ως συστατικού του μαύρου άνθρακα για την παραγωγή ελαστικών, βελτιώνει την αντοχή του φυσικού λάστιχου χωρίς σημαντική μείωση της ελαστικότητάς του. Επιπλέον για την επίτευξη των μηχανικών ιδιοτήτων που υποδεικνύει ο μαύρος άνθρακας απαιτείται μόλις το $\frac{1}{4}$ της ποσότητάς του σε οργανόφιλο μπεντονίτη [Arroyo et al., 2003].

5.2.3 Ηλεκτρόδια

Η κατασκευή ηλεκτροδίων από επεξεργασμένες αργίλους αποτελεί αντικείμενο έρευνας εδώ και δύο δεκαετίες. Από τότε μάλιστα που αναπτύχθηκε η μέθοδος της ιοντο-εναλλακτικής βολτομετρίας (που βασίζεται σε χημικά τροποποιημένα ηλεκτρόδια), οι έρευνες για την εύρεση υλικών, που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό αυτό, εντάθηκαν περιλαμβάνοντας την εφαρμογή ενός μεγάλου αριθμού πολυμερών, αργίλων και ζεολίθων. Οι περισσότερες έρευνες σε αργίλους κινήθηκαν στις εξής κατευθύνσεις:

- Εκμετάλλευση της ηλεκτροχημείας για το χαρακτηρισμό της μετακίνησης διάφορων στοιχείων των αργίλων μέσω της βολτομετρικής απόκρισης των ηλεκτρικά ενεργών μεταλλικών άκρων επαφής των κυκλωμάτων που τοποθετούνται στο εσωτερικό των στρωμάτων των δομών. Με τον τρόπο αυτό, γίνεται μία προσπάθεια για την καλύτερη κατανόηση της μετανάστευσης των ρυπαντών στο περιβάλλον, έτσι ώστε

να βελτιωθούν οι διαδικασίες αποκατάστασης των εδαφών ή να προαχθούν οι εφαρμογές, περιλαμβάνοντας επιλεκτική αναγνώριση ή διαχωρισμό στερεών/υγρών.

- Σχεδιασμό των ηλεκτροχημικών αισθητήρων ανίχνευσης που εκμεταλλεύονται το συνδυασμό των αργιλικών ιδιοτήτων με επιλεγμένες διαδικασίες οξειδοαναγωγής. Η κατεύθυνση αυτή αφορά κυρίως την ηλεκτροχημική ποσοτικοποίηση διάφορων ανόργανων ιόντων ή οργανικών στοιχείων σε διαδοχικά στάδια πριν τη συγκέντρωσή τους στις αργίλους. Η μέθοδος της ιοντο-εναλλακτικής βολτομετρίας που εφαρμόζεται με ηλεκτρόδια επεξεργασμένων αργίλων ανήκει σε αυτή τη κατεύθυνση.

Μεταξύ διάφορων αργιλικών ορυκτών που έχουν μελετηθεί ως τώρα, ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρασκευή φιλμ από οργανόφιλες αργίλους σε ηλεκτρόδια στερεών, για παράδειγμα ηλεκτρόδια άνθρακα, και η χρήση τους ως ηλεκτροχημικών βιο-αισθητήρων ανίχνευσης [Tonle et al.,2004].

5.2.4 Πρόσθετα για επικαλύψεις και παραγωγή σύνθετων υλικών

Τα υλικά αυτά είναι μία ομάδα πρόσθετων οργανόφιλων αργίλων που παράγονται στο εμπόριο για τη χρησιμοποίησή τους σε επικαλύψεις και την παραγωγή σύνθετων υλικών. Ανήκουν σε μία νέα ομάδα πρόσθετων υλικών που ονομάζονται μικτά θιξοτροπικά ορυκτά ή MMT's.

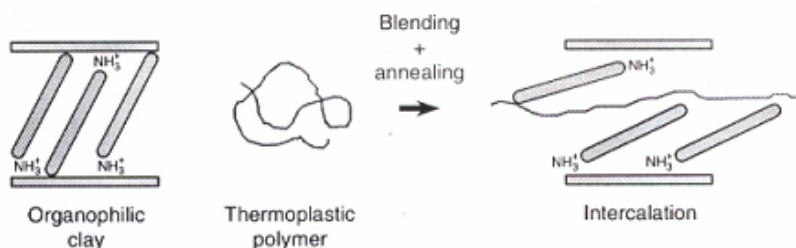
Σε σχέση με άλλες θιξοτροπικές ουσίες, για την παραγωγή των τελικών προϊόντων απαιτούνται μικρότερες ποσότητες πρόσθετων αυτού του τύπου, ενώ η αποδοτικότητά τους είναι μεγαλύτερη, λόγω της ταχείας ενσωμάτωσής τους στο σύστημα [<http://www.azom.com>].

Τα μικτά θιξοτροπικά ορυκτά χρησιμοποιούνται στις διασπορές των περισσότερων ασφατικών και αρωματικών διαλυτών, στους οποίους βασίζονται οι βαφές και τα μελάνια, συμβάλλοντας στην πάχυνση αυτών των συστημάτων. Με αυτόν τον τρόπο, τα φιλμ των βαφών αποκτούν καλή εφαρμογή. Στα μελάνια η επίδραση των οργανόφιλων μπεντονιτών σχετίζεται με τον έλεγχο της συνοχής, της διείδυσης και του θολώματος με αποτέλεσμα την ταχεία ξήρανση και την καλύτερη απόδοση εικόνων κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης [<http://www.azom.com>, <http://www.cefic.be>].

5.2.5 Πολυμερή

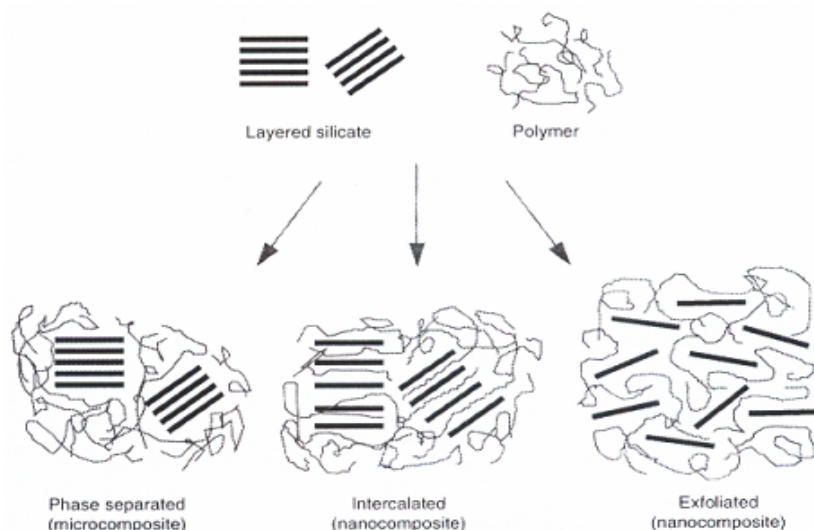
Οι οργανόφιλοι μπεντονίτες αποτελούν ένα από τα πολλά υποσχόμενα επιβραδυντικά πρόσθετα φλόγας στη βιομηχανία πολυμερών. Ο μηχανισμός επιβράδυνσης της φλόγας περιλαμβάνει ένα υψηλής απόδοσης ανθρακούχο-πυριτικό εξανθράκωμα, το οποίο αναπτύσσεται στην επιφάνεια κατά τη διάρκεια καύσης εξαιτίας μίας μεταβολής της πορείας αποικοδόμησης του πολυμερούς παρουσία των αργιλικών τεμαχιδίων (συγκεκριμένα

παρουσία της φυλλώδους μορφολογίας τους). Έτσι απομονώνεται το υποκείμενο υλικό και μειώνεται η απώλεια μάζας του πολυμερούς.



Σχήμα 5.3: Διαδικασία συσσωμάτωσης οργανόφιλης αργίλου σε πολυμερές υλικό [www.eupen.com].

Σύμφωνα με τον Laachachi et al. (2005), ο συνδυασμός νανοσωματιδίων οξειδίων (TiO_2 και Fe_2O_3) και οργανόφιλων αργίλων στην παρασκευή πολυμερών, βελτιώνει τη θερμική σταθερότητα και την ικανότητα επιβράδυνσης της φλόγας, που παρατηρούνται κυρίως μέσω της μείωσης της ολικής ενέργειας καύσης και της απελευθέρωσης καπνού, της σημαντικής αύξησης της ολικής περιόδου καύσης και της έντασης των χρόνων ανάφλεξης [Laachachi et al., 2005].



Σχήμα 5.4: Πιθανοί σχηματισμοί δομών μεταξύ πολυμερών και πυριτικών στρωμάτων [www.eupen.com].

5.3 Άλλες εφαρμογές

Οι οργανόφιλοι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία πλαστικών για τη μείωση του βάρους και την αύξηση της αντίστασης στη φωτιά των πλαστικών καλουπιών των εξαρτημάτων αυτοκινήτου καθώς και για την παρασκευή φαρμακευτικώνσκευασμάτων για την προσωπική φροντίδα [<http://www.cefic.be>].

Τέλος χρησιμοποιούνται ευρέως για τη σταθεροποίηση των ιδιοτήτων των πηκτωμάτων των λιπαντικών γράσων αντικαθιστώντας ποικίλους σάπωνες. Ανάλογα με τη σύνθεση του γράσου που θα σταθεροποιηθεί, χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι οργανικών μορίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

6.1 Γενικά

Στην παρούσα εργασία έχει προσδιοριστεί με τη μέθοδο αλκυλαμμωνίου (για $n_c=12$) το φορτίο των στρωμάτων 24 διαφορετικών μοντμοριλλονιτών των οποίων η πυκνότητα φορτίου έχει προηγουμένως καθοριστεί με τη μέθοδο των Christidis & Eberl (2003). Οι μοντμοριλλονίτες που επιλέχθηκαν για την εκπόνηση της εργασίας παρατίθενται στον Πίνακα 6.1. Σε 4 από αυτούς (δείγματα 1, 4, 7 και 21) έχουν επιπλέον εξεταστεί οι κινητικές αντιδράσεις ανταλλαγής ιόντων δωδεκααλκυλαμμωνίου για τα χρονικά διαστήματα των 30min, 1h, 3h, 6h, 12h και 24h.

Πίνακας 6.1: Κατάλογος δειγμάτων μοντμοριλλονιτών που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του φορτίου των στρωμάτων με τη μέθοδο αλκυλαμμωνίου

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1			
A/A	MONTMOPIΛΛONITΗΣ	A/A	MONTMOPIΛΛONITΗΣ
1	SWy-1	13	Milos 12
2	SWy-2	14	Milos 14
3	STX-1	15	Milos 17
4	SA _Z -1	16	Milos 18
5	Κίμωλος White	17	Άσπρο χωριό
6	Κίμωλος Yellow	18	Belle Foyrche
7	Κίμωλος Grey	19	Otay
8	Italian	20	Turkey
9	Milos 3	21	Kinney
10	Milos 5	22	B-01241 Μαρόκο
11	Milos 9	23	B-02302311 Μαρόκο
12	Milos 10	24	B-09919211 Μαρόκο

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η μελέτη του βαθμού οργανοφιλίας σε σχέση με το μέγεθος του φορτίου των στρωμάτων των μοντμοριλλονιτών. Για αυτόν το λόγο, αρχικά πραγματοποιείται ο προσδιορισμός του φορτίου των στρωμάτων των 24 μοντμοριλλονιτών μέσω της μέτρησης των κύριων ανακλάσεων. Ταυτόχρονα τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τις τιμές φορτίου των εν λόγω μοντμοριλλονιτών που έχουν προσδιοριστεί με τη μέθοδο

Christidis & Eberl (2003) για τη διεξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την ακρίβεια της μεθόδου αλκυλαμμωνίου στον προσδιορισμό του φορτίου μέσω των εμπειρικών γραμμικών μοντέλων που έχουν παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 4 (Παρ. 4.9.2). Επιπλέον μέσω των κινητικών αντιδράσεων των δειγμάτων 1, 4, 7 και 21 μελετάται το χρονικό διάστημα μέσα στο οποίο επιτυγχάνεται η οργανοφιλία μοντμοριλλονιτών με διαφορετικό φορτίο στρωμάτων. Η επιλογή των συγκεκριμένων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να καλύπτεται όλο το εύρος του φορτίου που παρουσιάζουν οι μοντμοριλλονίτες.

6.2 Παρασκευή διαλύματος δωδεκααλκυλαμμωνίου

Για την παρασκευή του διαλύματος αλκυλαμμωνίου χρησιμοποιήθηκε δωδεκααλκυλαμίνη, η οποία μετά την διάλυσή της σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης, υπέστη τιτλοδότηση με υδροχλωρικό οξύ. Η συγκέντρωση της αμίνης είναι διπλάσια από την ιοντοεναλλακτική ικανότητα της αργίλου.

Σύμφωνα με τον Lagaly (1994), η παρασκευή διαλύματος δωδεκααλκυλαμμωνίου 0.1M απαιτεί τη διάλυση 18.5g δωδεκααλκυλαμίνης σε 100ml αιθανόλης και αραιώση σε 500ml απιοντισμένο νερό. Στη συνέχεια η τιτλοδότηση του διαλύματος πραγματοποιείται με περίπου 50ml υδροχλωρικού οξέος 2M. Επειδή κοντά στο τελικό σημείο της τιτλοδότησης (pH=6.5-7) το pH μεταβάλλεται απότομα, προτείνεται η ρύθμισή του με προσθήκη υδροχλωρικού οξέος 0.1M. Μετά από 5-10min, το pH σταθεροποιείται μεταξύ των τιμών 6.5-7, οπότε και αραιώνεται με απιοντισμένο νερό μέχρι ο τελικός τους όγκος να φτάσει το 1L.

6.3 Παρασκευή δειγμάτων μοντμοριλλονιτών με ιόντα δωδεκααλκυλαμμωνίου

6.3.1 Αποχωρισμός αργίλικού κλάσματος

Αρχικά από κάθε σμεκτιτικό δείγμα λαμβάνονται 10g υλικού και τοποθετούνται με 300ml απιοντισμένου νερού σε ποτήρι ζέσεως των 500ml. Μετά από καλή ανάδευση, το αιώρημα αφήνεται σε ηρεμία για περίπου 2 ώρες. Ύστερα από δύο ώρες με σιφόνιο λαμβάνονται από την επιφάνεια του υλικού (το σιφόνιο βυθίζεται σε βάθος 1cm) 25ml αιωρήματος, τα οποία τοποθετούνται σε πλαστικό σωλήνα φυγοκεντρικού διαχωριστή και φυγοκεντρούνται για 10 λεπτά στις 9000 στροφές σε θερμοκρασία δωματίου. Με αυτό το τρόπο αποχωρίζεται το αργίλικό κλάσμα (-2 μm) του σμεκτίτη.

6.3.2 Κορεσμός σμεκτίτη με δωδεκααλκυλαμμώνιο

Μετά τον αποχωρισμό του αργίλικού κλάσματος για την επίτευξη του κορεσμού του κάθε σμεκτιτικού δείγματος με δωδεκααλκυλαμμώνιο προστίθενται στο ίζημα 10-15 ml δωδεκααλκυλαμμωνίου συγκέντρωσης 0.1M και ακολουθεί πλήρης διασπορά σε συσκευή υπερήχων και φυγοκέντρωση στις 9000 στροφές για 10 λεπτά. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται άλλες 5 φορές.

6.3.2.1 Παρασκευή προσανατολισμένων δειγμάτων για τον προσδιορισμό του φορτίου των στρωμάτων

Μετά την τελευταία φυγοκέντριση προστίθενται στο ίζημα άλλα 10-15ml δωδεκακυλαμμωνίου, ακολουθεί διασπορά σε συσκευή υπερήχων και το διάλυμα καλύπτεται με παραφίλμ και αφήνεται για μία νύχτα σε ηρεμία στους 65°C. Την επόμενη μέρα, το διάλυμα διασπείρεται, φυγοκεντρίζεται και απομακρύνεται η περίσσεια δωδεκακυλαμμωνίου με πλύσιμο χρησιμοποιώντας διάλυμα αιθανόλης ή μεθανόλης.

6.3.2.2 Παρασκευή προσανατολισμένων δειγμάτων για την μελέτη των κινητικών αντιδράσεων

Για τη μελέτη των κινητικών αντιδράσεων των μοντμοριλλονιτών 1, 4, 7 & 21, (Πίνακας 6.1) επιλέγονται 6 δείγματα από κάθε υλικό. Αρχικά σε κάθε δείγμα ακολουθούνται οι διαδικασίες του αποχωρισμού του αργλικού κλάσματος και του κορεσμού με δωδεκακυλαμμώνιο, όπως αυτές περιγράφονται στις παραγράφους 6.3.1 & 6.3.2 αντίστοιχα. Στη συνέχεια προστίθενται στα ιζήματα που προέκυψαν από την τελευταία φυγοκέντριση, 10-15ml δωδεκακυλαμμωνίου και τα δείγματα διασπείρονται στη συσκευή υπερήχων. Τα παραγόμενα διαλύματα καλύπτονται με παραφίλμ και αφήνονται σε ηρεμία στους 65°C καθένα ξεχωριστά για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα 30min, 1h, 3h, 6h, 12h ή 24h. Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάζονται από καθέναν από τους 6 μοντμοριλλονίτες δείγματα στα οποία οι κινητικές αντιδράσεις ανταλλαγής των ιόντων αλκυλαμμωνίου λαμβάνουν χώρα σε 6 διαφορετικές χρονικές περιόδους. Μόλις ο χρόνος της αντίδρασης σε κάθε δείγμα ολοκληρωθεί, το διάλυμα διασπείρεται, φυγοκεντρίζεται και ακολουθεί πλύσιμο με διάλυμα αιθανόλης ή μεθανόλης για την απομάκρυνση της περίσσειας δωδεκακυλαμμωνίου.

6.3.3 Πλύσιμο δειγμάτων με διάλυμα αιθανόλης ή μεθανόλης

Το πλύσιμο του υλικού, πραγματοποιείται οκτώ φορές. Αρχικά, στο ίζημα που έχει συλλεχθεί προστίθενται 10-15ml διαλύματος αιθανόλης ή μεθανόλης, το αιώρημα διασπείρεται, φυγοκεντρίζεται στις 9000 στροφές σε θερμοκρασία δωματίου και το ίζημα φυλάσσεται. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται επτά ακόμη φορές. Μετά και την όγδοη πλύση το ίζημα που λαμβάνεται είναι έτοιμο για την προετοιμασία της τοποθέτησης σε γυάλινους δειγματοφορείς.

6.3.4 Τοποθέτηση δειγμάτων σε γυάλινους δειγματοφορείς

Το κορεσμένο με δωδεκακυλαμμώνιο ίζημα διασπείρεται με 2-3ml διαλύματος αιθανόλης και μέρος αυτού χρησιμοποιείται για να σχηματιστεί αιώρημα, το οποίο τοποθετείται με σιφόνιο σε γυάλινο δειγματοφορέα και αφήνεται να ξηραθεί στον αέρα. Το αιώρημα θα πρέπει να είναι τόσο πυκνό ώστε και το φιλμ που σχηματίζεται πάνω στο

γυαλάκι να έχει το απαραίτητο πάχος για την ακτινογράφιση και ταυτόχρονα να αποφευχθεί η διόγκωση και κατά συνέπεια το ράγισμά του κατά την ξήρανσή του.

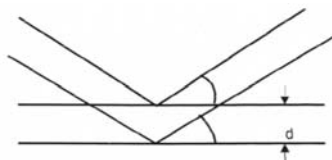
Κατόπιν οι γυάλινοι δειγματοφορείς με τα δείγματα τοποθετούνται σε φούρνο στους 65°C , προκειμένου να μην απορροφήσουν υγρασία, μέχρις ότου ακτινογραφηθούν. Οι δειγματοφορείς πρέπει να τοποθετούνται στο φούρνο αμέσως μετά τη ξήρανσή τους στον αέρα, δηλαδή πριν προλάβουν να φουσκώσουν από την υγρασία και σκάσουν. Λίγο πριν την ακτινογράφιση οι δειγματοφορείς για να μην επηρεαστούν από την υγρασία κατευθείαν από το φούρνο τοποθετούνται σε ξηραντήρα.

6.4 Αρχή μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD)

6.4.1 Μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X βασίζεται στην ικανότητα που έχουν τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων να αλληλεπιδρούν με τις ακτίνες-X (περίθλαση). Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X συμβαίνει όταν αυτές προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου (Σχήμα 6.1). Αποτέλεσμα της περίθλασης είναι η σκέδαση των ακτίνων-X, η οποία μεταξύ άλλων, είναι ανάλογη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων.

Κατά την πρόσπτωση των ακτίνων-X, προκαλείται ώθηση των ηλεκτρονίων σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας της ίδιας συχνότητας με την πρωτογενή ακτινοβολία-I (κλασσική σκέδαση).



Σχήμα 6. 1: Ανάκλαση ακτίνων-X σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg [Peckok et al., 1980].

Μέσω αυτής της διαδικασίας τα άτομα γίνονται σημεία από τα οποία εκπέμπονται κύματα, που στην περίπτωση της κλασσικής σκέδασης είναι σύμφωνα και έτσι κατά την αρχή Euygens-Frensel συμβάλουν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προκύπτουν, κατά τόπους, διαφορές στην ένταση των κυμάτων, λόγω διαφορών φάσεως.

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων-X είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X, που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής σκόνης [Κωστάκης, 1992].

6.4.2 Περιγραφή συσκευής

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-X είναι [Κωστάκης, 1992]:

- Η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης
- Η λυχνία ακτίνων-X
- Το γωνιόμετρο
- Ο απαριθμητής ακτίνων-X
- Η ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων
- Η μονάδα του μικροϋπολογιστή για την καθοδήγηση ολόκληρου του συστήματος και την αξιολόγηση των δεδομένων που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος

6.4.3 Εφαρμογή της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X για τον προσδιορισμό του φορτίου των στρωμάτων

Για την μελέτη του φορτίου των στρωμάτων των σμεκτιτικών δειγμάτων, που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο τύπου D-500 Siemens (Εικόνα 6.1) του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Μετά την προετοιμασία κάθε δείγματος, το επίπεδο παρασκεύασμα τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να [Κωστάκης, 1992]:

- παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X
- και το επίπεδο του παρασκευάσματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου

Ο απαριθμητής ταυτόχρονα ως προς τον ίδιο άξονα, γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται με κάποια σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2θ/min. Μ' αυτόν τον τρόπο το επίπεδο του δείγματος περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα θ/min ίση προς το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή. Με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση του απαριθμητή και του δείγματος, επιτυγχάνεται ο σχηματισμός της ίδιας γωνίας ως προς το δείγμα και ως προς το σημείο εξόδου των ακτίνων-X της λυχνίας. Μέσω της διαδικασίας αυτής επιτυγχάνεται η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, οι οποίοι βρίσκονται σε γωνία, ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των προερχόμενων από τη λυχνία ακτίνων-X, κατάλληλη ώστε να ισχύει η εξίσωση Bragg για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων hkl.

Αν θεωρηθεί ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων, τα οποία διαδέχονται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση d και είναι παράλληλα σε κάθε ομάδα, τότε η εξίσωση Bragg έχει τη μορφή: $\lambda = 2 \frac{d}{n} \eta\mu\theta$,

όπου: n =τάξη ανάκλασης

λ =μήκος κύματος

d =πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου

θ =γωνία πρόσπτωσης

Με την περιφορά του απαριθμητή των ακτίνων-Χ με σταθερή ταχύτητα, επιτυγχάνεται η ακριβής καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων που προέρχονται από τα πλεγματικά επίπεδα διαφόρων αποστάσεων d και προκύπτει μία συνολική εικόνα για το δείγμα [Κωστάκης, 1992].



Εικόνα 6. 1: Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ, τύπου D500 της Siemens, του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΣΜΕΚΤΙΤΙΚΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

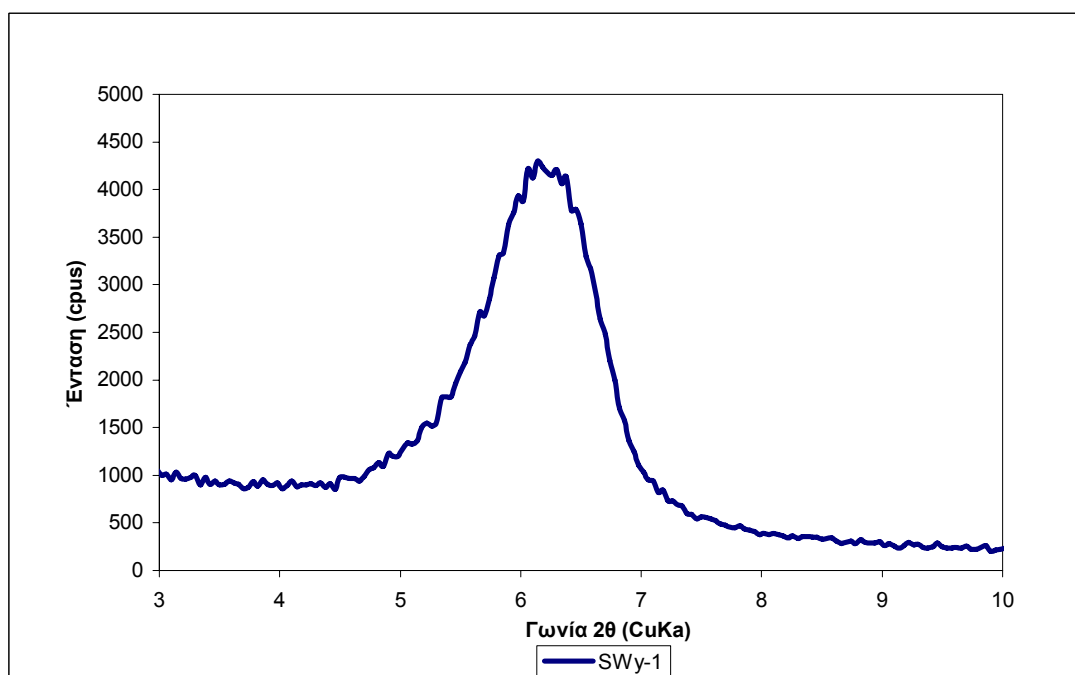
7.1 Γενικά

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου αλκυλαμμωνίου σε 24 δείγματα μοντμοριλλονίτη με διαφορετικό φορτίο στρωμάτων.

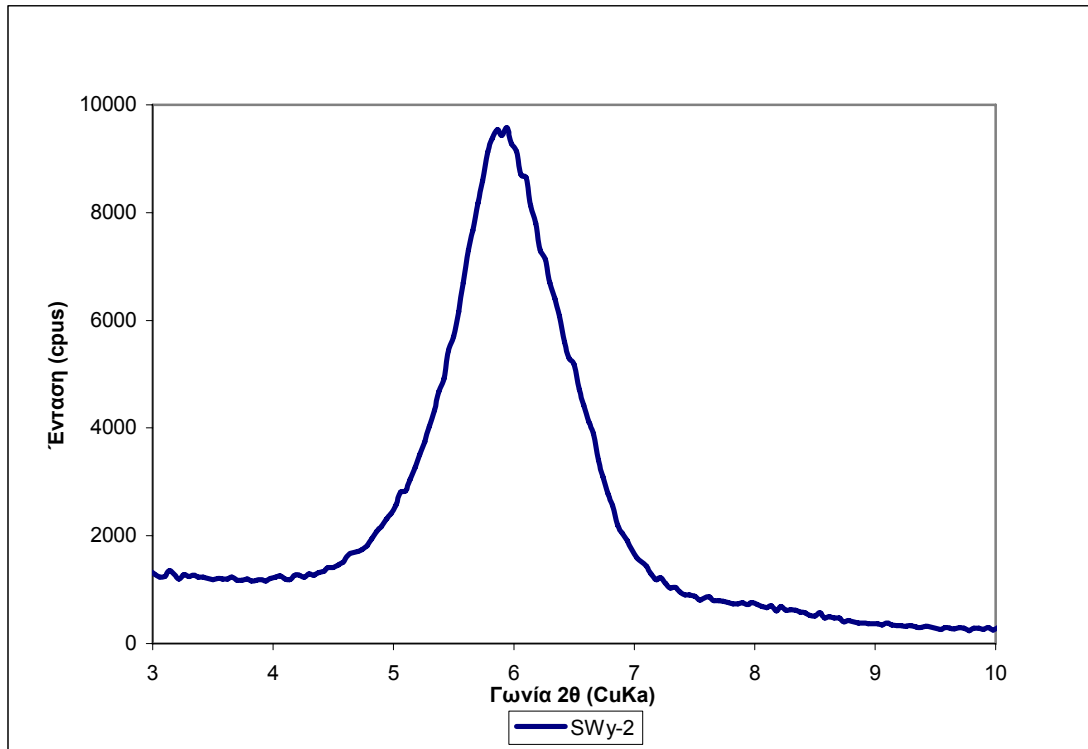
Για τον προσδιορισμό του φορτίου των στρωμάτων πραγματοποιήθηκε ακτινογράφιση των προσανατολισμένων αργλικών κλασμάτων στο διάστημα $3-10^\circ$, με βήμα σάρωσης (step) 0.03° και χρόνο παραμονής 6sec ανά step. Από τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις με περιθλασιμετρία ακτίνων-X μετρήθηκαν οι κύριες ανακλάσεις των δειγμάτων των μοντμοριλλονιτών από τις οποίες στη συνέχεια προσδιορίστηκε το μέσο φορτίο των στρωμάτων μέσω της χρήσης εμπειρικών γραμμικών μοντέλων. Τέλος πραγματοποιήθηκε η σύγκριση των τιμών του φορτίου που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο αλκυλαμμωνίου με τις τιμές φορτίων των μοντμοριλλονιτών που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Christidis & Eberl (2003).

7.2 Ακτινοδιαγράμματα προσανατολισμένων δειγμάτων για τον προσδιορισμό του φορτίου των σμεκτιτικών στρωμάτων

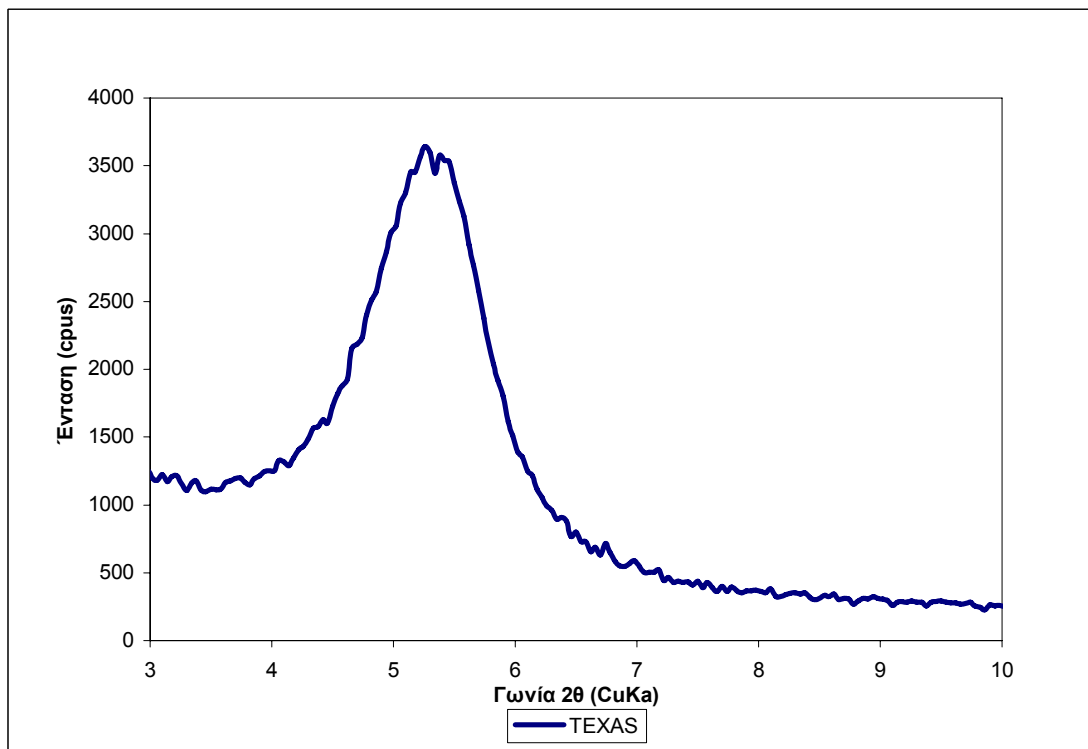
Στα Σχήματα 7.1-7.24 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των 24 μοντμοριλλονιτών που προέκυψαν από τις αναλύσεις με περιθλασιμετρία ακτίνων-X.



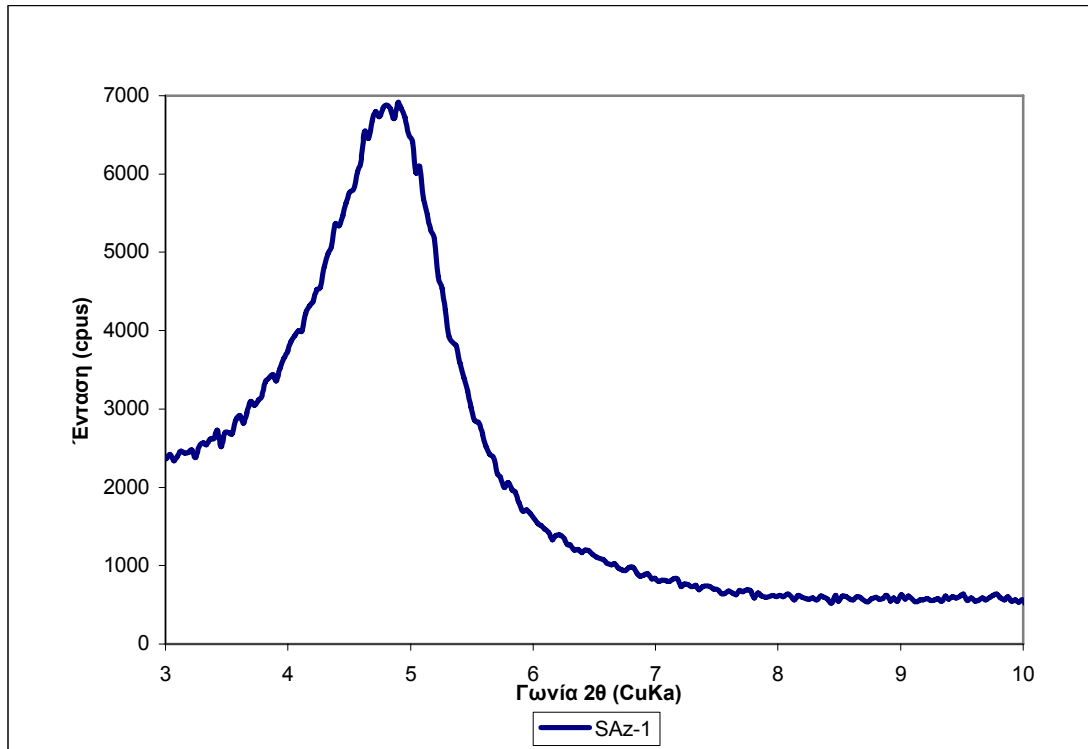
Σχήμα 7. 1: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη «SWy-1»



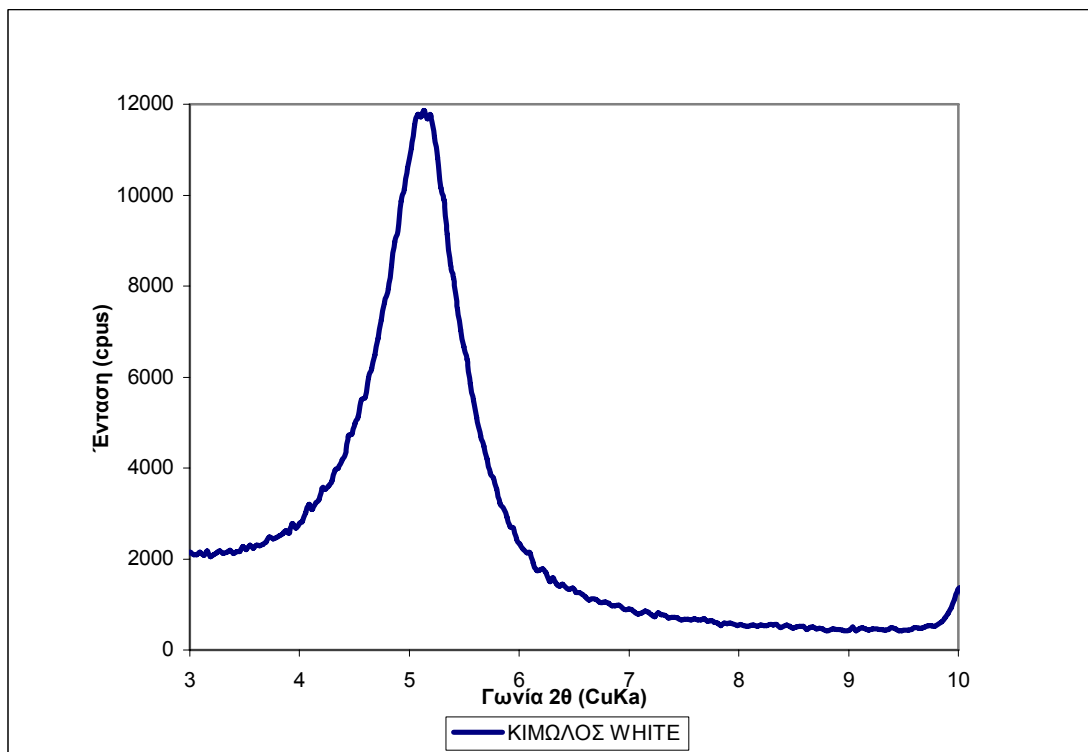
Σχήμα 7. 2: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντοριλλονίτη «SWy-2»



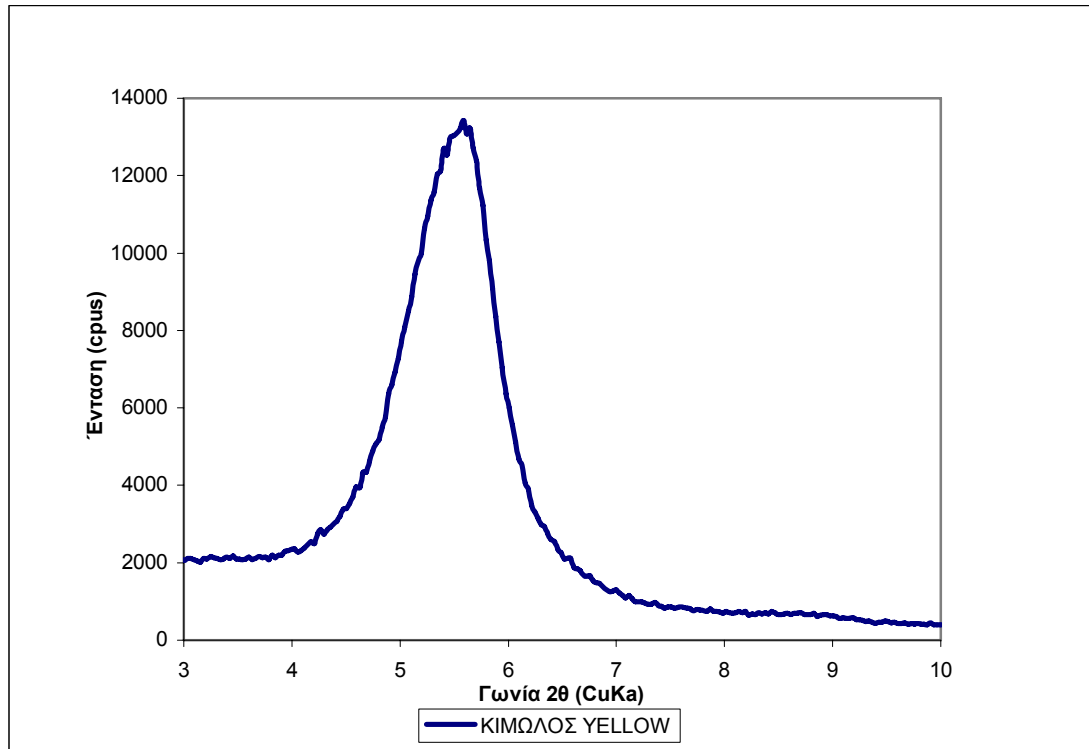
Σχήμα 7. 3: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντοριλλονίτη «STX-1»



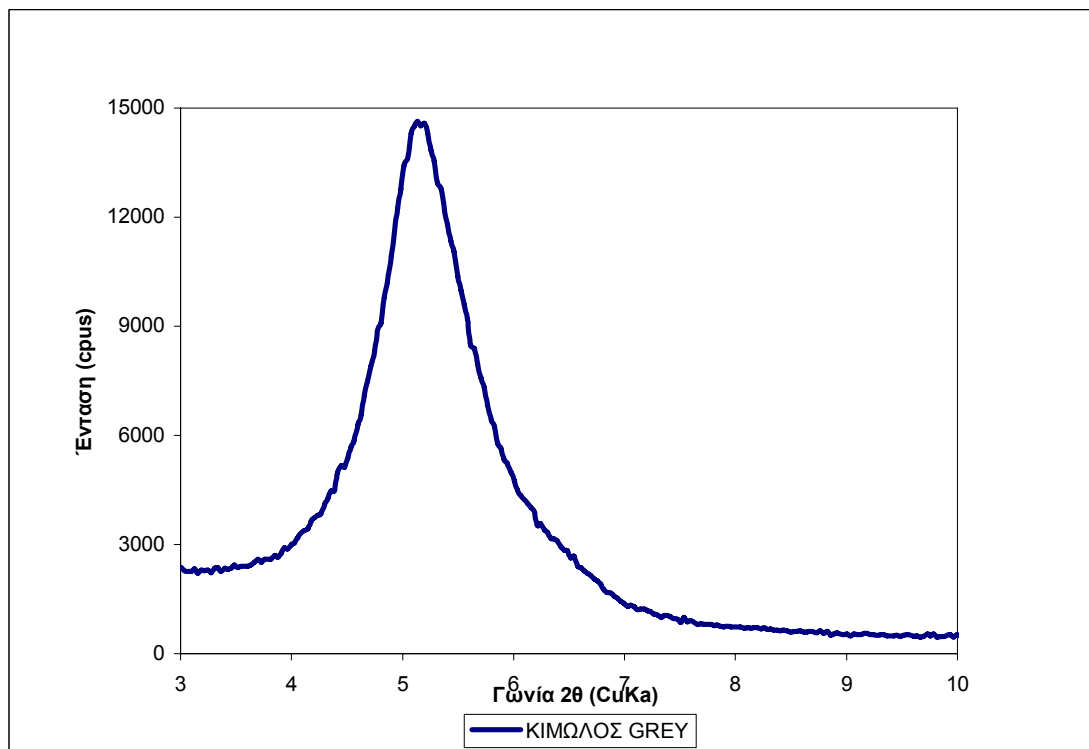
Σχήμα 7. 4: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντιοριλλονίτη «SAz-1»



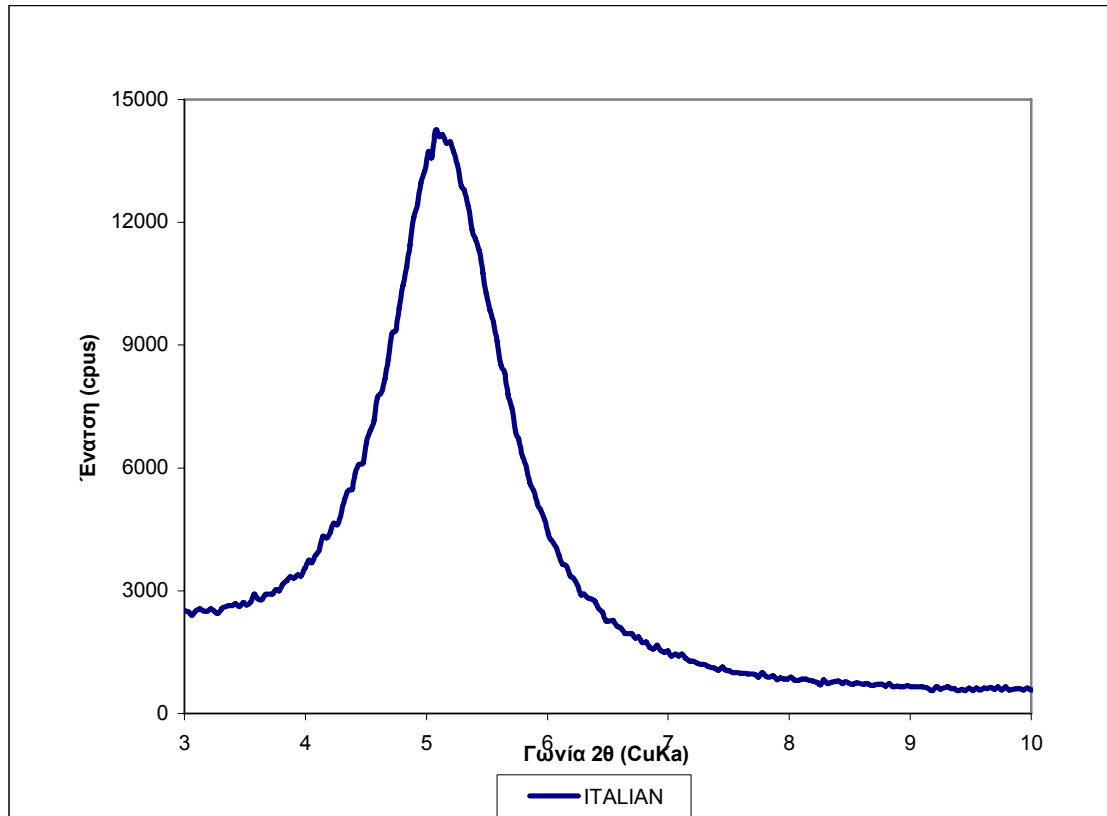
Σχήμα 7. 5: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντιοριλλονίτη «Κίμωλος White»



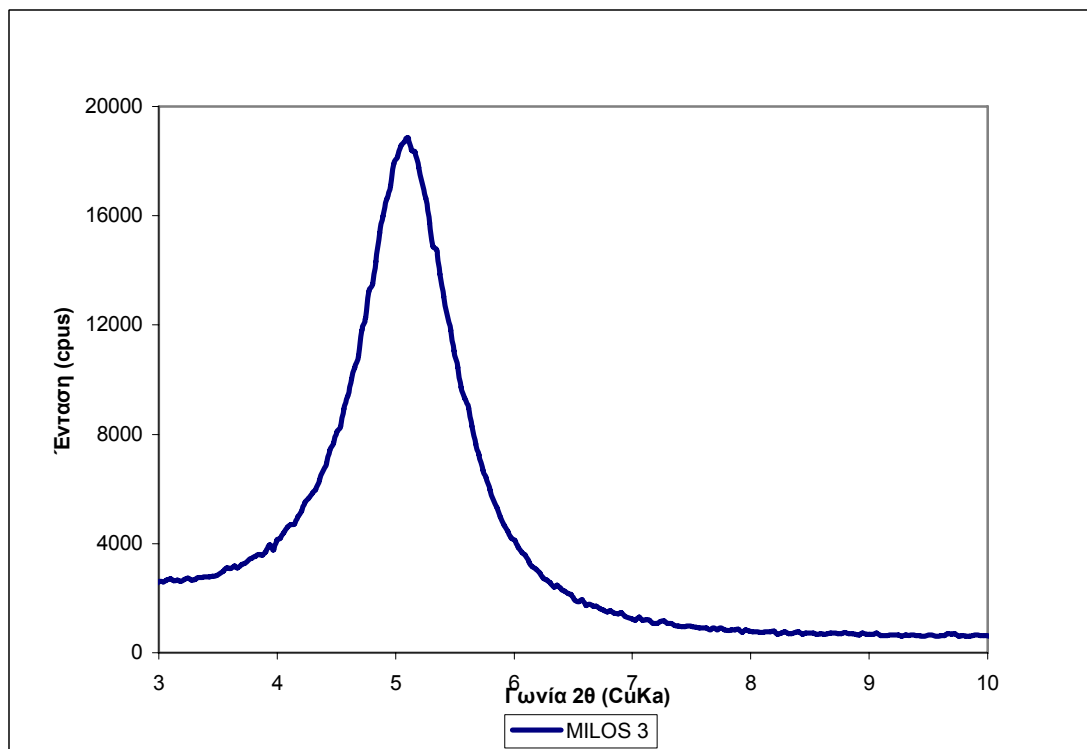
Σχήμα 7. 6: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντιοριλλονίτη «Κίμωλος Yellow»



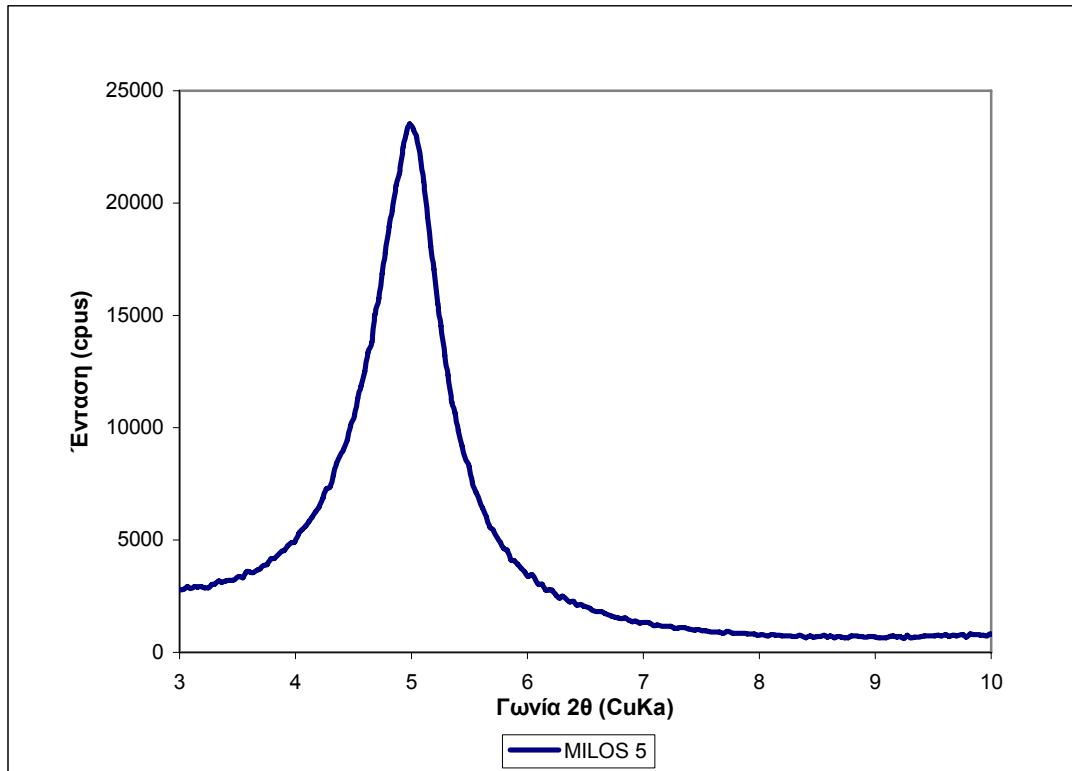
Σχήμα 7. 7: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντιοριλλονίτη «Κίμωλος Grey»



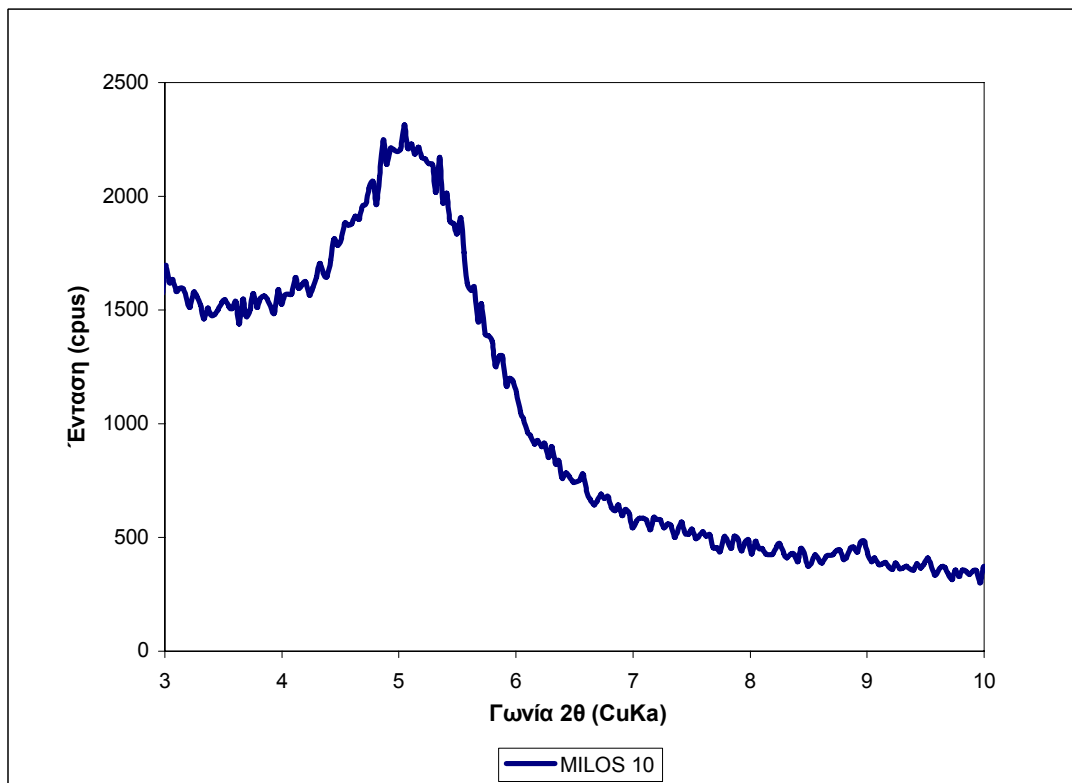
Σχήμα 7. 8: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη «Italian»



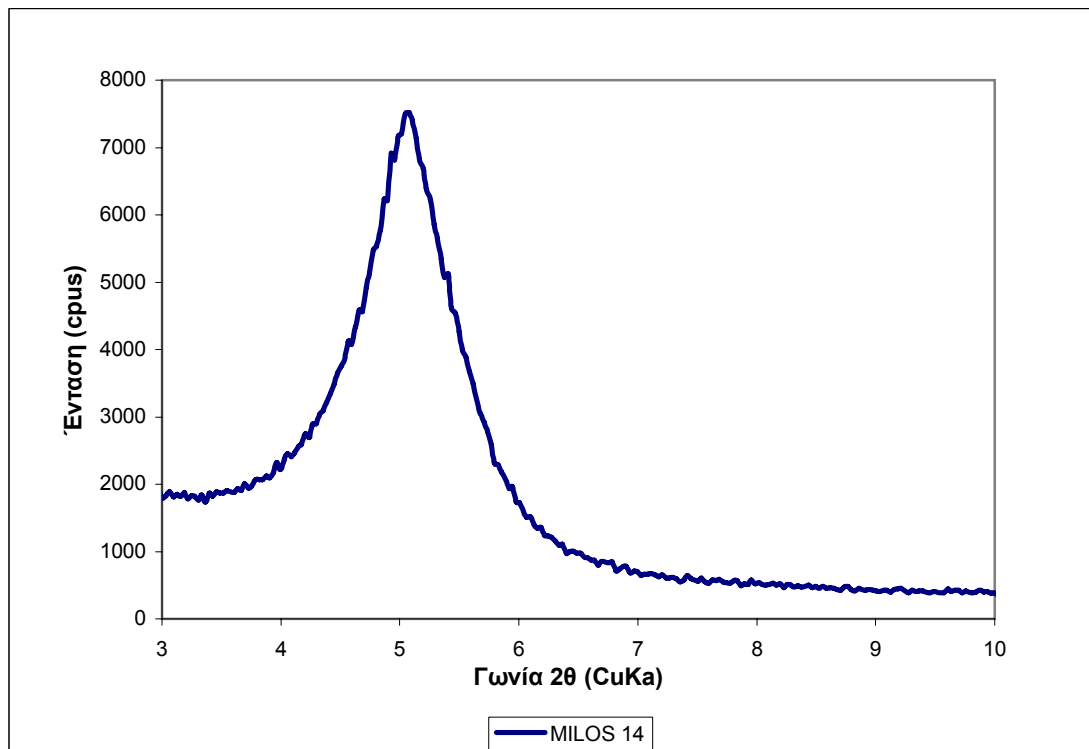
Σχήμα 7. 9: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη «Milos 3»



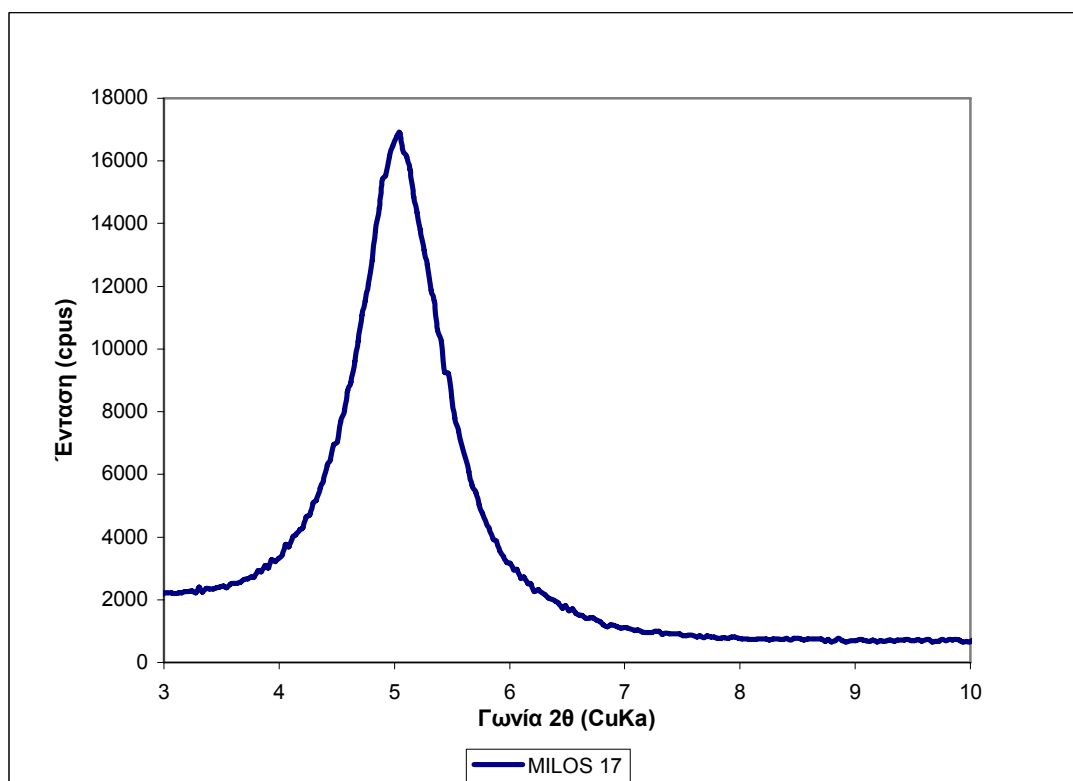
Σχήμα 7. 10: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντοριλλονίτη «Milos 5»



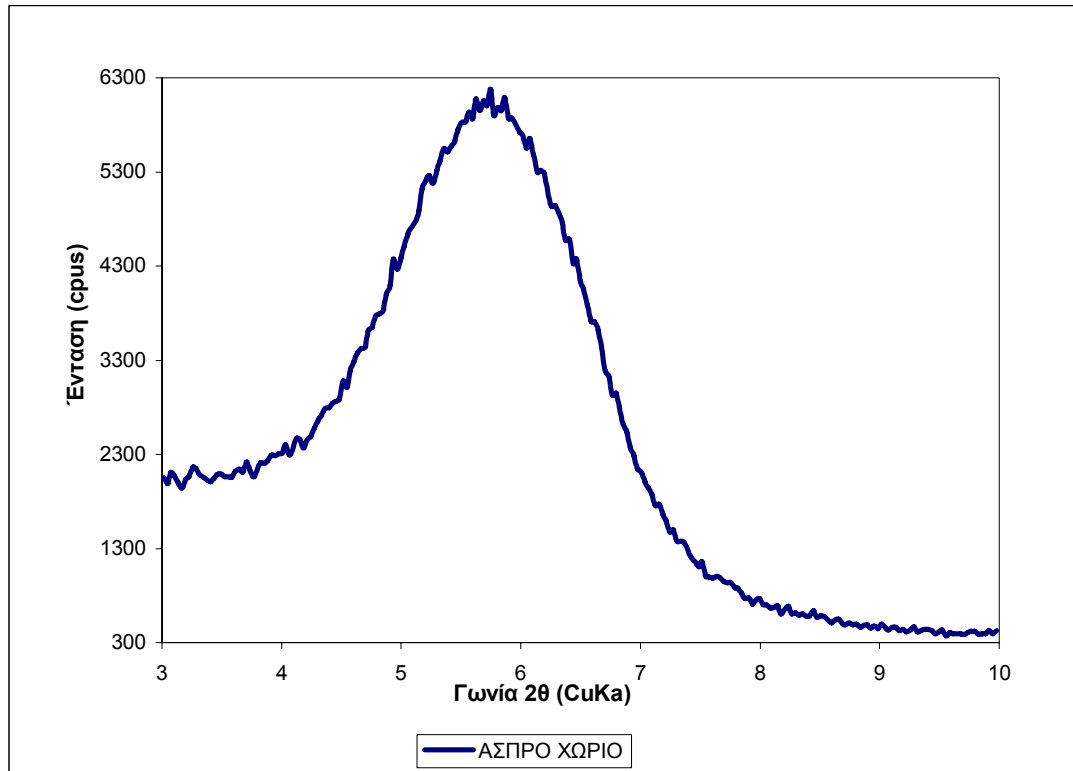
Σχήμα 7. 11: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντοριλλονίτη «Milos 10»



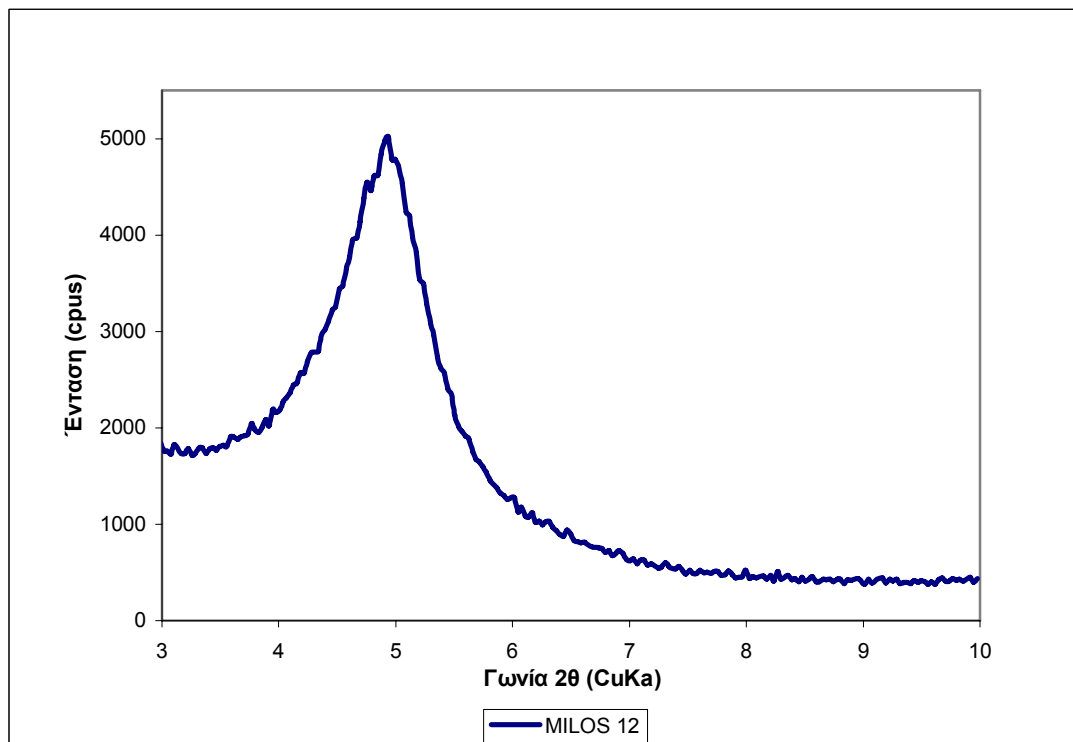
Σχήμα 7. 12: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντοριλλονίτη «Milos 14»



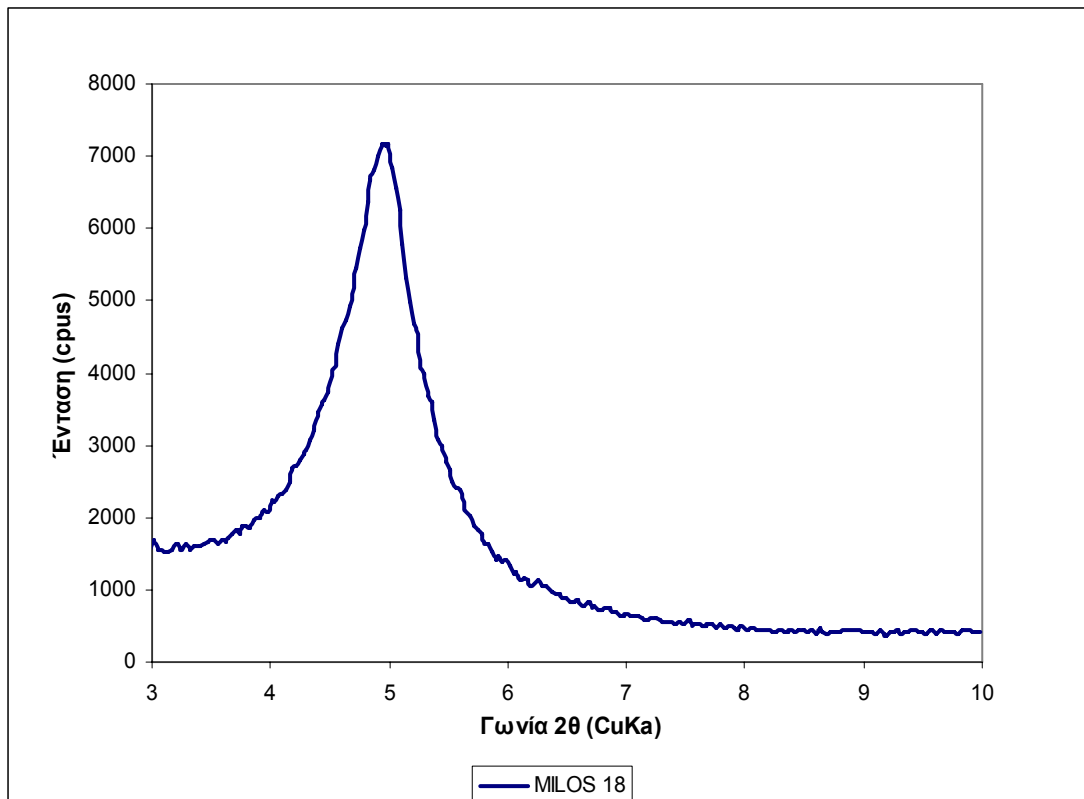
Σχήμα 7. 13: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντοριλλονίτη «Milos 17»



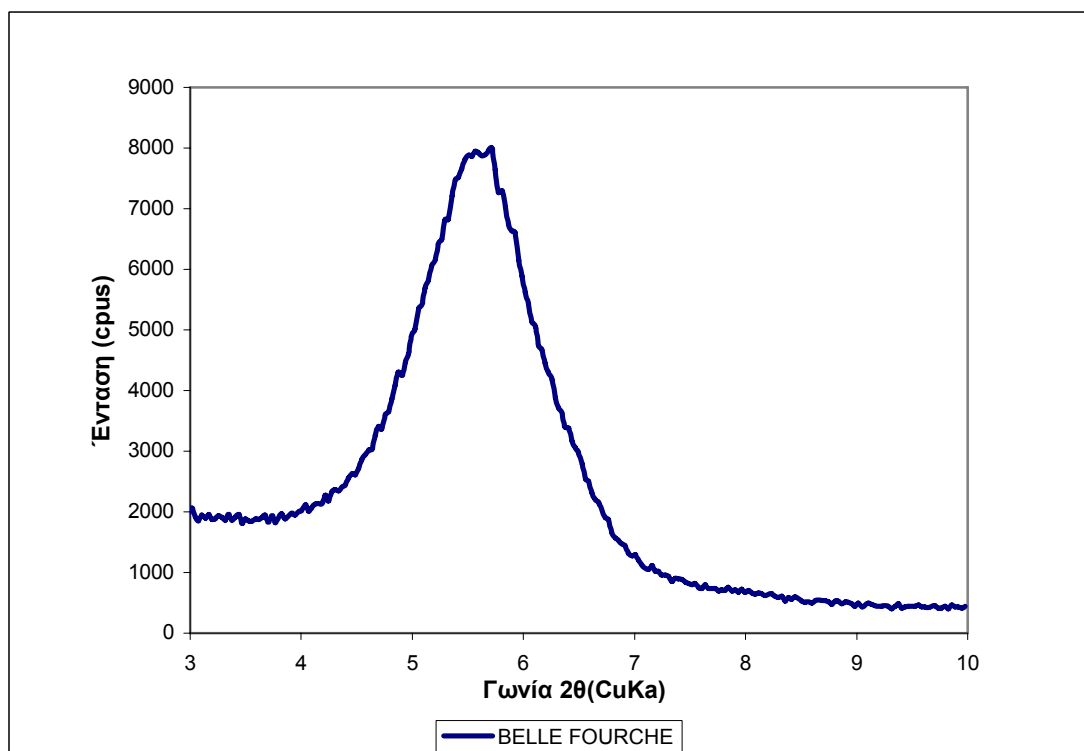
Σχήμα 7. 14: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη «Άσπρο Χωριό»



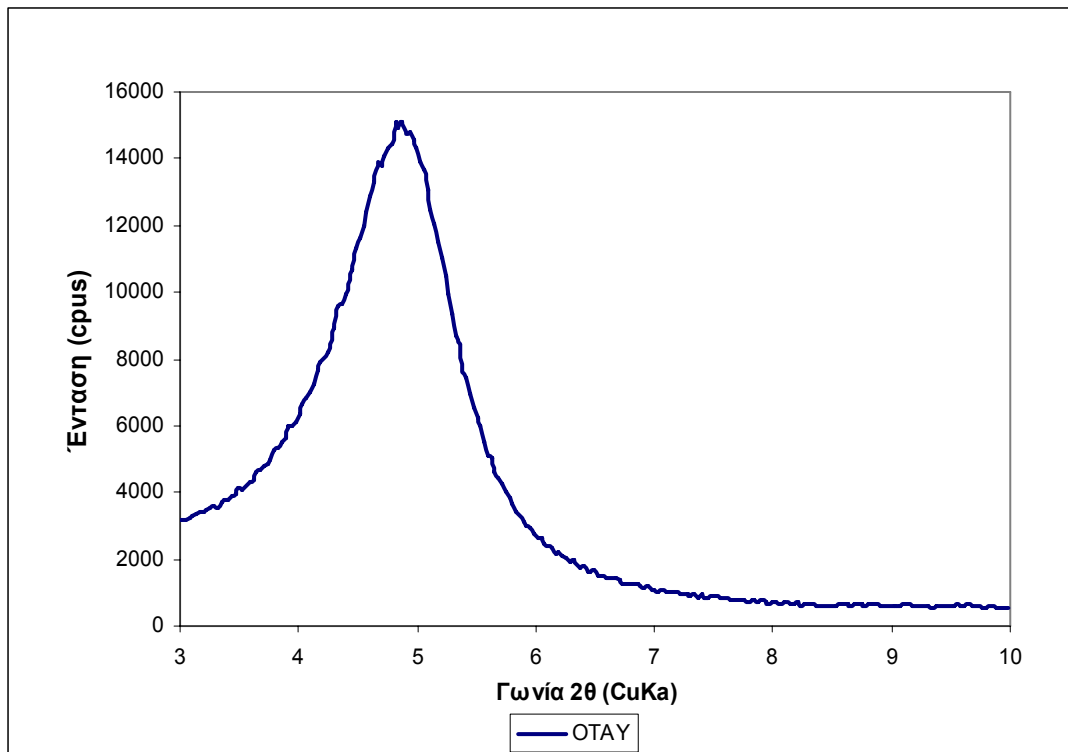
Σχήμα 7. 15: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη «Milos 12»



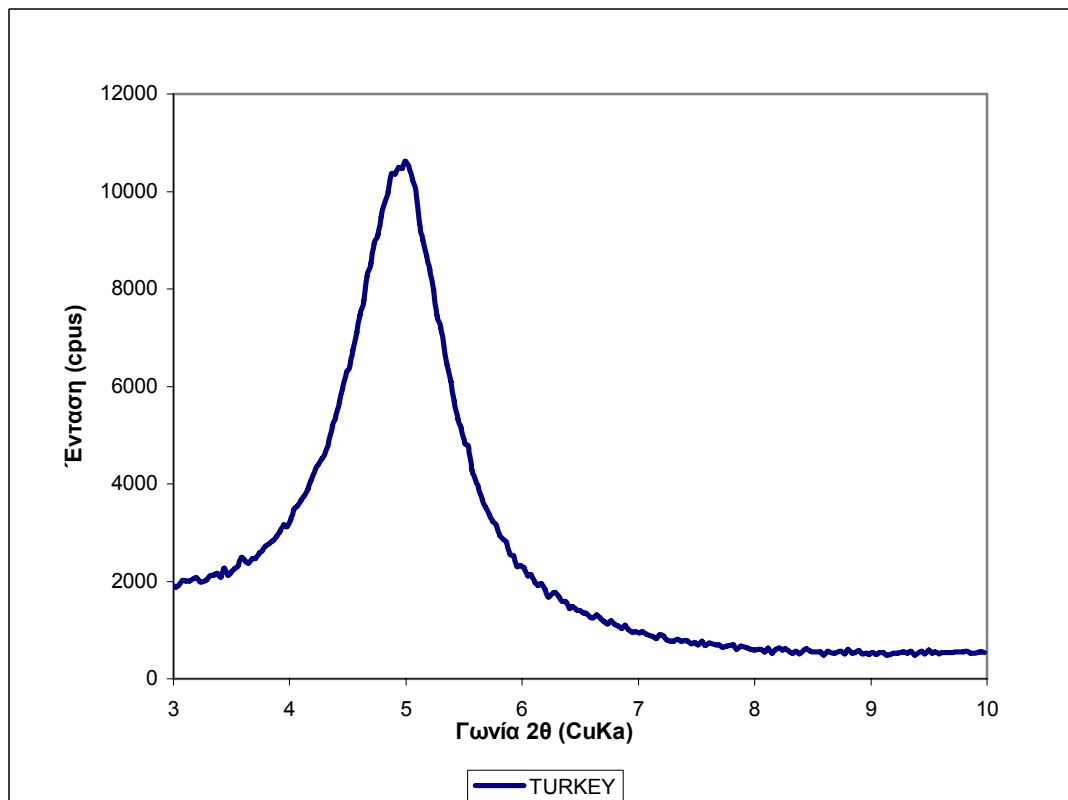
Σχήμα 7. 16: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη «Milos 18»



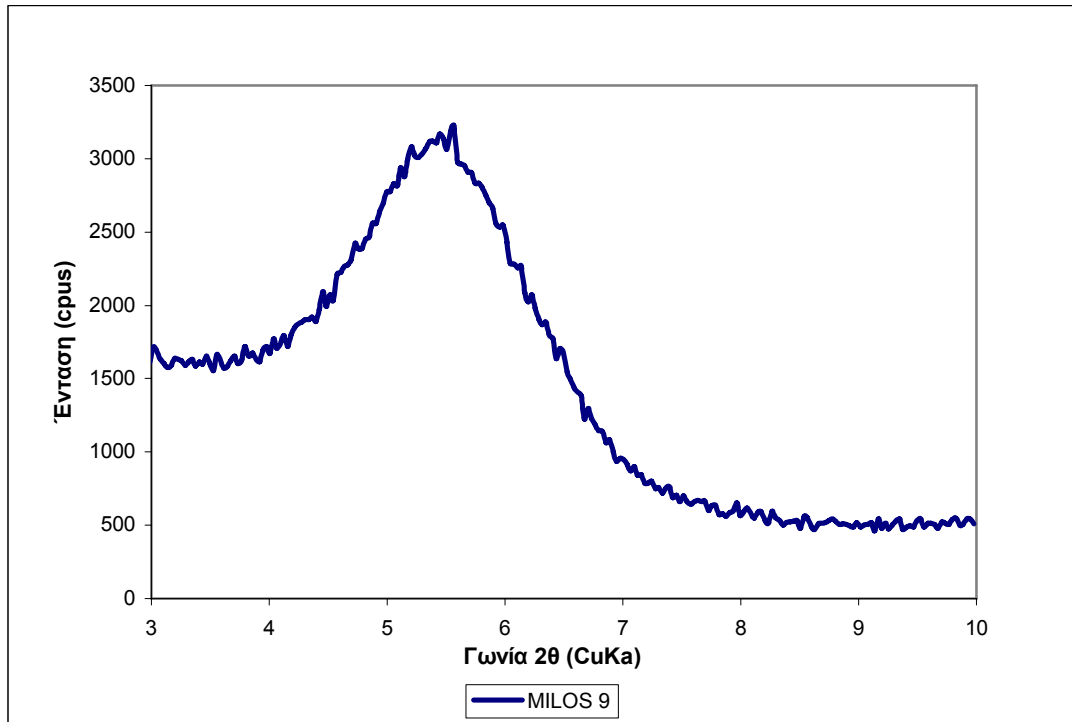
Σχήμα 7. 17: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη «Belle Fourche»



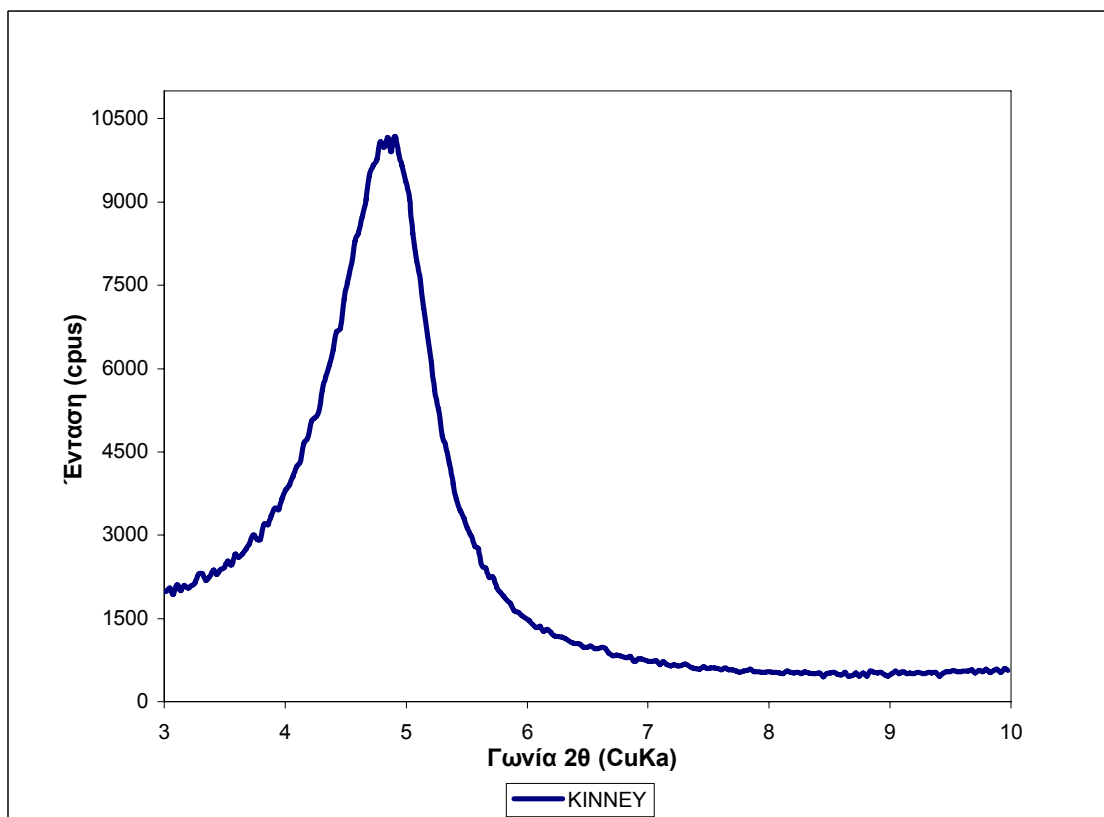
Σχήμα 7. 18: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη «Otay»



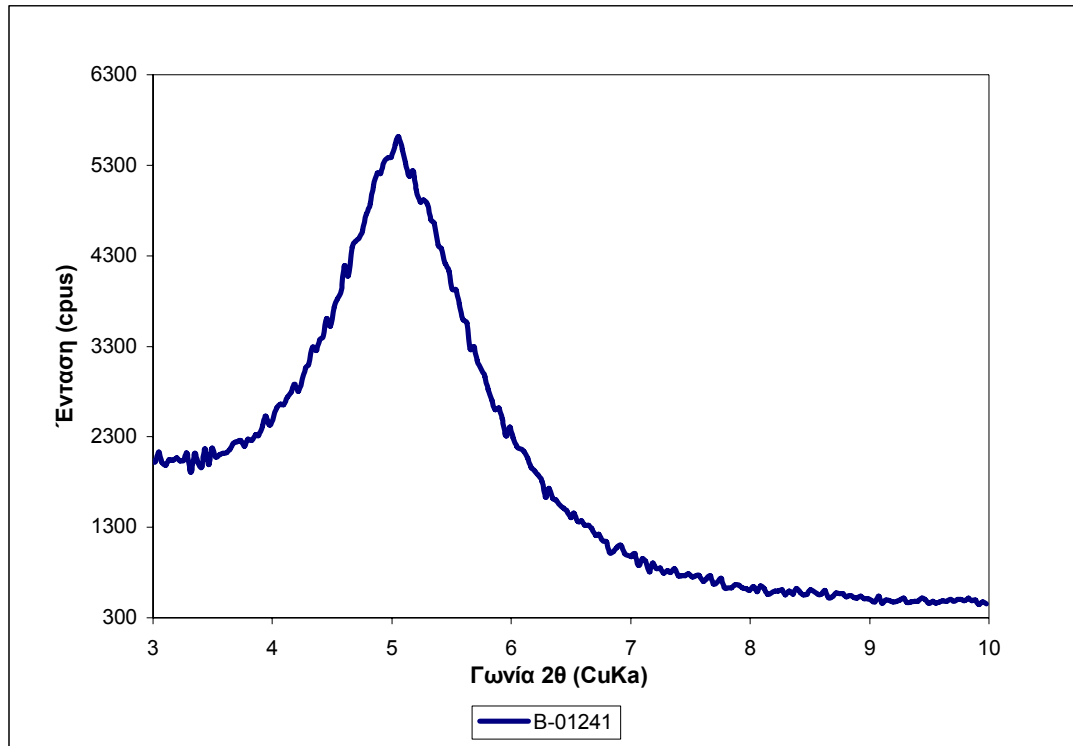
Σχήμα 7. 19: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη «Turkey»



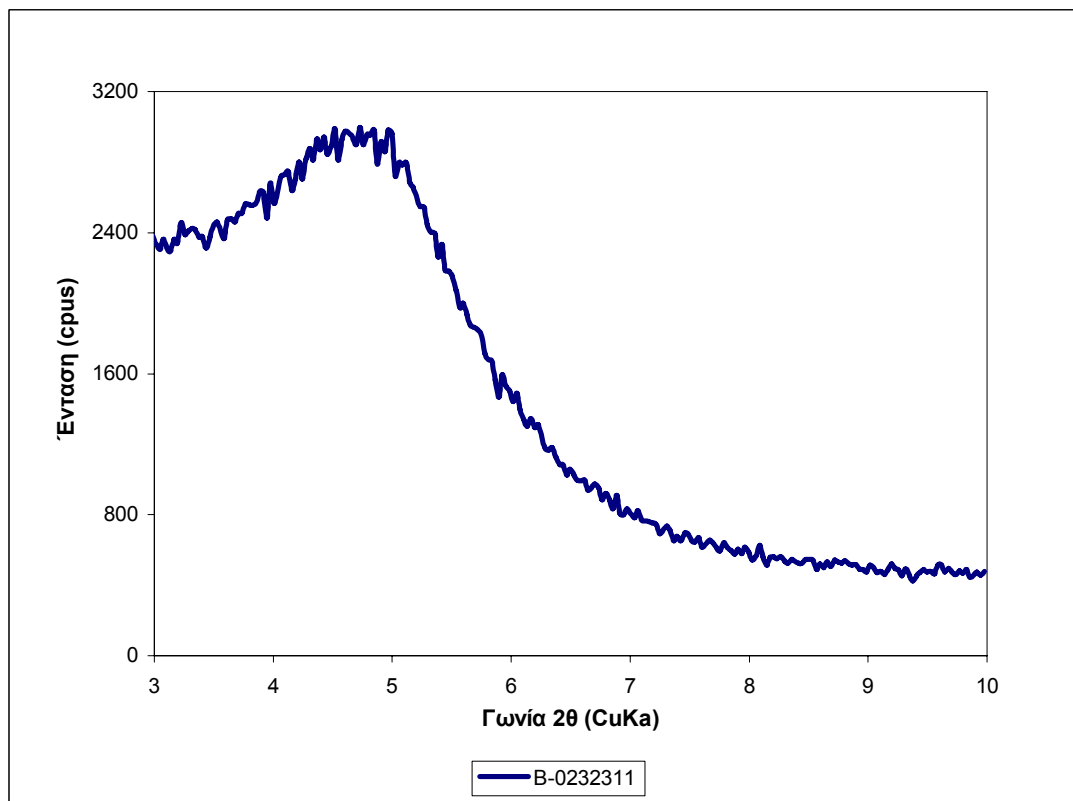
Σχήμα 7. 20: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντοριλλονίτη «Milos 9»



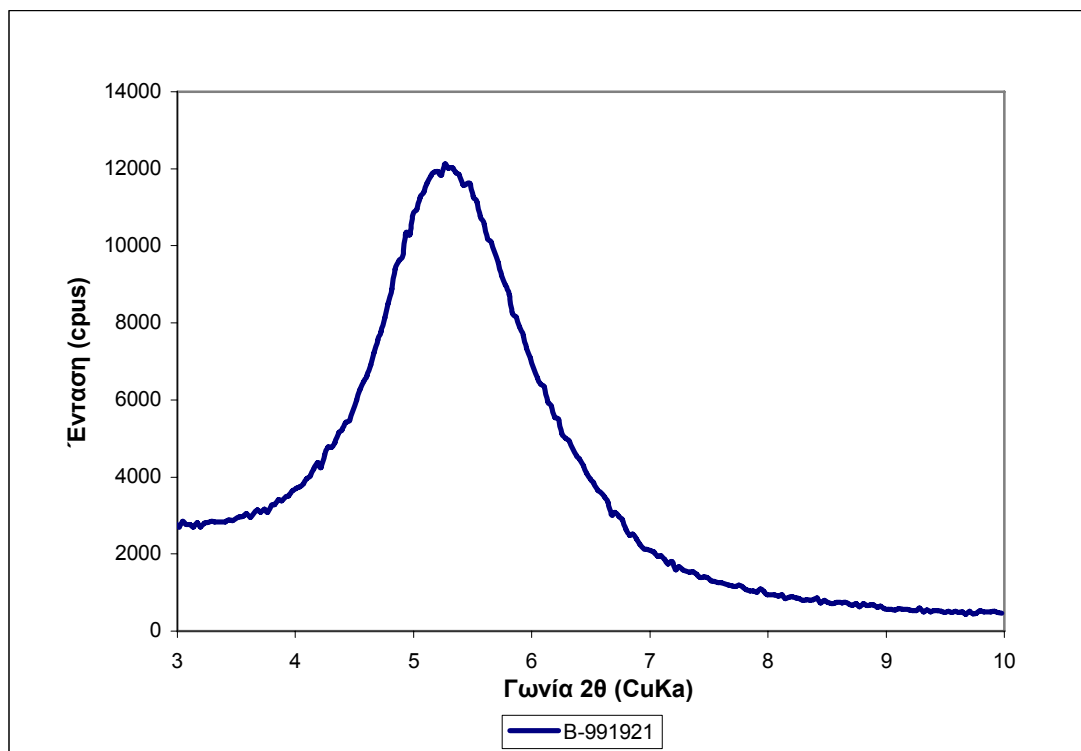
Σχήμα 7. 21: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντοριλλονίτη «Kinney»



Σχήμα 7. 22: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη «B-01241 ΜΑΡΟΚΟ»



Σχήμα 7. 23: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη «B-0232311 ΜΑΡΟΚΟ»



Σχήμα 7. 24: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη «B-991921 ΜΑΡΟΚΟ»

7.3 Προσδιορισμός φορτίου των στρωμάτων μοντμοριλλονιτών

Από τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν κατά την ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X για τη μελέτη της επίδρασης του βαθμού οργανοφιλίας στο φορτίο των στρωμάτων των είκοσι τεσσάρων μοντμοριλλονιτών που επιλέχθηκαν για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, μετρήθηκαν οι κύριες ανακλάσεις των δειγμάτων και κατόπιν προσδιορίστηκε το μέσο φορτίο των στρωμάτων σύμφωνα με τη μέθοδο των Olis et al. (1990).

Ο προσδιορισμός του μέσου φορτίου των στρωμάτων βάσει της μεθόδου αλκυλαμμωνίου για $n_c=12$, πραγματοποιείται μέσω των σχέσεων:

- για μετάβαση από μονό σε διπλό στρώμα ($13.6 < d(001) < 17.7 \text{ \AA}$)

$$d(001) = 5.52 + 32.98 \cdot \text{MLC} \quad (7.1)$$
- για μετάβαση από διπλό σε ψευδοτριμοριακό στρώμα ($d(001) \geq 17.7 \text{ \AA}$)

$$d(001) = 8.81 + 20.25 \cdot \text{MLC} \quad (7.2)$$

Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται οι τιμές των κύριων ανακλάσεων $d(001)$ και των μέσων φορτίων των στρωμάτων των εξεταζόμενων μοντμοριλλονιτών, όπως αυτά προσδιορίζονται βάσει των παραπάνω σχέσεων (7.1) και (7.2).

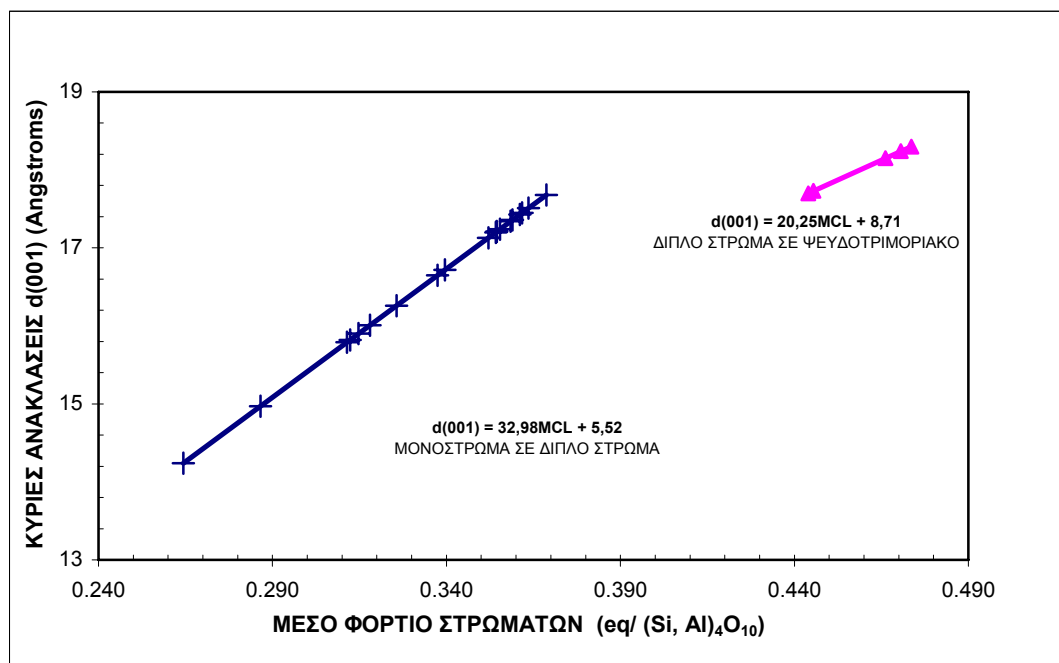
ΠΙΝΑΚΑΣ 7. 1: Αποτελέσματα μετρήσεων κύριων ανακλάσεων και προσδιορισμού του μέσου φορτίου των στρωμάτων των δειγμάτων μοντμοριλλονιτών

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1			
A/A	ΜΟΝΤΜΟΡΙΑ-ΛΟΝΙΤΗΣ	ΚΥΡΙΕΣ ΑΝΑΚΛΑΣΕΙΣ d(001) Å	ΜΕΣΟ ΦΟΡΤΙΟ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ MCL
1	SWy-1	14.24	0.264
2	SWy-2	14.97	0.287
3	STX-1	16.65	0.337
4	SAz-1	18.3	0.474
5	Κίμωλος White	17.2	0.354
6	Κίμωλος Yellow	15.82	0.312
7	Κίμωλος Grey	17.13	0.352
8	Italian	17.21	0.354
9	Milos 3	17.34	0.358
10	Milos 5	17.7	0.444
11	Milos 10	17.45	0.362
12	Milos 14	17.43	0.361
13	Milos 17	17.73	0.445
14	Milos 9	16.26	0.326
15	Milos 12	17.24	0.355
16	Milos 18	16.01	0.318
17	Belle Fourche	15.79	0.311
18	Otay	18.15	0.466
19	Turkey	17.36	0.359
20	Άσπρο Χωριό	15.9	0.315
21	Kinney	18.24	0.471
22	B-01241 Μαρόκο	17.51	0.364
23	B-0232311 Μαρόκο	17.68	0.369
24	B-9919211 Μαρόκο	16.72	0.340

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.1 οι περισσότεροι μοντμοριλλονίτες παρουσιάζουν κύρια ανάκλαση που βρίσκεται μεταξύ των ορίων $13.6\text{\AA} < d(001) < 17.7\text{\AA}$. Πιο συγκεκριμένα, τη μικρότερη και μεγαλύτερη κύρια ανάκλαση παρουσιάζουν αντίστοιχα οι μοντμοριλλονίτες SWy-1 και B-0232311 ΜΑΡΟΚΟ. Κύριες ανακλάσεις $d(001) \geq 17.7\text{\AA}$ παρουσιάζουν οι

μοντοριλλονίτες Milos 5, Otay, Kinney και SAz-1 με ανακλάσεις που κυμαίνονται μεταξύ $17.7\text{\AA} \leq d(001) \leq 18.3\text{\AA}$.

Η σχέση μεταξύ του μέσου φορτίου των στρωμάτων και των κύριων ανακλάσεων $d(001)$ για ιόντα αλκυλαμμωνίου και συγκεκριμένα δωδεκαλκυλαμμωνίου, όπως έχει ήδη αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια, αποτελεί μία απλή γραμμική συνάρτηση των δύο μεγεθών η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 7.25.



Σχήμα 7. 25: Μέσο φορτίο στρωμάτων συνάρτησε των κύριων ανακλάσεων $d(001)$ των ανταλλάξιμων ιόντων δωδεκαλκυλαμμωνίου των 2:1 αργιλικών ορυκτών.

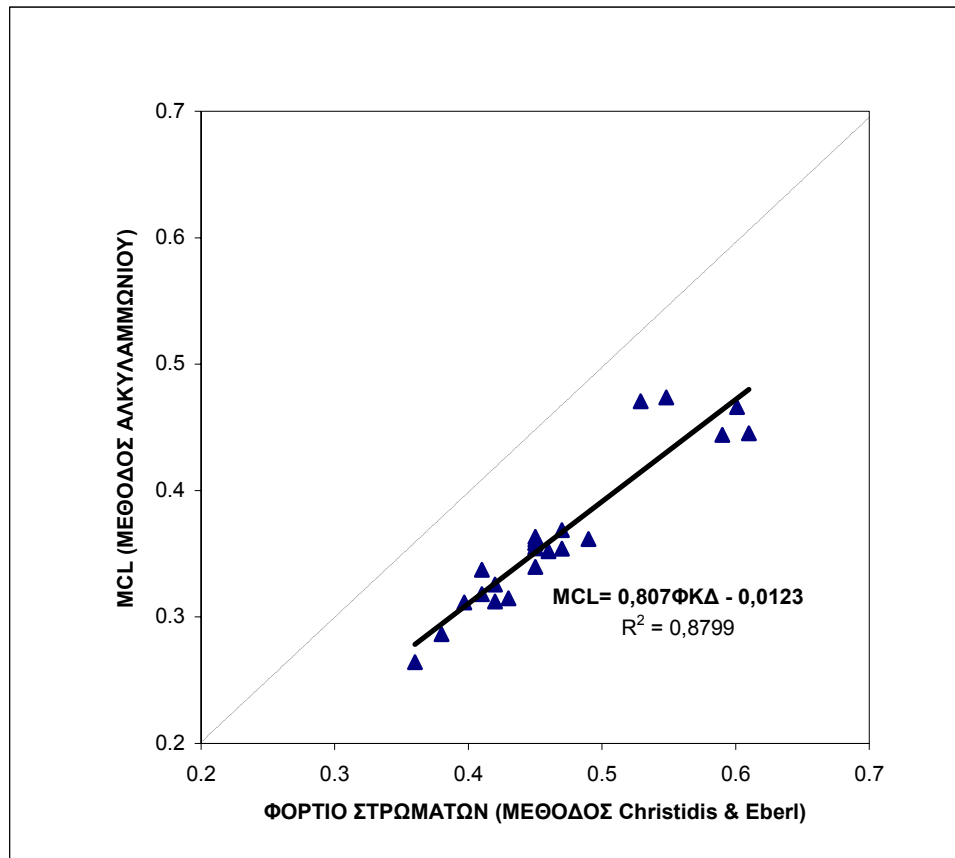
Στο Σχήμα 7.25 απεικονίζονται τα δύο γραμμικά μοντέλα που εκφράζουν τη σχέση μεταξύ του φορτίου των στρωμάτων και της κύριας ανάκλασης κάθε μοντοριλλονίτη ανάλογα με το αν κατά την ανταλλαγή ιόντων αλκυλαμμωνίου πραγματοποιείται μετάβαση από μονό σε διπλό στρώμα ($13.6 < d(001) < 17.7\text{\AA}$) ή από διπλό σε ψευδοτριμοριακό στρώμα ($d(001) \geq 17.7\text{\AA}$). Στην περιοχή κοντά στο κάτω όριο της μετάβασης από διπλό σε ψευδοτριμοριακό στρώμα είναι πιο ακριβές να χρησιμοποιείται το προηγούμενο μοντέλο προσδιορισμού του μέσου φορτίου στρωμάτων, λόγω του ότι το τελευταίο μοντέλο ενδείκνυται περισσότερο για πυριτικά στρώματα υψηλού φορτίου (ανώτερο όριο ετερογένειας φορτίου) (Olis et al., 1990). Επομένως, παρά το γεγονός ότι μοντοριλλονίτες Milos 5 και Milos 17 παρουσίασαν κύριες ανακλάσεις $d(001)=17.7\text{\AA}$ και 17.73\AA αντίστοιχα, και λαμβάνοντας υπόψη ότι σύμφωνα με τη μέθοδο Christidis & Eberl (2003) οι μοντοριλλονίτες αυτοί έχουν υψηλό φορτίο στρωμάτων (0.59 και 0.61 $\text{eq}/(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$ αντίστοιχα), για τον προσδιορισμό του μέσου φορτίου χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο για μετάβαση από διπλό σε ψευδοτριμοριακό στρώμα.

Στον Πίνακα 7.2 παρατίθενται οι τιμές του φορτίου των στρωμάτων των μοντμοριλλονιτών που έχουν προσδιοριστεί με τη μέθοδο Christidis & Eberl (2003) σε σχέση με τις τιμές του μέσου φορτίου των στρωμάτων που προσδιορίστηκαν με την εφαρμογή της μεθόδου αλκυλαμμωνίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7. 2: Σύγκριση μέσου φορτίου των στρωμάτων μεθόδου αλκυλαμμωνίου με τις τιμές φορτίου των δειγμάτων μοντμοριλλονίτη που έχουν προσδιοριστεί με τη μέθοδο Christidis & Eberl (2003).

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2			
A/A	ΜΟΝΤΜΟΡΙΑ-ΛΟΝΙΤΗΣ	ΜΕΣΟ ΦΟΡΤΙΟ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ MCL	ΤΙΜΕΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ (Christidis & Eberl)
1	SWy-1	0.264	0.36
2	SWy-2	0.287	0.38
3	STX-1	0.337	0.41
4	SAz-1	0.474	0.548
5	Κίμωλος White	0.354	0.47
6	Κίμωλος Yellow	0.312	0.42
7	Κίμωλος Grey	0.352	0.46
8	Italian	0.354	0.45
9	Milos 3	0.358	0.45
10	Milos 5	0.444	0.59
11	Milos 10	0.362	0.49
12	Milos 14	0.361	0.45
13	Milos 17	0.445	0.61
14	Milos 9	0.326	0.42
15	Milos 12	0.355	0.45
16	Milos 18	0.318	0.41
17	Belle Fourche	0.311	0.397
18	Otay	0.466	0.61
19	Turkey	0.359	0.45
20	Άσπρο Χωριό	0.315	0.43
21	Kinney	0.471	0.529
22	B-01241 Μαρόκο	0.364	0.45
23	B-0232311 Μαρόκο	0.369	0.47
24	B-9919211 Μαρόκο	0.340	0.45

Από τον Πίνακα 7.2 φαίνεται ότι το μέσο φορτίο των στρωμάτων που προσδιορίζεται με τη μέθοδο του αλκυλαμμωνίου είναι πολύ μικρότερο από την τιμή φορτίου του κάθε μοντμοριλλονίτη που προσδιορίστηκε με τη μέθοδο των Christidis & Eberl (2003). Η γραμμική σχέση που συνδέει τις τιμές του κρυσταλλικού φορτίου όπως αυτές προσδιορίζονται με τις δύο μεθόδους απεικονίζεται στο Σχήμα 7.26 και είναι της μορφής $y=ax+\beta$.



Σχήμα 7. 26: Συσχέτιση μεθόδων προσδιορισμού του φορτίου των στρωμάτων των μοντμοριλλονιτών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.

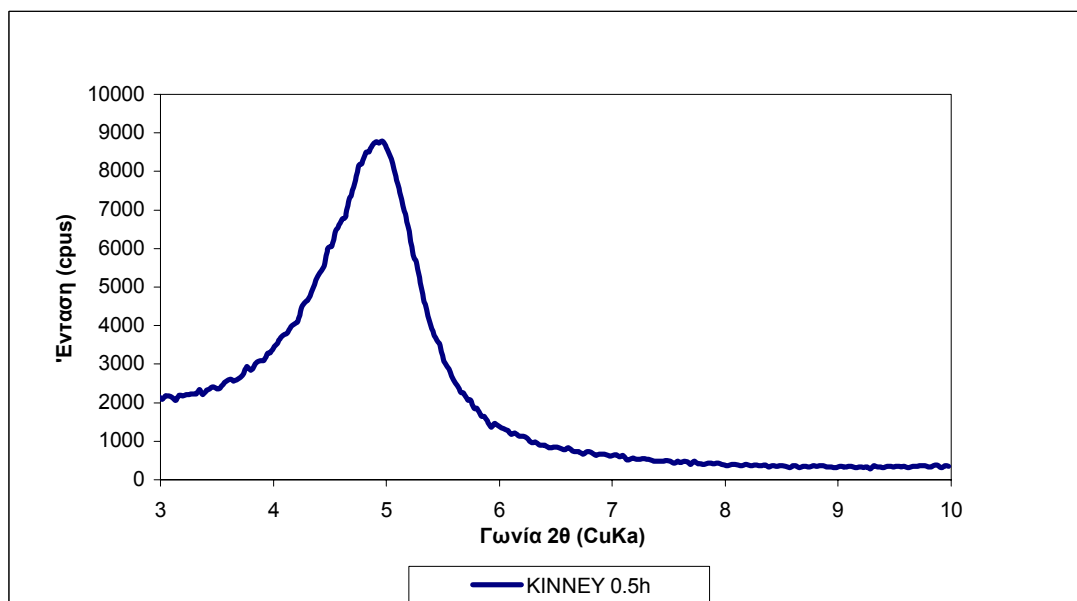
ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΙΟΝΤΩΝ ΑΛΚΥΛΑΜΜΩΝΙΟΥ ΣΕ ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΕΣ

8.1 Γενικά

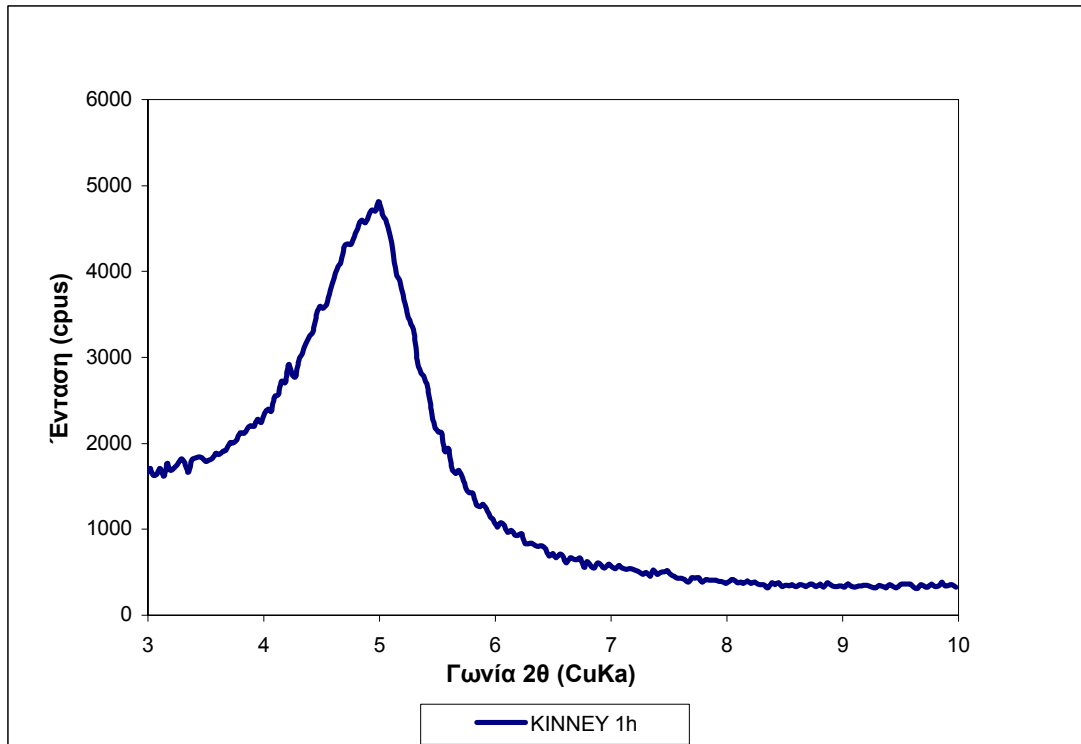
Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης των κινητικών αντιδράσεων ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου τεσσάρων μοντμοριλλονιτών. Όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο, για τη μελέτη των κινητικών αντιδράσεων πραγματοποιήθηκε ακτινοσκοπία των προσανατολισμένων αργλικών κλασμάτων στο διάστημα $3-10^\circ$, με βήμα σάρωσης (step) 0.03° και χρόνο παραμονής 6sec ανά step. Από τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις με περιθλασιμετρία ακτίνων-X μετρήθηκαν οι κύριες ανακλάσεις των δειγμάτων των μοντμοριλλονιτών από τις οποίες στη συνέχεια προσδιορίστηκε το μέσο φορτίο των στρωμάτων μέσω της χρήσης των εμπειρικών γραμμικών μοντέλων στα οποία έχει γίνει αναφορά στο Κεφάλαιο 4 (Παράγραφος 4.9.2).

8.2 Ακτινοδιαγράμματα προσανατολισμένων δειγμάτων για τη μελέτη των κινητικών αντιδράσεων ανταλλαγής ιόντων δωδεκαλκυλαμμωνίου

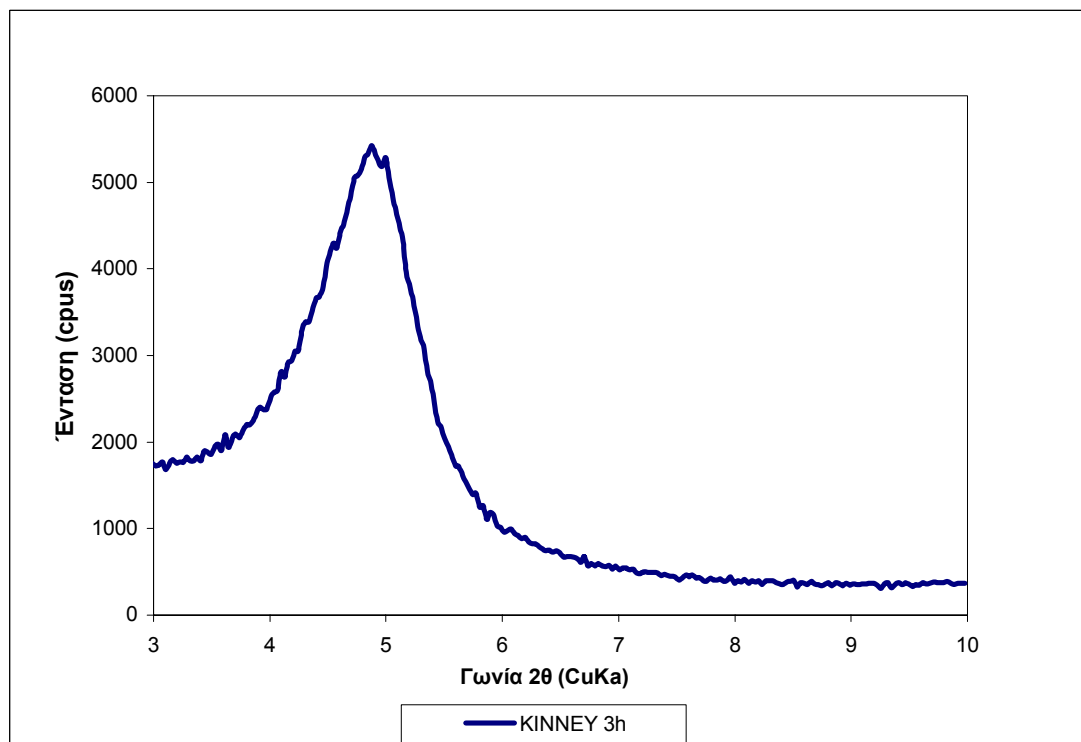
Στα Σχήματα 8.1-8.22 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των κινητικών αντιδράσεων για χρόνους αντίδρασης 0.5h, 1h, 3h, 6h, 12h, 24h των μοντμοριλλονιτών Kinney, SAz-1, SWy-1 και KIMΩΛΟΣ Grey που προέκυψαν από τις αναλύσεις με περιθλασιμετρία ακτίνων-X.



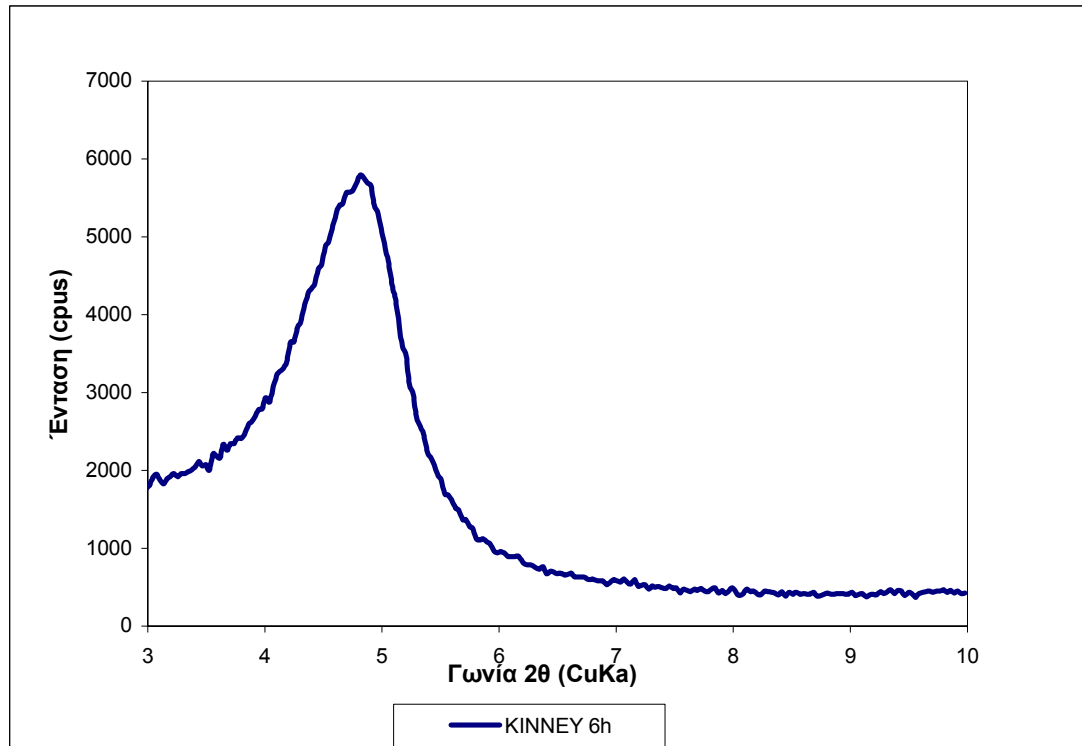
Σχήμα 8. 1: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντμοριλλονίτη «Kinney» με χρόνο αντίδρασης 0.5h



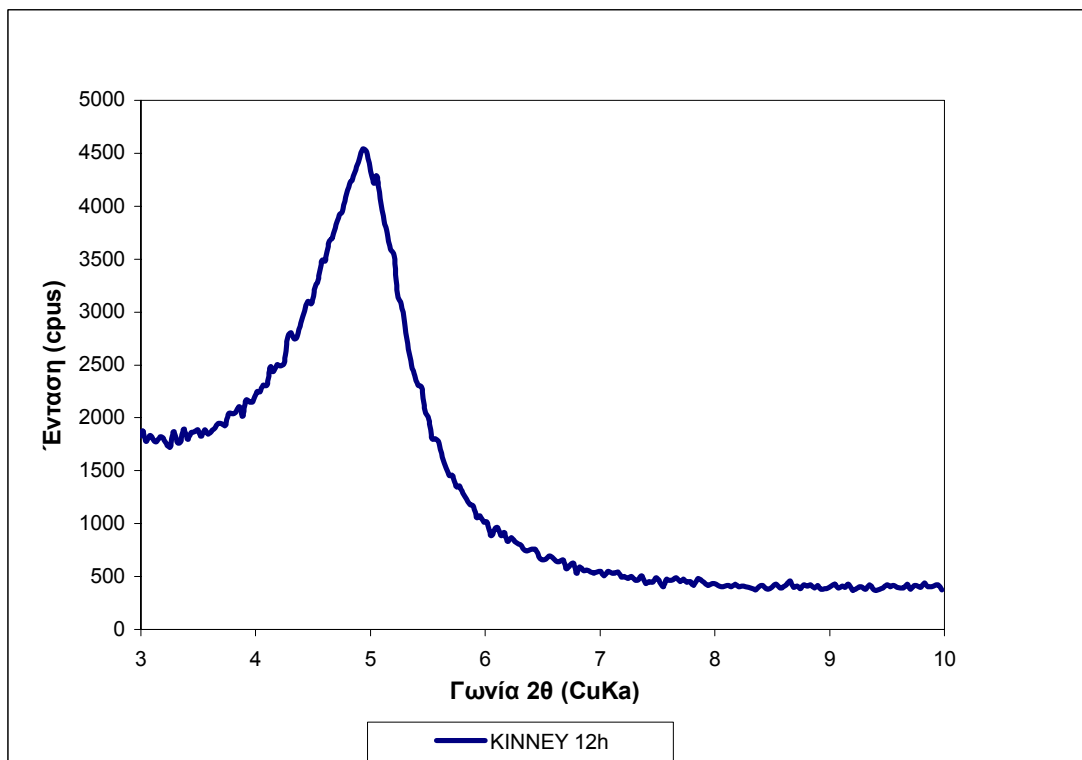
Σχήμα 8. 2: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «Kinney» με χρόνο αντίδρασης 1h



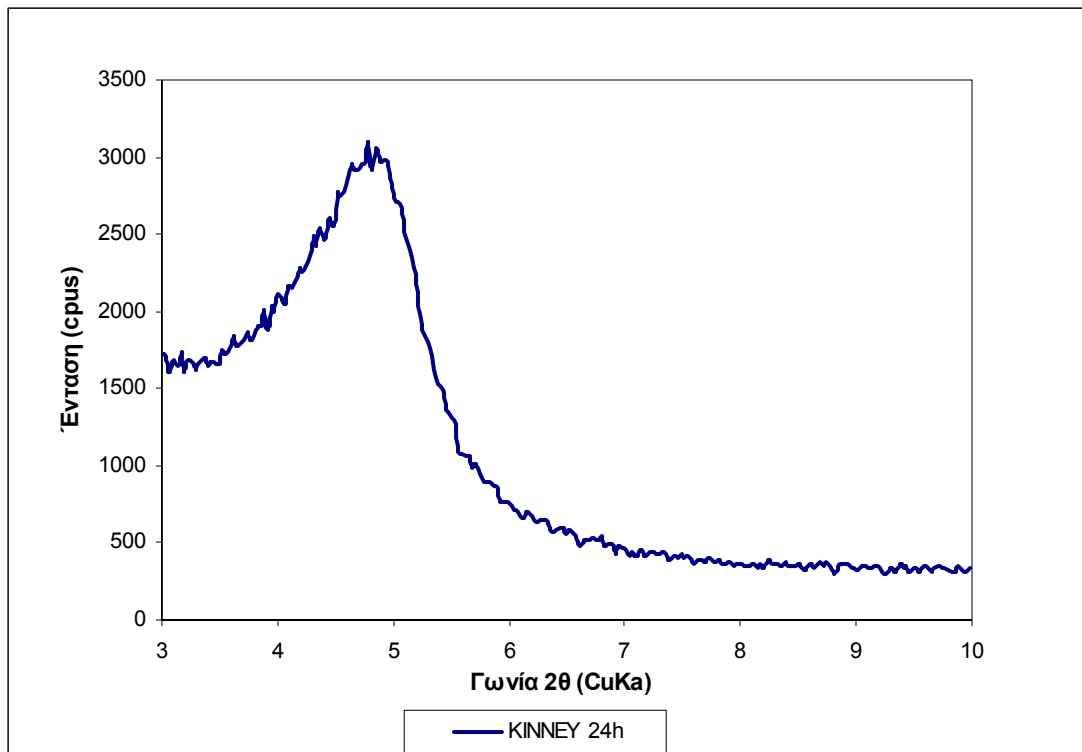
Σχήμα 8. 3: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «Kinney» με χρόνο αντίδρασης 3h



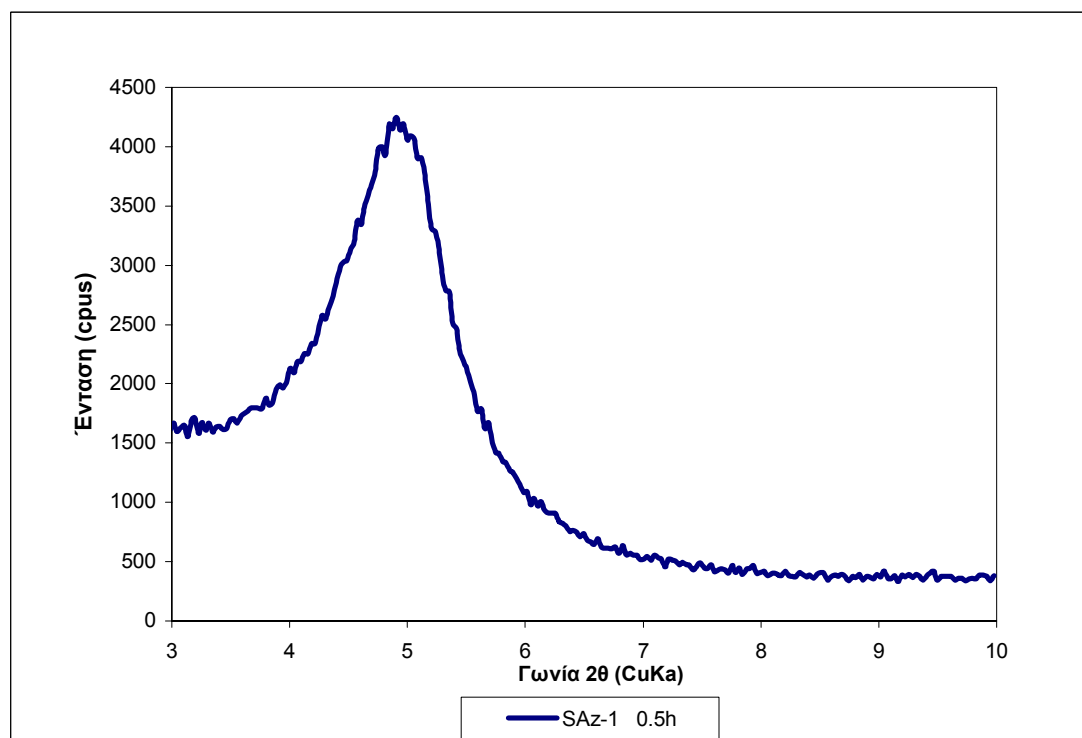
Σχήμα 8. 4: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «Kinney» με χρόνο αντίδρασης 6h



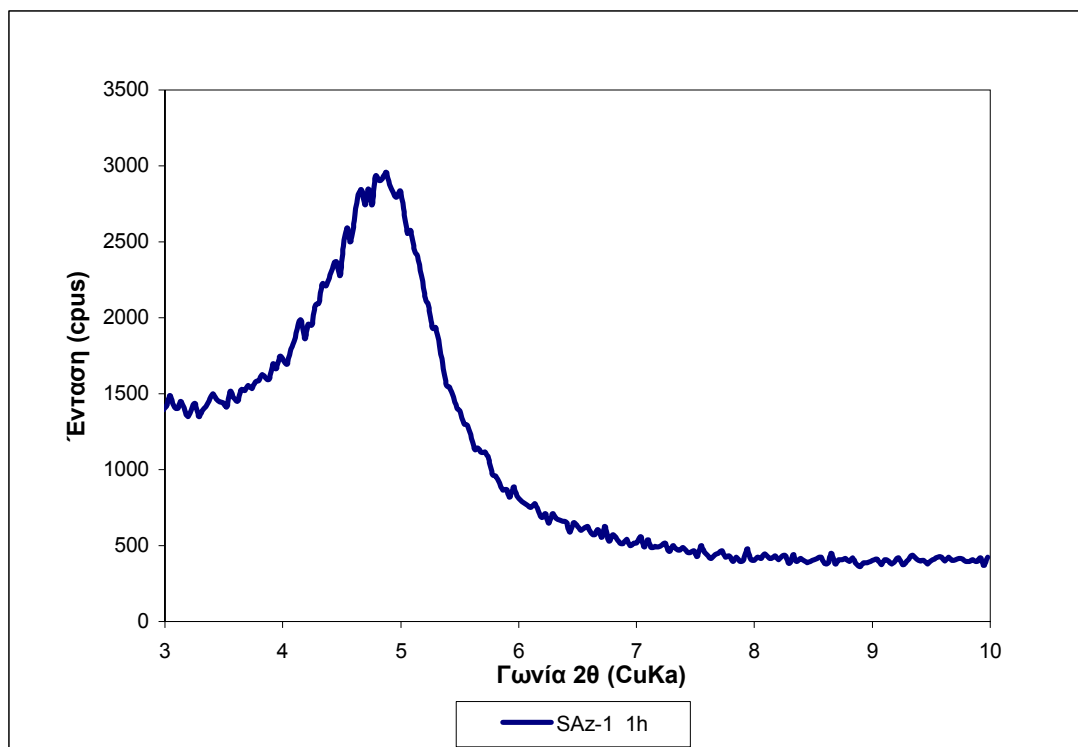
Σχήμα 8. 5: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «Kinney» με χρόνο αντίδρασης 12h



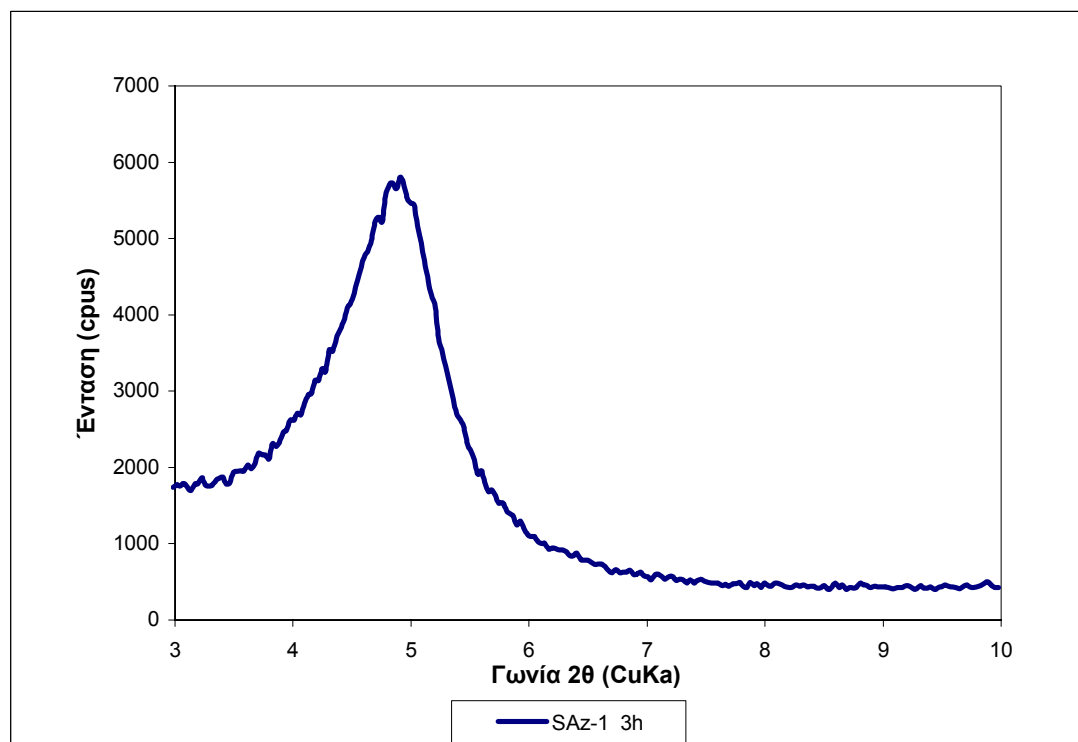
Σχήμα 8. 6: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «Kinney» με χρόνο αντίδρασης 24h



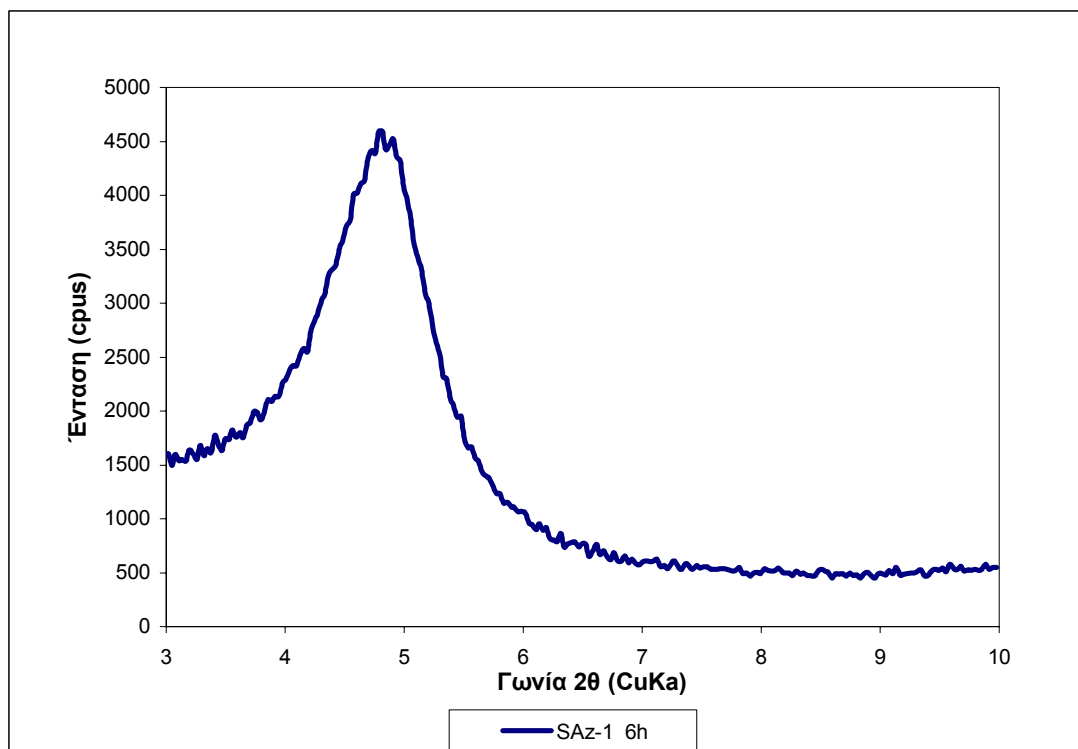
Σχήμα 8. 7: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «SAz-1» με χρόνο αντίδρασης 0.5h



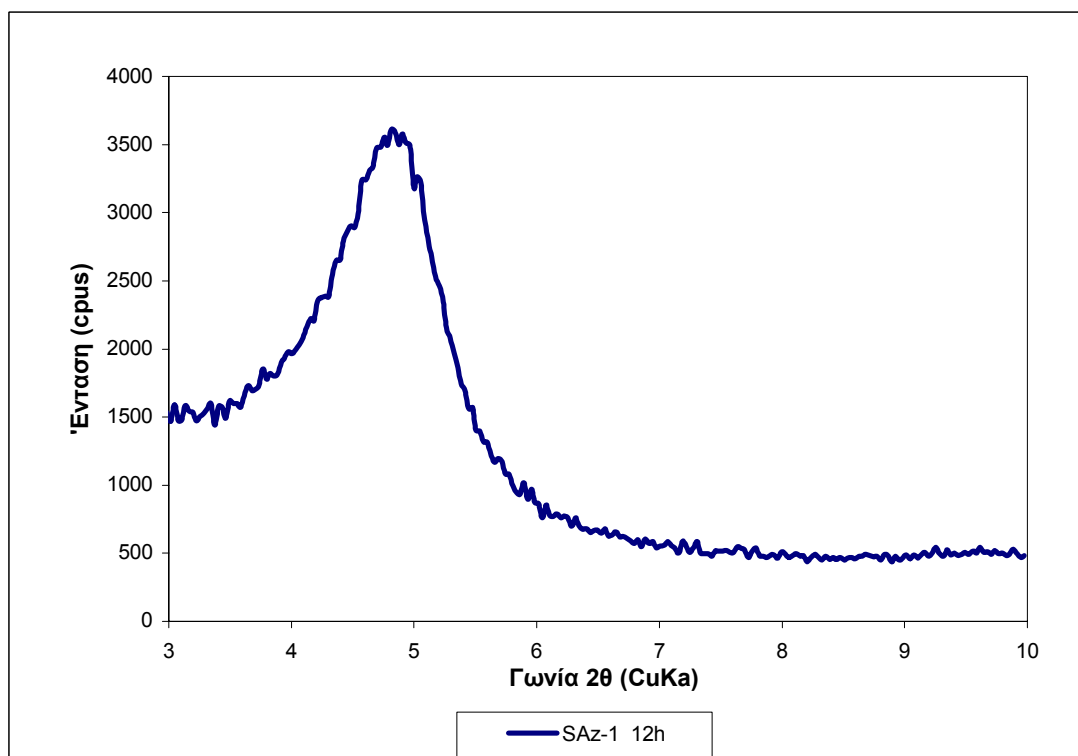
Σχήμα 8. 8: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «SAz-1» με χρόνο αντίδρασης 1h



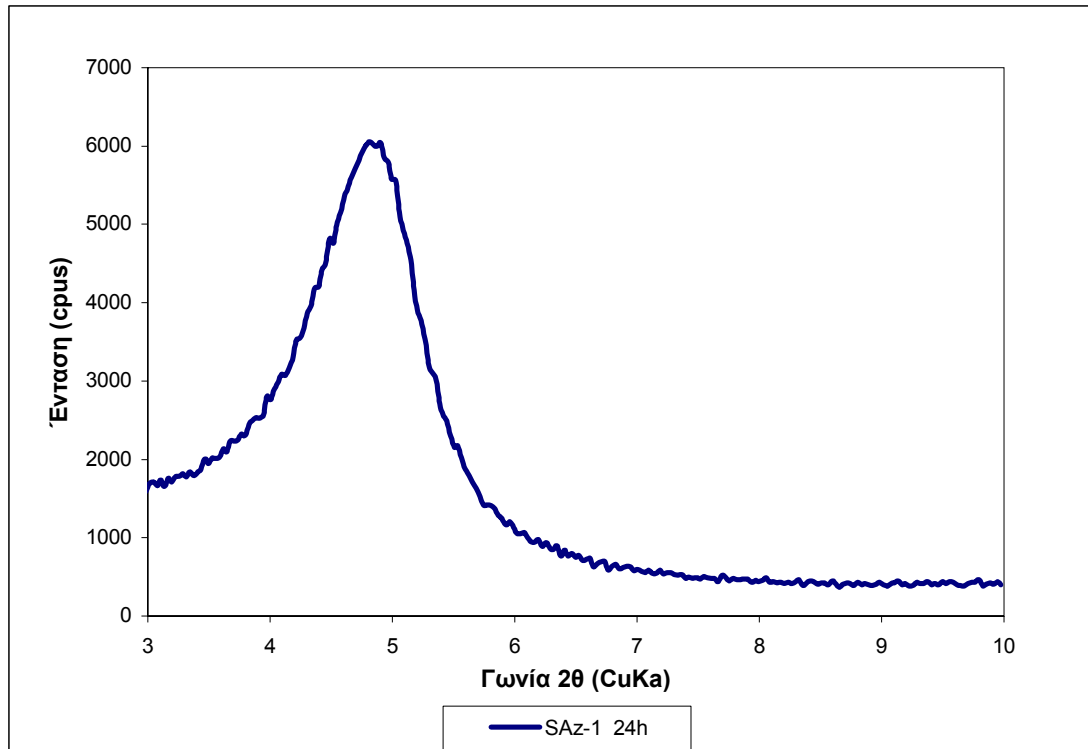
Σχήμα 8. 9: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «SAz-1» με χρόνο αντίδρασης 3h



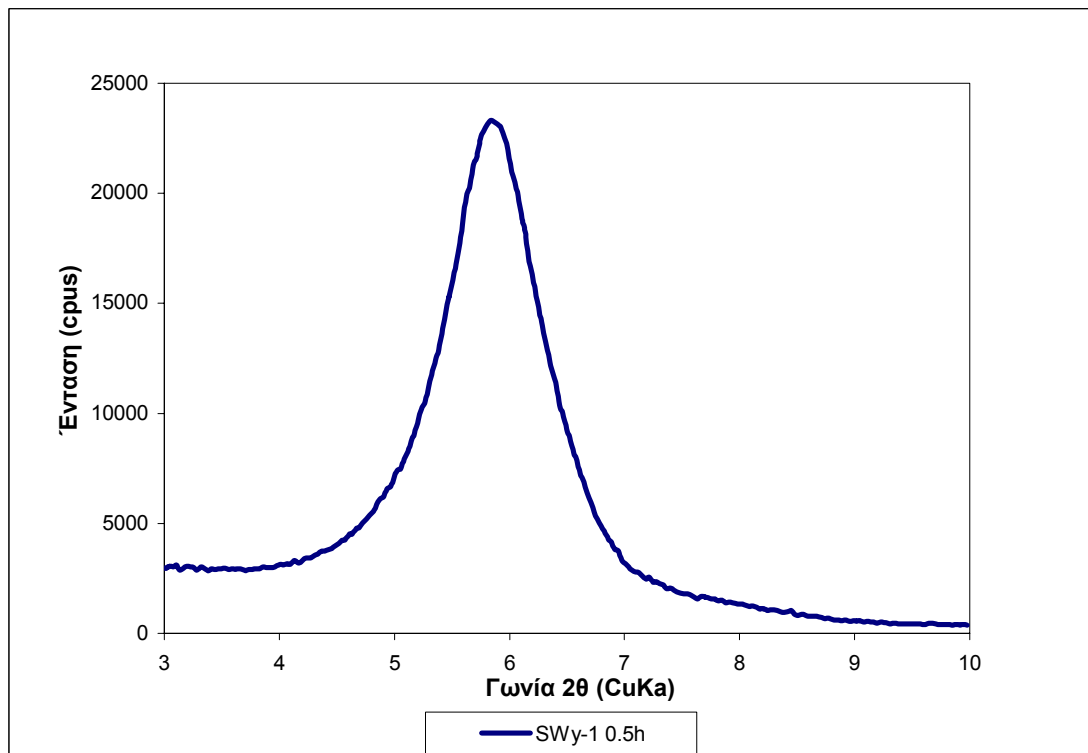
Σχήμα 8. 10: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «SAz-1» με χρόνο αντίδρασης 6h



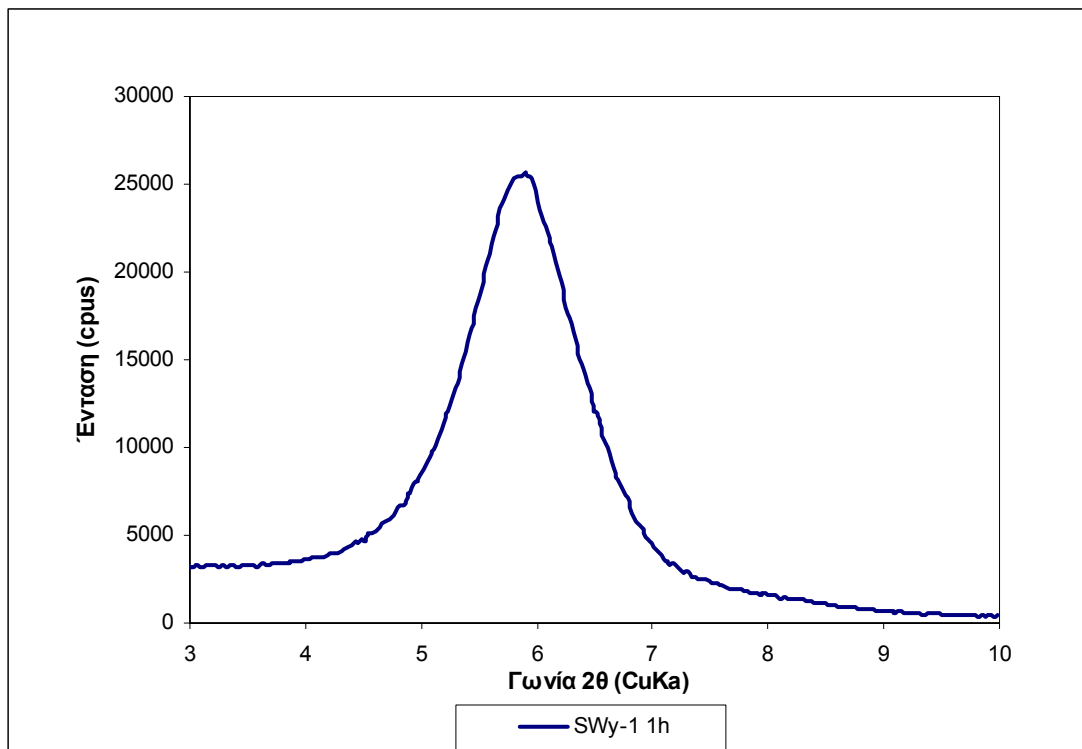
Σχήμα 8. 11: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «SAz-1» με χρόνο αντίδρασης 12h



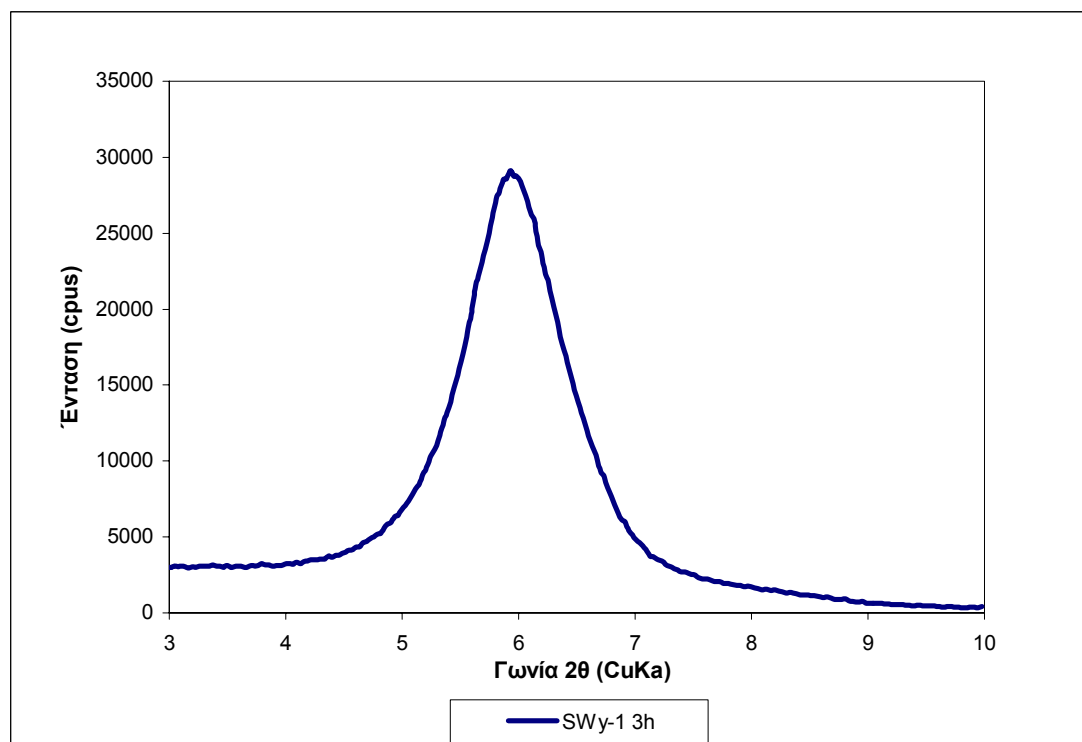
Σχήμα 8. 12: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «SAz-1» με χρόνο αντίδρασης 24h



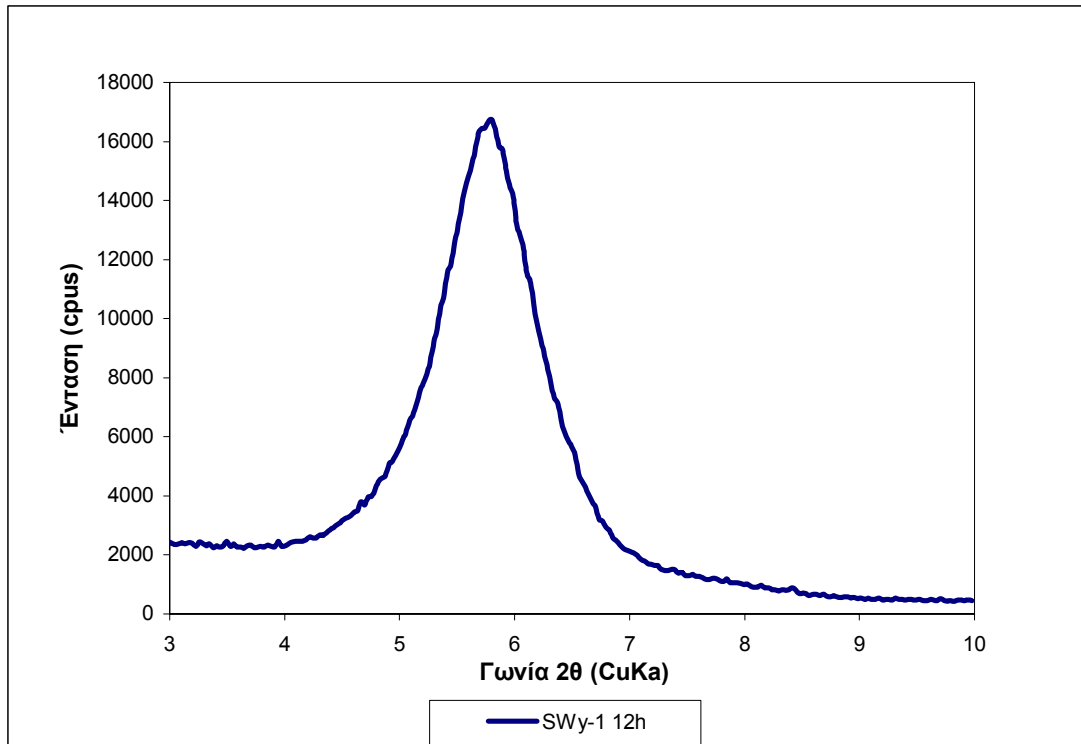
Σχήμα 8. 13: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «SWy-1» με χρόνο αντίδρασης 0.5h



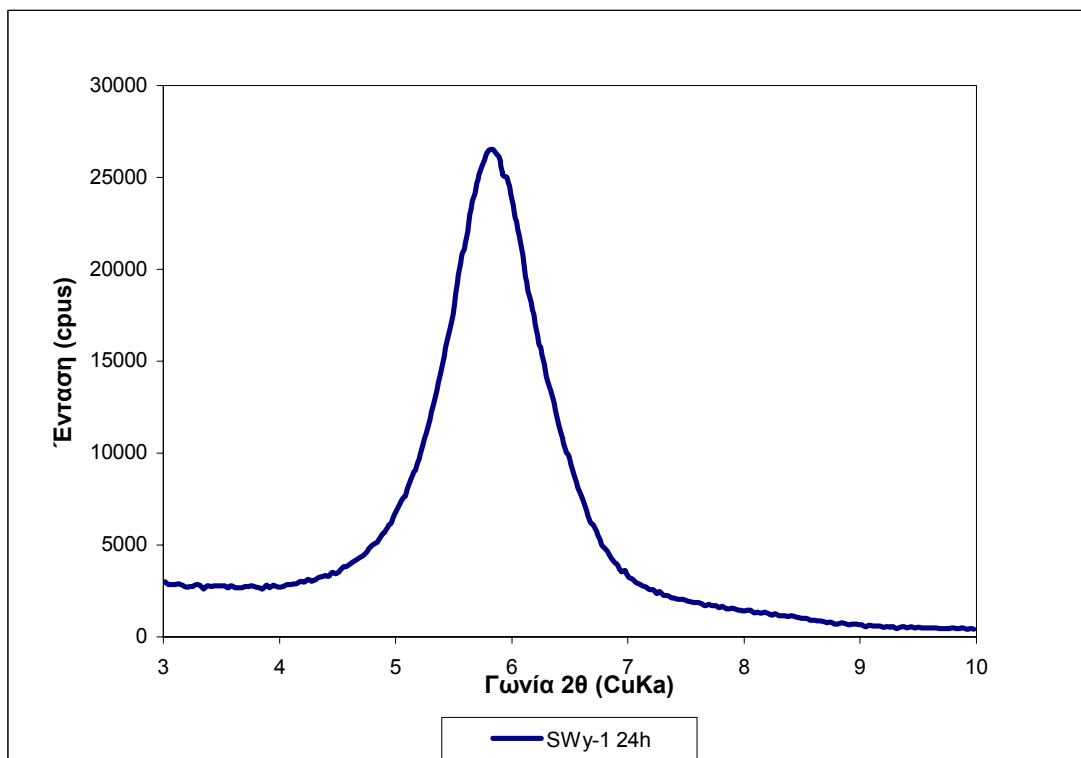
Σχήμα 8. 14: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «SWy-1» με χρόνο αντίδρασης 1h



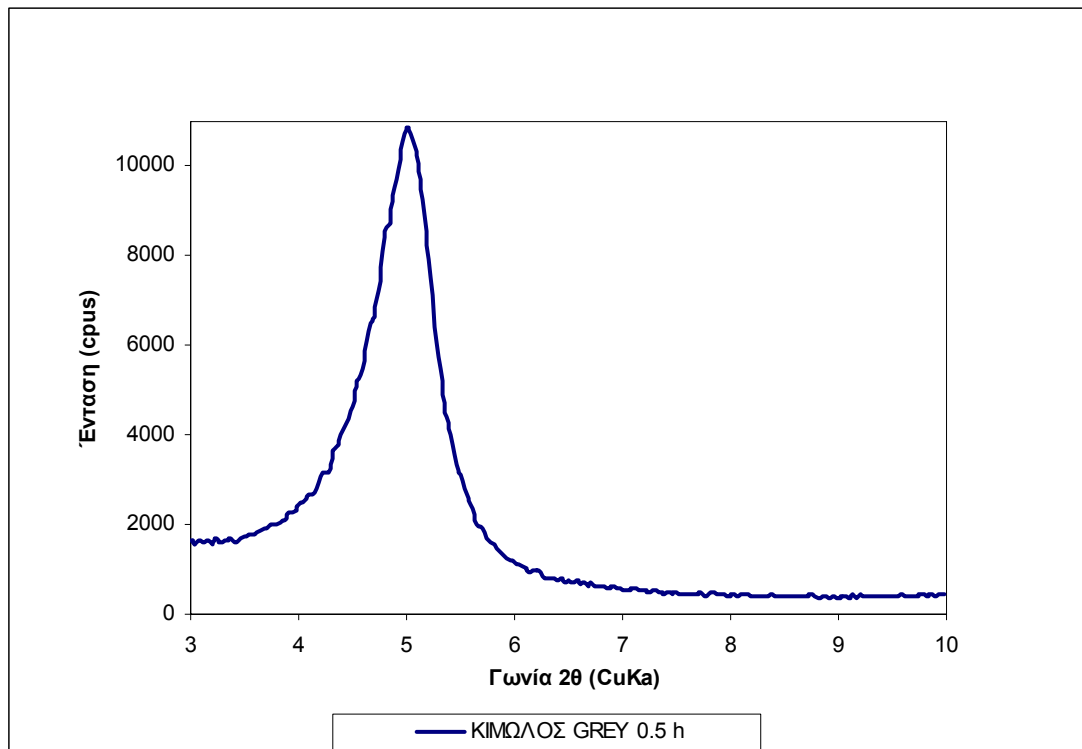
Σχήμα 8. 15: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «SWy-1» με χρόνο αντίδρασης 3h



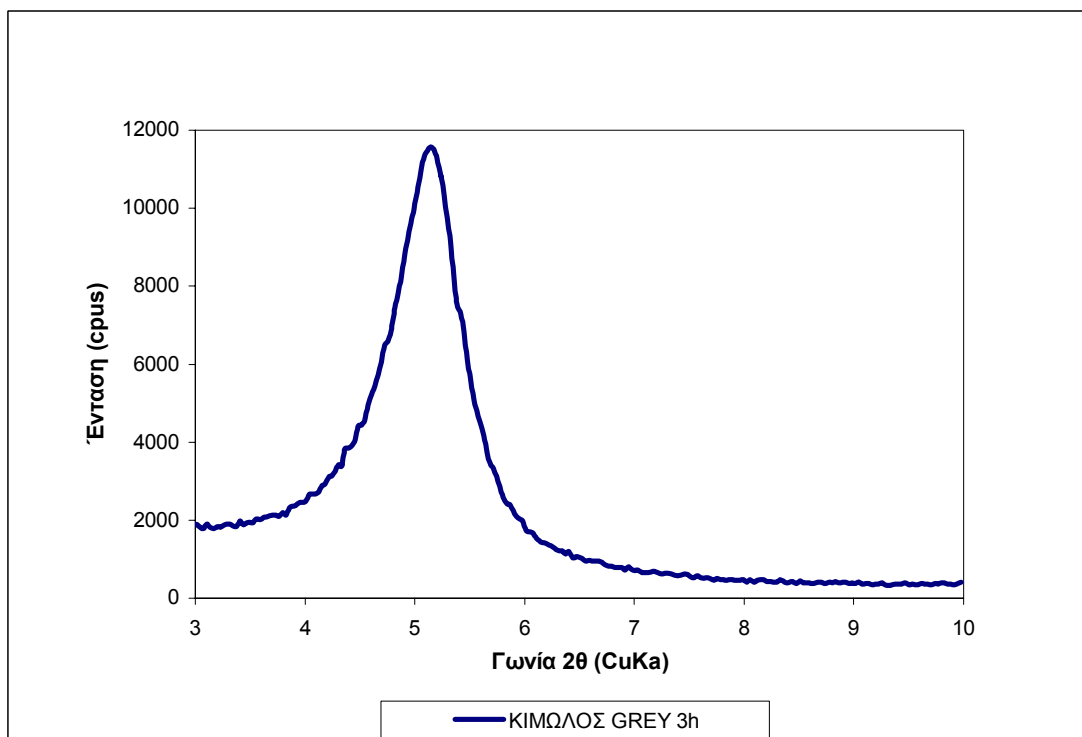
Σχήμα 8. 16: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «SWy-1» με χρόνο αντίδρασης 12h



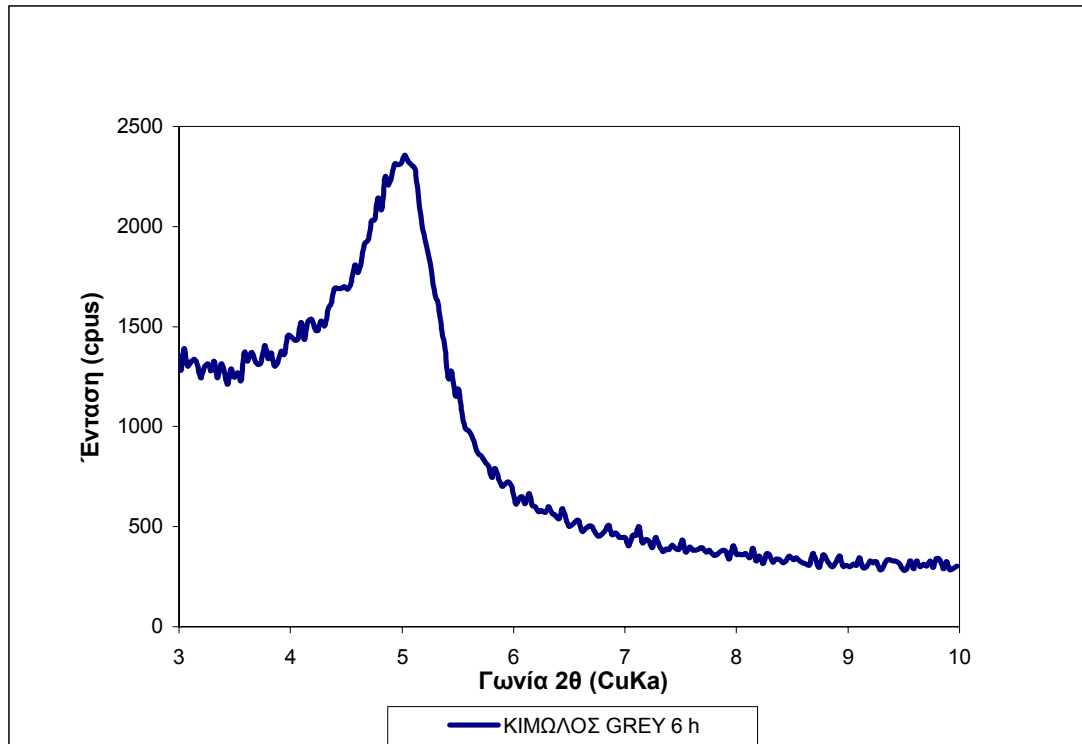
Σχήμα 8. 17: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «SWy-1» με χρόνο αντίδρασης 24h



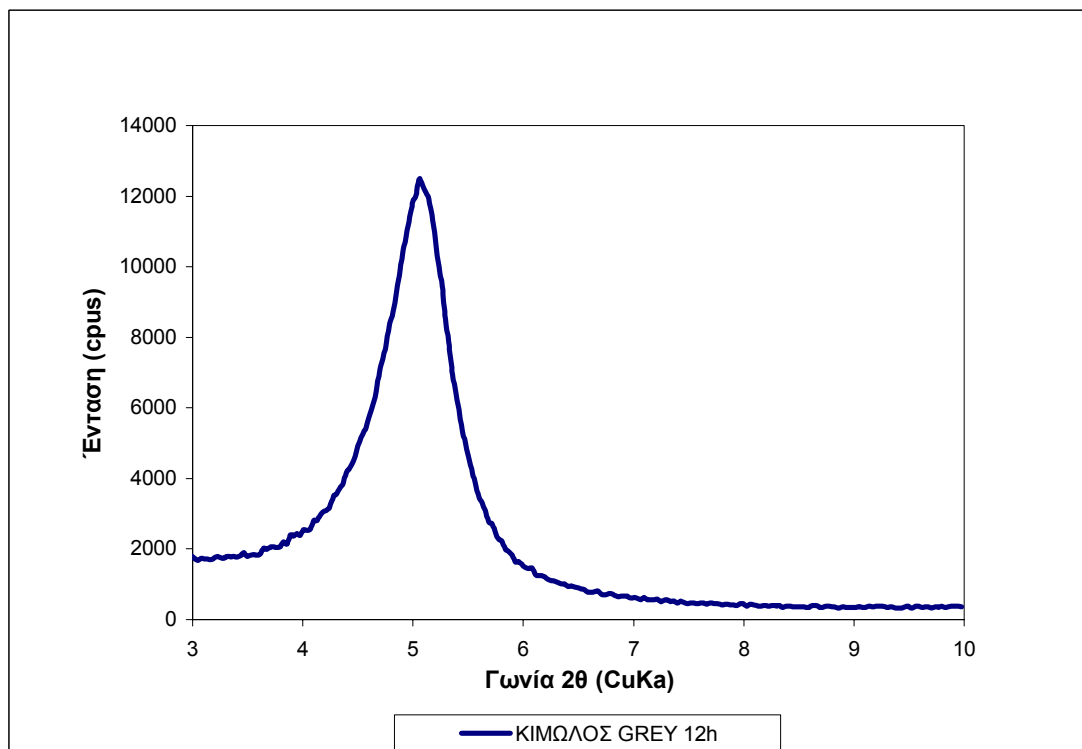
Σχήμα 8. 18: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «Κίμωλος Grey» με χρόνο αντίδρασης 0.5h



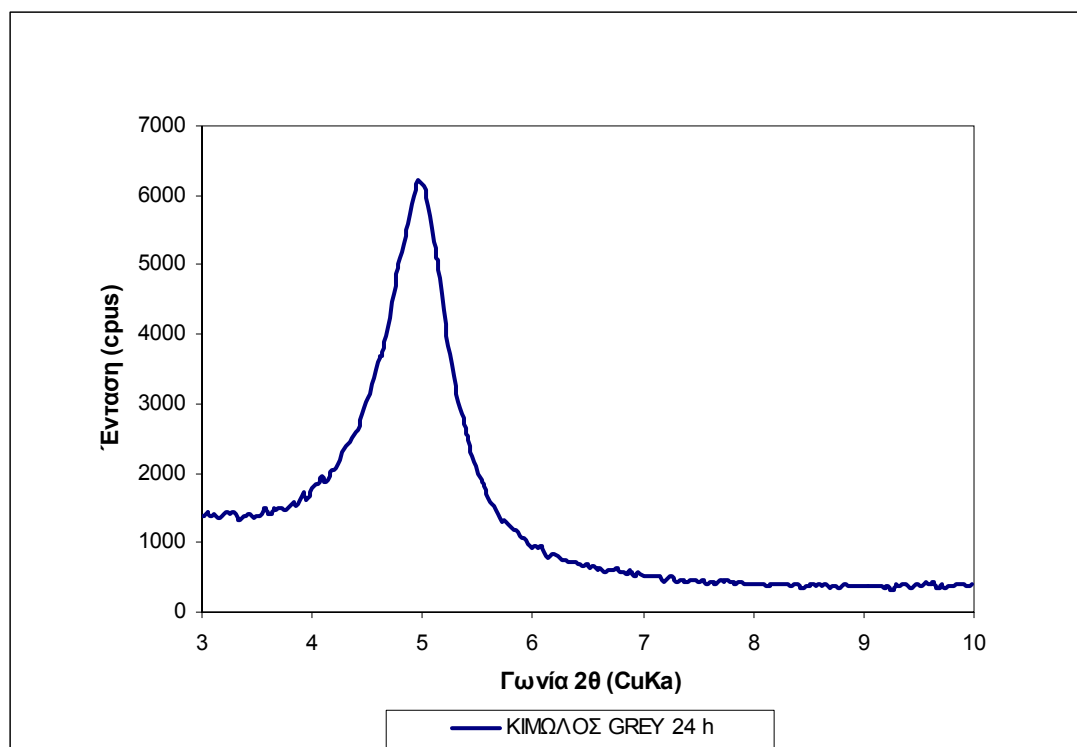
Σχήμα 8. 19: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «Κίμωλος Grey» με χρόνο αντίδρασης 3h



Σχήμα 8. 20: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «Κίωλος Grey» με χρόνο αντίδρασης 6h



Σχήμα 8. 21: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντομοριλλονίτη «Κίωλος Grey» με χρόνο αντίδρασης 12h



Σχήμα 8. 22: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος μοντοριλλονίτη «Κίμωλος Grey» με χρόνο αντίδρασης 24h

8.3 Προσδιορισμός φορτίου των στρωμάτων

Από τα ακτινοδιαγράμματα (Σχήματα 8.1- 8.22) που προέκυψαν κατά την αναλύσεις με περιθλασιμετρία ακτίνων-X για τη μελέτη των κινητικών αντιδράσεων ανταλλαγής ιόντων δωδεκακκυλαμμωνίου των μοντοριλλονιτών Kinney, SAz-1, SWy-1 και KIMΩΛΟΣ Grey σε χρόνους αντίδρασης t (h) = 0.5, 1, 3, 6, 12, 24 μετρήθηκαν οι κύριες ανακλάσεις των δειγμάτων και προσδιορίστηκε το μέσο φορτίο των στρωμάτων μέσω της ίδιας μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε στο Κεφάλαιο 7 (Παράγραφος 7.3).

Σκοπός της μελέτης των κινητικών αντιδράσεων είναι ο εντοπισμός ενός πλατό, δηλαδή ο χρόνος αντίδρασης που απαιτείται για να επιτευχθεί πλήρης ανταλλαγή των ιόντων δωδεκακκυλαμμωνίου στο μοντοριλλονίτη σε σχέση με το φορτίο των στρωμάτων. Για αυτό το λόγο, από τους είκοσι τέσσερις μοντοριλλονίτες που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή, για να καλυφθεί όλο το φάσμα των τιμών φορτίου, επιλέχθηκαν (βάσει των πρότυπων τιμών φορτίου) τέσσερις μοντοριλλονίτες χαμηλού (SWy-1), μέσου (KIMΩΛΟΣ Grey) και υψηλού (SAz-1 & Kinney) φορτίου έτσι ώστε να ερευνηθεί η επίδραση του μεγέθους του φορτίου των στρωμάτων στην ταχύτητα αντίδρασης ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου.

Στον Πίνακα 8.1 παρουσιάζονται οι τιμές των κύριων ανακλάσεων $d(001)$ και των μέσων φορτίων των στρωμάτων των δειγμάτων των τεσσάρων μοντοριλλονιτών, όπως αυτά προσδιορίζονται βάσει των σχέσεων (7.1) και (7.2).

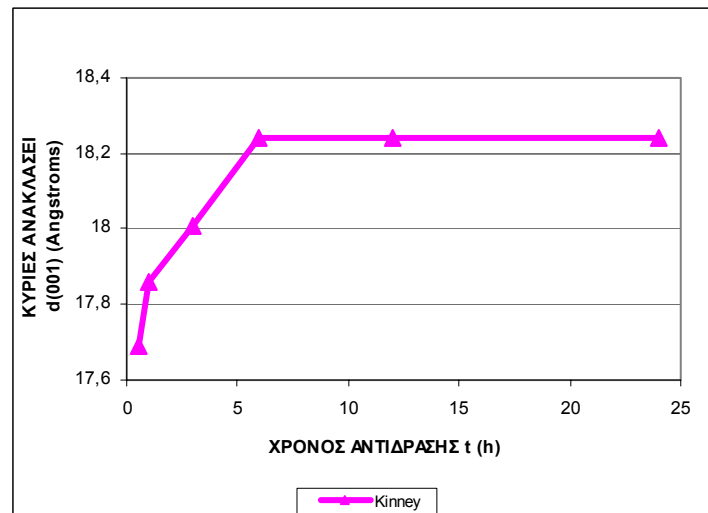
ΠΙΝΑΚΑΣ 8. 1: Αποτελέσματα μετρήσεων κύριων ανακλάσεων και προσδιορισμού του μέσου φορτίου των στρωμάτων των κινητικών αντιδράσεων των δειγμάτων τεσσάρων μοντμοριλλονιτών

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1				
A/A	ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ (h)	ΚΥΡΙΕΣ ΑΝΑΚΛΑΣΕΙΣ d(001) Å	ΜΕΣΟ ΦΟΡΤΙΟ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ MCL
1	Kinney	0.5	17.69	0.444
2		1	17.86	0.452
3		3	18.01	0.459
4		6	18.24	0.471
5		12	18.24	0.471
6		24	18.24	0.471
7	SAz-1	0.5	17.94	0.456
8		1	18.08	0.463
9		3	18.24	0.471
10		6	18.31	0.474
11		12	18.30	0.474
12		24	18.30	0.474
13	SWy-1	0.5	13.70	0.248
14		1	13.84	0.252
15		3	13.89	0.254
16		12	13.97	0.256
17		24	14.24	0.264
18	KIMΩΛΟΣ Grey	0.5	16.61	0.336
19		3	16.73	0.340
20		6	16.84	0.343
21		12	16.97	0.347
22		24	17.13	0.352

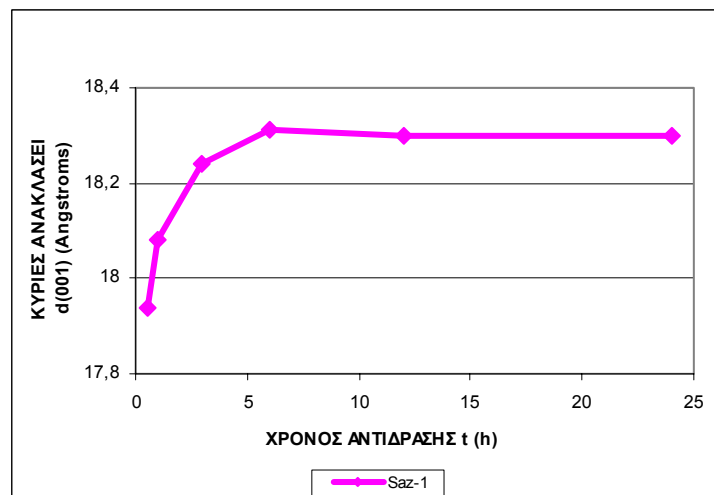
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.1 οι μοντμοριλλονίτες SWy-1 και KIMΩΛΟΣ Grey παρουσιάζουν κύριες ανακλάσεις που βρίσκονται μεταξύ των ορίων $13.6\text{\AA} < d(001) < 17.7\text{\AA}$. Αντίθετα οι κύριες ανακλάσεις των μοντμοριλλονιτών Kinney και SAz-1 είναι μεγαλύτερες ($d(001) \geq 17.7\text{\AA}$) και κυμαίνονται μεταξύ $17.69\text{\AA} \leq d(001) \leq 18.30\text{\AA}$.

8.4 Κινητικές αντιδράσεις ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου

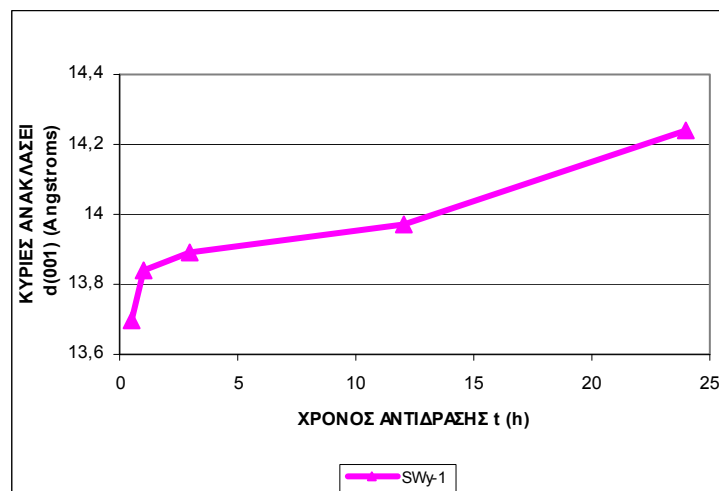
Η σχέση μεταξύ των κύριων ανακλάσεων κάθε μοντμοριλλονίτη με το χρόνο αντίδρασης ανταλλαγής των ιόντων αλκυλαμμωνίου, απεικονίζεται στα Σχήματα 8.23-8.26.



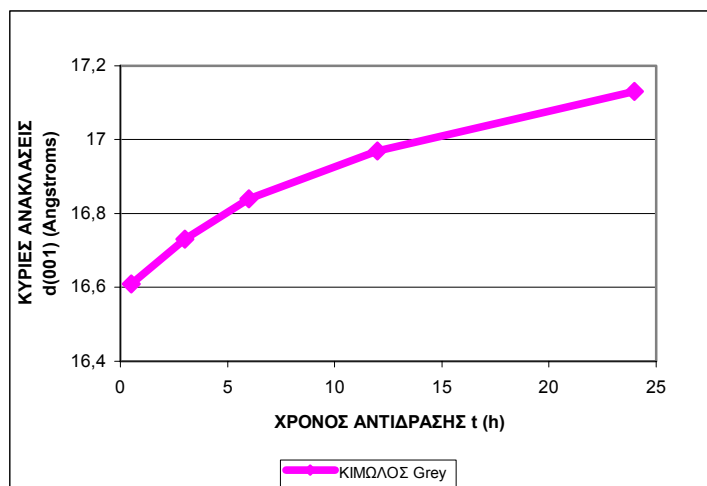
Σχήμα 8. 23: Σχέση κύριων ανακλάσεων $d(001)$ με το χρόνο αντίδρασης t του μοντμοριλλονίτη «Kinney»



Σχήμα 8. 24: Σχέση κύριων ανακλάσεων $d(001)$ με το χρόνο αντίδρασης t του μοντμοριλλονίτη «Saz-1»



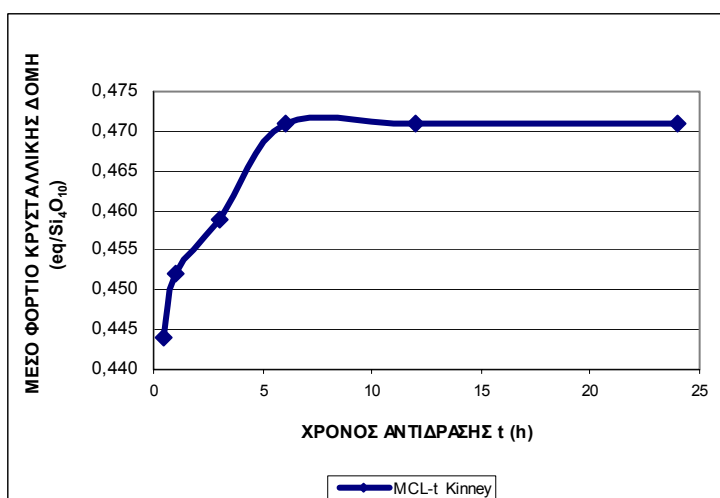
Σχήμα 8.25: Σχέση κύριων ανακλάσεων $d(001)$ με το χρόνο αντίδρασης t του μοντμοριλλονίτη «SWy-1»



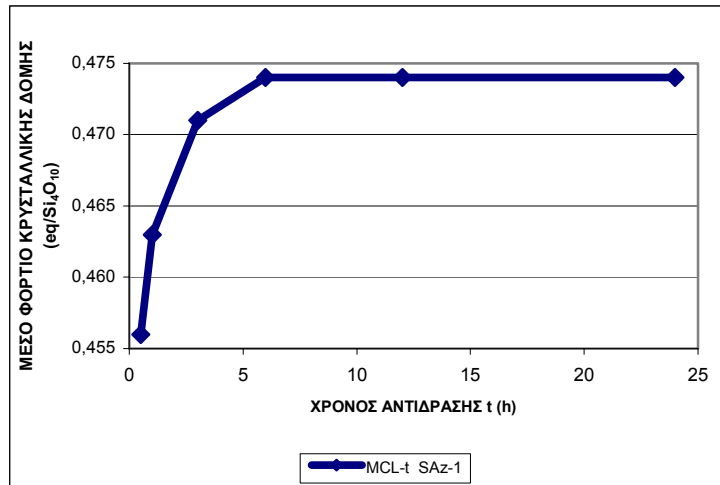
Σχήμα 8. 26: Σχέση κύριων ανακλάσεων $d(001)$ με το χρόνο αντίδρασης t του μοντμοριλλονίτη «KIMΩΛΟΣ Grey»

Βάσει των κύριων ανακλάσεων των μοντμοριλλονιτών Kinney και SAz-1 ($d(001) \geq 17.7\text{\AA}$), πραγματοποιείται μετάβαση από διπλό σε ψευδοτριμοριακό στρώμα. Αντίθετα, σύμφωνα με τις κύριες ανακλάσεις των μοντμοριλλονιτών SWy-1 και KIMΩΛΟΣ Grey ($13.6 < d(001) < 17.7\text{\AA}$), κατά την ανταλλαγή ιόντων αλκυλαμμωνίου πραγματοποιείται μετάβαση από μονό σε διπλό στρώμα.

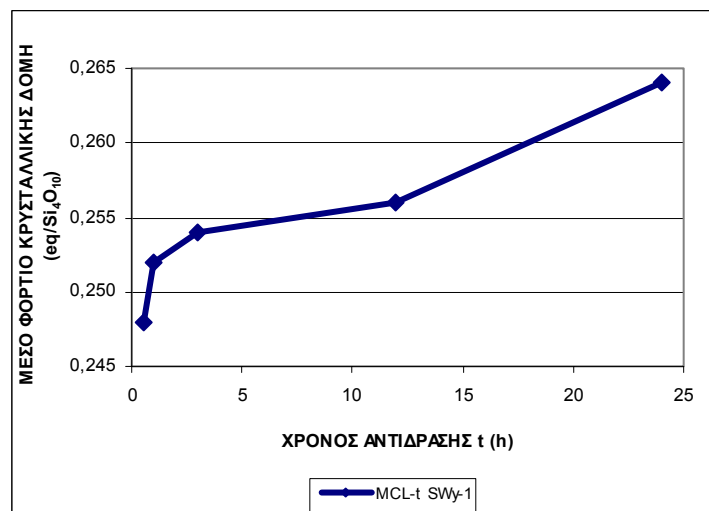
Η σχέση μεταξύ του μέσου φορτίου των στρωμάτων κάθε μοντμοριλλονίτη με το χρόνο αντίδρασης ανταλλαγής των ιόντων αλκυλαμμωνίου, απεικονίζεται στα Σχήματα 8.27-8.30. Στα Σχήματα αυτά φαίνεται ότι στους μοντμοριλλονίτες υψηλού φορτίου Kinney και SAz-1 καθώς ο χρόνος αντίδρασης αυξάνεται το φορτίο των στρωμάτων σταθεροποιείται, ενώ στους μοντμοριλλονίτες χαμηλού και μέσου φορτίου SWy-1 και KIMΩΛΟΣ Grey η αύξηση του χρόνου αντίδρασης επιφέρει προοδευτική αύξηση του φορτίου των στρωμάτων. Αυτό σημαίνει ότι η κινητική της ενσωμάτωσης της αμίνης είναι πιο γρήγορη στους σμεκτίτες υψηλού φορτίου των στρωμάτων.



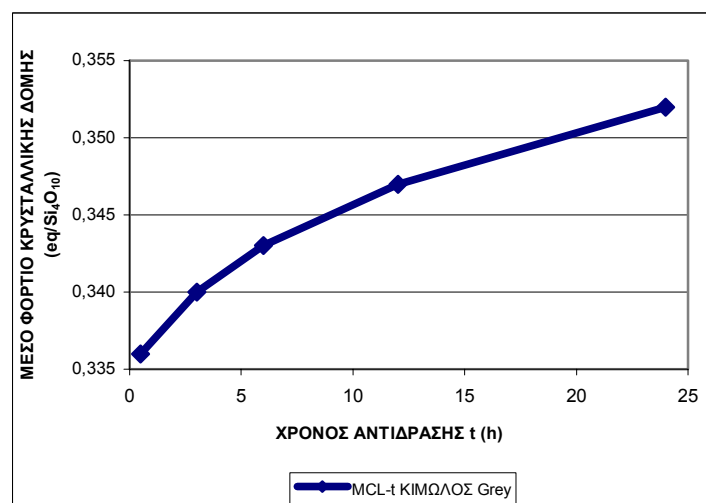
Σχήμα 8. 27: Κινητική αντίδραση ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου μοντμοριλλονίτη «Kinney»



Σχήμα 8.28: Κινητική αντίδραση ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου μοντμοριλλονίτη «SAz-1»



Σχήμα 8. 29: Κινητική αντίδραση ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου μοντμοριλλονίτη «SWy-1»



Σχήμα 8.30: Κινητική αντίδραση ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου μοντμοριλλονίτη «KIMΩΛΟΣ Grey»

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

9.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων

9.1.1 Προσδιορισμός φορτίου των στρωμάτων

Για τον προσδιορισμό του μέσου φορτίου των στρωμάτων μοντμοριλλονιτών χρησιμοποιήθηκαν απλά εμπειρικά γραμμικά μοντέλα που περιγράφουν τη σχέση μεταξύ του μέσου φορτίου των στρωμάτων και των κύριων ανακλάσεων $d(001)$. Τα μοντέλα αυτά απορρέουν από αργίλους που κατά την προσρόφηση ιόντων αλκυλαμμωνίου επιδεικνύουν μεταβάσεις από μονά σε μονά σε διπλά στρώματα ή από διπλά σε ψευδοτριμοριακά στρώματα.

Από τα ακτινοδιαγράμματα των εξεταζόμενων δειγμάτων προέκυψε ότι οι μοντμοριλλονίτες χαμηλού και μέσου φορτίου παρουσίασαν κύριες ανακλάσεις που βρίσκονται μεταξύ των ορίων $13.6\text{\AA} < d(001) < 17.7\text{\AA}$ και υποδεικνύουν ξεκάθαρα τη μετάβαση των ιόντων αλκυλαμμωνίου από μονό σε διπλό στρώμα. Από την άλλη πλευρά, οι μοντμοριλλονίτες υψηλού φορτίου εμφάνισαν κύριες ανακλάσεις μεγαλύτερες ($d(001) \geq 17.7\text{\AA}$) από το άνω όριο των 17.7\AA , γεγονός που αποτελεί ένδειξη για πιθανή μετάβαση από διπλό σε ψευδοτριμοριακό στρώμα.

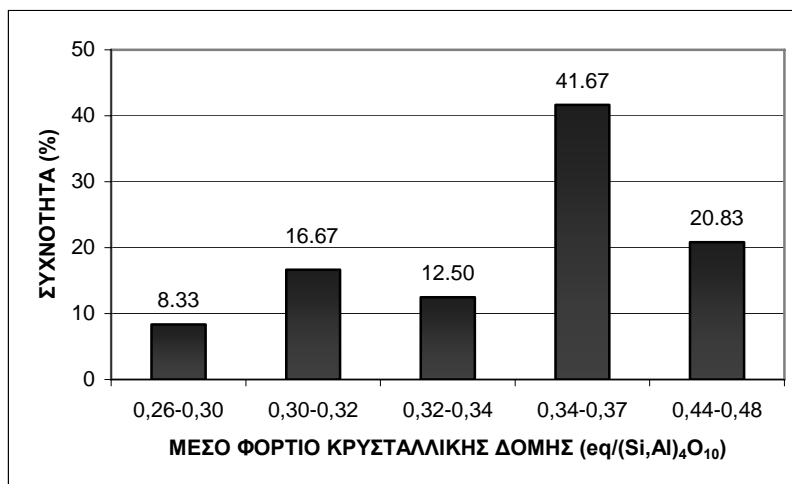
Για τον προσδιορισμό του μέσου κρυσταλλικού φορτίου ανάλογα με το μέγεθος της κύριας ανάκλασης κάθε μοντμοριλλονίτη χρησιμοποιήθηκαν τα εμπειρικά γραμμικά μοντέλα για $n_c=12$ που εκφράζονται μέσα από τις σχέσεις:

- $d(001)=5.52+32.98 \cdot \text{MLC}$ για $13.6\text{\AA} < d(001) < 17.7\text{\AA}$
- $d(001)=8.81+20.25 \cdot \text{MLC}$ για $d(001) \geq 17.7\text{\AA}$

όπου MCL είναι το προσδιοριζόμενο μέσο κρυσταλλικό φορτίο

Απόκλιση από αυτή τη μεθοδολογία προσδιορισμού του φορτίου πραγματοποιήθηκε στην περίπτωση των μοντμοριλλονιτών Milos 5 και Milos 17 των οποίων η κύρια ανάκλαση βρίσκεται πάνω στο κάτω όριο μετάβασης από διπλό σε ψευδοτριμοριακό στρώμα ($d(001)=17.7\text{\AA}$). Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε το δεύτερο μοντέλο προσδιορισμού του μέσου κρυσταλλικού φορτίου, λόγω του ότι αυτό το μοντέλο ενδείκνυται περισσότερο για πυριτικά στρώματα υψηλού φορτίου. Επομένως, για μεγαλύτερη ακρίβεια στο προσδιορισμό του φορτίου χρησιμοποιήθηκε για τους μοντμοριλλονίτες Milos 5 και Milos 17 το μοντέλο για μετάβαση από διπλό σε τριμοριακό στρώμα.

Η συχνότητα κατανομής του μέσου φορτίου των στρωμάτων που προσδιορίστηκε με τη μέθοδο αλκυλαμμωνίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.1.



Σχήμα 9. 1: Συχνότητα (επί τοις %) κατανομής φορτίου των στρωμάτων μοντμοριλλονιτών

Το φορτίο των στρωμάτων των περισσότερων μοντμοριλλονιτών (περίπου το 70%) κυμαίνεται μεταξύ 0,30 και 0,37 eq/Si₄O₁₀. Αναλυτικά, το 16,67% των μοντμοριλλονιτών μέσου φορτίου κατανέμεται μεταξύ των ορίων 0.30-0.32 eq/Si₄O₁₀, το 12,5% μεταξύ των 0.32-0.34 eq/Si₄O₁₀ και το 41,67% μεταξύ των 0.34-0.37 eq/Si₄O₁₀. Τις μικρότερες τιμές φορτίου, από 0.26 έως 0.30 eq/Si₄O₁₀, παρουσίασε το 8,33% των μοντμοριλλονιτών, ενώ το υψηλότερο φορτίο των στρωμάτων που προσδιορίστηκε με τη μέθοδο αλκυλαμμωνίου και κυμαίνεται μεταξύ 0.44 και 0.48 eq/Si₄O₁₀ εμφάνισε το 20,83% των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.2 (Κεφάλαιο 7) οι τιμές του μέσου κρυσταλλικού φορτίου που προσδιορίζονται με την εφαρμογή της μεθόδου αλκυλαμμωνίου είναι πολύ μικρότερες από τις τιμές φορτίου των εξεταζόμενων μοντμοριλλονιτών που έχουν προσδιοριστεί με τη μέθοδο Chrisitidis & Eberl (2003), γεγονός που προκαλεί ερωτηματικά σχετικά με την ευαισθησία της μεθόδου.

Η σύγκριση των πρότυπων τιμών κρυσταλλικού φορτίου των εξεταζόμενων δειγμάτων των μοντμοριλλονιτών με τις τιμές του μέσου φορτίου που προσδιορίστηκαν μέσω των εμπειρικών γραμμικών μοντέλων έδειξε ότι η σχέση τους εκφράζεται μέσα από μία γραμμική συνάρτηση της μορφής $y = ax + \beta$ και όπως προκύπτει από το Σχήμα 7.26 είναι:

$$MCL = 0.807 (\Phi ΚΔ) - 0.0123$$

όπου MCL το μέσο φορτίο που προσδιορίζεται με τη μέθοδο του αλκυλαμμωνίου για $n_c=12$ και (ΦΚΔ) η τιμή του φορτίου των στρωμάτων που έχει προσδιοριστεί με τη μέθοδο Chrisitidis & Eberl (2003).

9.1.2 Μελέτη κινητικών αντιδράσεων ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου σε μοντμοριλλονίτες

Για τη μελέτη των κινητικών αντιδράσεων ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου για $n_c=12$, επιλέχθηκαν τέσσερις μοντμοριλλονίτες χαμηλού, μέσου και υψηλού φορτίου με

στόχο τη συσχέτιση του μεγέθους των σμεκτιτικών στρωμάτων με το χρόνο αντίδρασης μεταξύ των ανταλλάξιμων κατιόντων της αργίλου και του υδατικού διαλύματος του δωδεκακυλαμμωνίου. Για το σκοπό αυτό, μετρήθηκαν οι κύριες ανακλάσεις των μοντμοριλλονιτών για χρόνους αντίδρασης t 0.5, 1, 3, 6, 12 και 24 h έτσι ώστε να εντοπιστεί το πλατό, δηλαδή ο απαιτούμενος χρόνος για την επίτευξη πλήρους ανταλλαγής ιόντων αλκυλαμμωνίου (ισορροπία μεταξύ μοντμοριλλονίτη και ιόντων αλκυλαμμωνίου).

Οι τιμές των κύριων ανακλάσεων των μοντμοριλλονιτών κυμάνθηκαν μεταξύ των ορίων $17.69\text{\AA} \leq d(001) \leq 18.24\text{\AA}$ για τον Kinney, $17.94\text{\AA} \leq d(001) \leq 18.30\text{\AA}$ για τον SAz-1, $13.70\text{\AA} \leq d(001) \leq 14.24\text{\AA}$ για τον SWy-1 και $16.61\text{\AA} \leq d(001) \leq 17.13\text{\AA}$ για τον KIMΩΛΟΣ Grey, γεγονός που υποδεικνύει ότι κατά την ανταλλαγή ιόντων αλκυλαμμωνίου πραγματοποιείται μετάβαση από διπλό σε ψευδοτριμοριακό στρώμα για τις δύο πρώτες αργίλους και μετάβαση από μονό σε διπλό στρώμα για τις δύο τελευταίες.

Οι κύριες ανακλάσεις των εξεταζόμενων δειγμάτων έδειξαν επίσης ότι στους μοντμοριλλονίτες υψηλού φορτίου SAz-1 και Kinney εμφανίζεται πλατό σε χρόνους αντίδρασης 3h και 6h αντίστοιχα. Αντίθετα, στους μοντμοριλλονίτες χαμηλού και μέσου φορτίου SWy-1 και Κίμωλος Grey παρατηρείται μία προοδευτική αύξηση των κύριων ανακλάσεων καθώς ο χρόνος αντίδρασης αυξάνεται χωρίς τελικά να δημιουργείται κάποιο πλατό μέχρι τη συμπλήρωση των 24h.

9.2 Συμπεράσματα

Η προσρόφηση οργανικών ενώσεων σε οργανόφιλες αργίλους από υδατικά διαλύματα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Η προσροφητική ικανότητα εξαρτάται από τα ενδοστρωματικά κατιόντα και το βαθμό οργανοφιλίας. Η προσρόφηση σταματά όταν επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ του μοντμοριλλονίτη και των ιόντων αλκυλαμμωνίου.

Οι τιμές του μέσου φορτίου που προσδιορίζονται με τη μέθοδο αλκυλαμμωνίου μέσω των εμπειρικών γραμμικών μοντέλων παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις σε σχέση με τις τιμές φορτίου των στρωμάτων των μοντμοριλλονιτών, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση της ετερογένειας στην οργανοφιλία των μπεντονιτών.

Το μέγεθος του κρυσταλλικού φορτίου επηρεάζει την επίτευξη ισορροπίας (δημιουργία πλατό) μεταξύ των ανταλλάξιμων κατιόντων του μοντμοριλλονίτη και των ιόντων δωδεκακυλαμμωνίου του υδατικού διαλύματος. Σε μοντμοριλλονίτες υψηλού φορτίου φαίνεται ότι ο απαιτούμενος χρόνος αντίδρασης για τη εμφάνιση πλατό τείνει να μειώνεται όσο αυξάνεται το μέγεθος του φορτίου. Χρειάζεται όμως περισσότερα δείγματα για να επιβεβαιωθεί η παρατήρηση αυτή. Ωστόσο, σε μοντμοριλλονίτες χαμηλού και μέσου

φορτίου εξαιτίας της μη εμφάνισης πλατό, η μέθοδος αλκυλαμμωνίου δε παρέχει σαφείς ενδείξεις της σχέσης του μεγέθους του φορτίου και της οργανοφιλίας των μεντονιτών.

Συμπερασματικά, ο βαθμός οργανοφιλίας δεν επηρεάζεται από το φορτίο των στρωμάτων σε συστήματα, όπου η συγκέντρωση της αμίνης είναι διπλάσια από την ιοντοεναλλακτική ικανότητα της αργίλου. Για να είναι δυνατή η παρατήρηση της επίδρασης αυτής πρέπει η συγκέντρωση των ιόντων αλκυλαμμωνίου να πλησιάζει την ιοντοεναλλακτική ικανότητα της αργίλου.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής Βιβλιογραφία

1. Alther R. George (1995), «**Organically Modified Clay Removes Oil from Water**», *Waste Management*, Vol. 15, No. 8, pp. 623-628.
2. Alther R. George (2002), «**Using Organoclays to Enhance Carbon Filtration**», *Waste Management* **22**, 507-513.
3. Arroyo M., Lopez-Manchado M.A., Herrero B. (2003), «**Organo-montmorillonite as Substitute of Carbon Black in Natural Rubber Compounds**», *Polymer* **44**, 2447-2453.
4. Bujdak J., Janek M., Madejova J. and Komadel P. (1998), «**Influence of the Layer Charge of Smectites on the Interaction with Methylene Blue**», *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 3487-3492.
5. Christidis G., Scott P.W., Dunham A.C. (1997), «**Acid Activation and Bleaching Capacity of Bentonites from the Islands of Milos and Chios Aegean, Greece**», *Applied Clay Science* **12**, 329-347.
6. Christidis G. and Eberl D. (2003), «**Determination of Layer Charge Characteristics of Smectites**», *Clays and Clay Minerals* Vol. 51, 644-655.
7. Fahn R. & Fenderl K. (1983), «**Reaction Products of Organic Dye Molecules with Acid-treated Montmorillonite**», *Clay Minerals* **18**, 447-458.
8. Güven N. (1988), «**Smectite**» In: Baley S.W. (Editor), «*Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy*», Vol. 19, Mineralogical Society of America, pp 497-559.
9. Herrera P., Burghardt R., Huebner H.J., Phillips T.D. (2004), «**The Efficacy of Sand-immobilized Organoclays as Filtration Bed Materials for Bacteria**», *Food Microbiology* **21**, 1-10.
10. Komadel P. (2003), «**Chemically Modified Smectites**», *Clay Minerals* **38**, 127-138.
11. Laachachi A., Leroy E., Cochez M., Ferriol M., Lopez Guesta J.M. (2005), «**Use of Oxide Nanoparticles and Organoclays to Improve Thermal Stability and Fire Retardancy of Poly(methyl methacrylate)**», *Polymer Degradation and Stability* **89**, 344-352.
12. Lagaly G. and Armin Weiss (1969), «**Determination of the Layer Charge in Mica-type Silicates**», *Proc. Int. Clay Conf. 1969 Tokyo*, vol. **1**, pp 61-80, Israel Universities Press, Jerusalem.
13. Lagaly G. and Armin Weiss (1975), «**The Layer Charge of Smectitic Layer Silicates**», *International Clay Conference 1975*, Applied Publishing Ltd. Wilmette, Illinois 60091, U.S.A.

14. Lagaly G., Fernandez Gonzalez M. and Armin Weiss (1976), «**Problems in Layer-Charge Determination of Montmorillonites**», *Clay Minerals* **11**, 173-187.
15. Lagaly G. (1981), «**Characterization of Clays By Organic Compounds**», *Clay Minerals* **16**, 1-21.
16. Lagaly G. (1984), «**Clay-Organic Interactions**», *Phil. Trans.R.Soc. London, Volume A.311*, pp. 315-332.
17. Lagaly G. (1994), «**Layer Charge Determination by Alkylammonium Ions**» In: Mermut A.R. (Editor), «**Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals**», *Cms Workshop Lectures, Volume 6*, pp. 1-46, The Clay Minerals Society, U.S.A.
18. Laird D.A., Scott A.D. and Fenton, T.E. (1987), «**Interpretation of Alkylammonium Characterization of Soil Clays**», *Soil Science Society of America Journal* **51**, 1659-1663.
19. MacEwan D.M.C & Wilson M.J. (1980), «**Interlayer and Intercalation Complexes of Clay Minerals**» In: Brindley G.W. & Brown G. (Editors), «**Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray identification**», Mineralogical Society, 41 Queen's gate, London SW7 5HR.
20. Mortland M.M. (1970), «**Clay-Organic Complexes and Interactions**», *Adv. Agron.* **23**, 75-117.
21. Neumann M.G., Gessner F., Schmitt C.C. and Santori R. (2002), «**Influence of the Layer Charge and Clay Particle Size on the Interactions between the Cationic Dye Methylene Blue and Clays in an Aqueous Suspension**», *Journal of Colloid and Interface Science* **255**, 254-259.
22. Novak I. & Cícel B. (1978), «**Dissolution of Smectites in Hydrochloric Acid: II. Dissolution Rate as a Function of Crystallochemical Composition**», *Clays and Clay Minerals* **26**, 341-344.
23. Odom I.E. (1984), «**Smectite Clay Minerals: properties and uses**», *Phil. Trans.R.Soc. London, Volume A.311*, pp. 391-409.
24. Olis A.C., Malla P.B. and Douglas L.A. (1990), «**The Rapid Estimation of the Layer Charges of 2:1 Expanding Clays from Single Alkylammonium Ion Expansion**», *Clay Minerals* **25**, 39-50.
25. Pal O.R., Vanjara A.K. (2001), «**Removal of Malathion and Butachlor from Aqueous Solution by Clays and Organoclays**», *Separation and Purification Technology* **24**, 167-172.
26. Smith A.J., Bartelt-Hunt L.S., Burns E.S. (2003), «**Sorption and Permeability of Gasoline Hydrocarbons in Organobentonite Porous Media**», *Journal of Hazardous Materials* **B96**, 91-97.

27. Stockmeyer M.R. (1991), «**Adsorption of Organic Compounds on Organophyllic Bentonites**», *Applied Clay Science* **6**, 39-57.
28. Tonle K. Ignas, Ngameni E. Walcarius A. (2004), «**From Clay-to Organoclay- Film Modified Electrodes: Tuning Charge Selectivity in Ion Exchange Capacity**», *Electrochimica Acta* **49**, 3435-3443.
29. Van Olphen H. (1977), «**An Introduction to Clay Colloid Chemistry**», A Wiley-Interscience Publication, pp 58-68.
30. Wiles C.M., Huebner J.H., McDonald J.T., Donnelly C.K., Phillips D.T. (2005), «**Matrix-immobilized Organoclay for the Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Pentachlorophenol from Groundwater**», *Chemosphere* **59**, 1455-1464.
31. Xu Shile, Sheng Guangyao and Boyd A. Stephen (1997), «**Use of Organoclays in Pollution Abatement**», *Advances in Agronomy, Volume 59*, 25-57.

Ελληνική Βιβλιογραφία

32. Κωστάκης Γ. (1992), «**Γενική Ορυκτολογία**», Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Κεφάλαιο ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, σελ.14 & 29-32, Χανιά.
33. Κωστάκης Γ. (1994), «**Εισαγωγή στην Αξιολόγηση Βιομηχανικών Ορυκτών**», Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ. 24 & 112-126, Χανιά.
34. Peckok R., Shields D., Cairns T., McWilliam I. (1980), «**Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση**», Εκδόσεις Πνευματικός, σελ. 275 & 312 Αθήνα.

Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

35. Industrial Minerals Association-North America, Bentonite, Last reviewed: October 3, 2005, http://www.ima-na.org/about_industrial_mineras/bentonite.asp
36. Organoclay Additives for Coatings and Composites, ArticleID=1366, Last reviewed: September 16, 2005, <http://www.azon.com>
37. Chemistry Sectors: Other, Organoclays, ArticleID=65, Last reviewed: September 16, 2005, <http://www.cefic.be>
38. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers, Last reviewed: October 20, 2005, http://www.eupen.com/images/downloads/dr_beyer_pdf/Nanocomposites2003-01.pdf