



# **ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΠΛΑΚΑΣ (PLATE TEST)**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΤΟΥ**

**ΧΛΙΑΡΑ ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ**

**Εξεταστική επιτροπή:**

Γεώργιος Χρηστίδης, Καθηγητής, Επιβλέπων

Πλάτων Γκαμαλέτσος, Επίκουρος Καθηγητής

Δρ. Αθανάσιος Κάραλης, Imerys

**ΧΑΝΙΑ ,ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2022**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στη σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Γεώργιου Χρηστίδη. Με την παρούσα εργασία φτάνουν στο τέλος τους οι σπουδές μου στη σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Γεώργιο Χρηστίδη για την εμπιστοσύνη και το ενδιαφέρον που έδειξε, καθώς και για την συμπαράσταση και την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας μου. Ακόμη ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον κ. Γεώργιο Τριανταφύλλου και την κ. Παγώνα Μακρή για την βοήθεια τους στην διεκπεραίωση της πειραματικής διαδικασίας καθώς και τον κ. Αντώνιο Στρατάκη για την βοήθεια του στο περιθλασίμετρο ακτίνων Χ. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Πλάτωνα Γκαμαλέτσο και τον κ. Αθανάσιο Καραλή, που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την απaráμιλλη στήριξη και καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Όλους αυτούς τους ανθρώπους και φίλους που με τον έναν ή τον άλλον τρόπο στήριξαν την προσπάθεια αυτή.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο μπεντονίτης είναι ένα πέτρωμα ιδιαίτερα απορροφητικό και με μεγάλη ικανότητα διόγκωσης. Χαρακτηρίζεται από την μεγάλη περιεκτικότητα σε σμεκτίτη ο οποίος προσδίδει στο πέτρωμα τα παραπάνω ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Ο σμεκτίτης κατά κύριο λόγο μπορεί να είναι νατριούχος ή ασβεστούχος. Η περιεκτικότητα και το είδος του σμεκτίτη καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του μπεντονίτη.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας 15 δειγμάτων μπεντονίτη και η συσχέτιση της ικανότητας αυτής με την περιεκτικότητα κάθε δείγματος σε σμεκτίτη. Αρχικά έγινε η ποιοτική ανάλυση κάθε δείγματος με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ και στην συνέχεια επεξεργασία των αποτελεσμάτων με την βοήθεια του λογισμικού Eva Diffrac. Ακολούθησε η ποσοτική εκτίμηση της σύστασης των δειγμάτων με την χρήση του λογισμικού AutoQuan. Το επόμενο βήμα της μελέτης ήταν ο προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων με την μέθοδο της κεραμικής πλάκας. Στη συνέχεια έγινε ενεργοποίηση επιλεγμένων δειγμάτων και μετρήθηκε εκ νέου η προσροφητική ικανότητα με το τεστ της κεραμικής πλάκας. Σε επόμενο στάδιο μετρήθηκε η ικανότητα προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από τα δείγματα. Με αυτή την μέθοδο μελετήθηκαν άλλα 4 δείγματα (σειρά FB) πριν και μετά τη θέρμανση τους για 4 ώρες στους 550°C.

Για όλες τις μεθόδους έγινε η περιγραφή της προετοιμασίας των δειγμάτων και της πειραματικής διαδικασίας καθώς επίσης και η παρουσίαση των μετρήσεων και των αποτελεσμάτων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι υπάρχει σημαντική θετική συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε σμεκτίτη και της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων σε νερό και κυανό του μεθυλενίου. Επίσης η ενεργοποίηση των δειγμάτων έφερε αύξηση των τιμών των αποτελεσμάτων με την μέθοδο της κεραμικής πλάκας.

## **ABSTRACT**

Bentonite is a notably adsorbent clay with high swelling capacity. Its characteristic is the high concentration in smectite mineral. Smectite provides bentonite with the above-mentioned properties. This mineral primarily can be found as sodium-smectite or calcium-smectite, the kind and the concentration of which determine in high degree the clays properties.

The subject of the present thesis is to specify the adsorption properties of 15 bentonite clay samples and correlate this ability with each sample smectite concentration. Firstly, a qualitative analysis took place with the X-ray diffraction method, the results were processed with the use of EVA Diffrac software. A quantitative estimation of the sample composition followed using the AutoQuan software. The next step of the study was to determine the adsorption ability of each sample via the ceramic plate test. After this measuring, selected samples were activated with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , the adsorption capability of the activated samples was once again measured using the ceramic plate test. In the second phase of the study, we measured the ability of the samples to adsorb methylene blue. In this method we also used 4 samples and estimated their ability to adsorb the cationic dye before and after heating this samples at  $550^\circ\text{C}$ .

For all of the techniques there is a description of the preparation of the samples, the experiment procedure and also the presentation of the measurements and the relative results. The conclusion of the study was that a strong positive correlation can be noted between the concentration of smectite and the sample adsorption ability.

## Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	3
ABSTRACT .....	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ .....	9
Κεφάλαιο 1 Μπεντονίτες - σμεκτίτες: Γενικές πληροφορίες.....	10
1.1 Ορισμός του μπεντονίτη .....	10
1.2 Χαρακτηριστικά των Σμεκτιτών .....	11
1.3 Εφαρμογές του μπεντονίτη .....	13
1.3.1 Πολφοί γεωτρήσεων .....	14
1.3.2. Κατασκευαστικά έργα .....	15
1.3.3. Ηλεκτρική Μηχανική .....	16
1.3.4. Γεωργία.....	16
1.3.5 Βιομηχανία τροφίμων .....	17
1.3.6. Παραγωγή απορρυπαντικών.....	17
1.3.7. Φάρμακα και καλλυντικά.....	18
Κεφάλαιο 2 Φυσικές και επιφανειακές ιδιότητες Μπεντονιτών. ....	20
2.1 Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων .....	20
2.1.1 Η προέλευση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC).....	21
2.1.2 Ο προσδιορισμός της CEC. ....	23
2.2 Συμπεριφορά διόγκωσης μπεντονίτη.....	23
2.2.1. Κρυσταλλική διόγκωσή .....	24
2.2.2. Ωσμωτική διόγκωση.....	26
2.3 Αλληλεπίδραση κυανού του μεθυλενίου (MB) με άργιλο .....	27
2.3.1 Γενικά στοιχεία .....	27
2.3.2 Συσσωματώματα του Κυανού του Μεθυλενίου στους σμεκτίτες .....	28
2.3.3 Επιρροή του Φορτίου Κρυσταλλικής Δομής (Φ.Κ.Δ.).....	31
2.4 Ιδιότητες επιφανειακής φόρτισης.....	32
2.5 Προσροφητικές ιδιότητες .....	33
2.6 Ειδική επιφάνεια .....	35
2.7 Πλαστικότητα .....	35
2.8 Διασπορά/κροκίδωση .....	36
Κεφάλαιο 3 Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα. ....	37

3.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD).....	37
3.1.1 Γενικά για την περίθλαση.....	37
3.1.2.Μονοχρωματισμός ακτίνων Χ .....	37
3.1.3 Μηχανισμός περίθλασης ακτίνων Χ .....	38
3.1.4. Η εξίσωση του BRAGG.....	38
3.1.5 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (X-Ray Powder Diffraction) .....	39
3.2 Ποιοτική ανάλυση.....	40
3.3 Ποσοτική ανάλυση.....	42
3.4 Μέθοδος προσρόφησης νερού κεραμικής πλάκας (Plate test).....	43
3.4.1 Πειραματική διαδικασία .....	43
3.4.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων.....	44
3.4.1.2 Ενεργοποίηση δειγμάτων με ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_2$ ) .....	46
3.4.1.3 Επεξεργασία μετρήσεων-υπολογισμοί.....	47
3.4.1.2 Πίνακες αποτελεσμάτων .....	48
3.5 Μέθοδος Κυανού του Μεθυλενίου.....	49
3.5.1 Εισαγωγή .....	49
3.5.2 Πειραματική διαδικασία .....	50
Κεφάλαιο 4 Συμπεράσματα και σχολιασμοί.....	53
4.1 Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων της μεθόδου plate test. ....	53
4.1.1 Αποτελέσματα plate test πριν την ενεργοποίηση.....	53
4.1.2 Αποτελέσματα plate test μετά την ενεργοποίηση.....	56
4.1.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων πριν και μετά την διαδικασία της ενεργοποίησης. .....	57
4.1.4 Συμπεράσματα.....	60
4.2 Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων της μεθόδου προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου.....	61
4.2.1 Συμπεράσματα.....	64
4.3 Γενικά συμπεράσματα. ....	64
ΠΑΡΤΑΡΤΗΜΑΤΑ .....	65
Παράρτημα 1.....	65
Παρακάτω παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα για κάθε δείγμα έτσι όπως εκτιμήθηκαν κατά την ποιοτική ανάλυση με την χρήση του προγράμματος EVA DiffRac και με την περαιτέρω αξιολόγηση τους μετά το πέρας της ποσοτικής ανάλυσης για επαλήθευση των αποτελεσμάτων. ....	65
Παράρτημα 2.....	80

Παράρτημα 3 .....	87
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	91
Ελληνική βιβλιογραφία.....	94
Ιστοσελίδες.....	94

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<b>Εικόνα 1</b> Δομή Μοντμοριλλονίτη.....	11
<b>Εικόνα 2</b> Ισόμορφη αντικατάσταση ιόντων στην οκταεδρική και τετραεδρική στιβάδα.....	21
<b>Εικόνα 3</b> Η επιφάνεια στην άκρη του πυριτικού στρώματος του μοντμοριλλονίτη.....	22
<b>Εικόνα 4</b> Ενδοκρυσταλλική διόγκωση Na-μοντμοριλλονίτη.....	24
<b>Εικόνα 5</b> Μόριο του κυανού του μεθυλενίου.....	28
<b>Εικόνα 6</b> Σχηματική απεικόνιση του διαχωρισμού του εξιτονίου και της ηλεκτρονιακής κατάστασης των συσσωματωμάτων της χρωστικής ανάλογα με την γωνία θ των μορίων της χρωστικής ουσίας.....	30
<b>Εικόνα 7</b> Σχηματική απεικόνιση στην διαφορά της προσρόφησης της κατιονικής χρωστικής ουσίας για διαφορετικές πυκνότητες του φορτίου της κρυσταλλικής δομής.....	32
<b>Εικόνα 8</b> Επιφανειακό φορτίο σμεκτίτη σε διαφορετικά pH.....	33
<b>Εικόνα 9</b> Διασπορά/κροκίδωση του μπεντονίτη.....	37
<b>Εικόνα 10</b> Σχηματική απεικόνιση της οπτικής διαδρομής των ακτίνων.....	39
<b>Εικόνα 11</b> Δειγματοφορέας XRD.....	39
<b>Εικόνα 12</b> Δακτύλιος που κατασκευάστηκε για το plate test.....	45
<b>Εικόνα 13</b> Τοποθέτηση των δειγμάτων στην κεραμική πλάκα.....	46
<b>Εικόνα 14</b> Ο ηθμός με την μέτρηση του κυανού του μεθυλενίου.....	51

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<b>Πίνακας 1</b> Ειδική επιφάνεια αργλικών ορυκτών.....	35
<b>Πίνακας 2</b> Περιεκτικότητες σμεκτίτη για κάθε δείγμα.....	43
<b>Πίνακας 3</b> Ποσότητες $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ανάλογα με το ποσοστό ενεργοποίησης κάθε δείγματος.....	48
<b>Πίνακας 4</b> Τιμές της μεθόδου της κεραμικής πλάκας πριν και μετά την ενεργοποίηση του δείγματος.....	49
<b>Πίνακας 5</b> Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου.....	52
<b>Πίνακας 6</b> Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεθόδου της κεραμικής πλάκας.....	53
<b>Πίνακας 7</b> Παράδειγμα προσροφημένου νερού μετά την μέθοδο της κεραμικής πλάκας για το δείγμα B03086/4.....	55
<b>Πίνακας 8</b> Αποτελέσματα της μεθόδου της κεραμικής πλάκας για τα ενεργοποιημένα δείγματα.....	56
<b>Πίνακας 9</b> Παράδειγμα προσροφημένου νερού μετά την μέθοδο της κεραμικής πλάκας για το δείγμα B03086/4.....	57
<b>Πίνακας 10</b> Σύγκριση αποτελεσμάτων των ενεργοποιημένων και μη δειγμάτων και η μεταβολή της τιμής τους με την μέθοδο της κεραμικής πλάκας.....	58
<b>Πίνακας 11</b> Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεθόδου του κυανού του μεθυλενίου.....	61



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

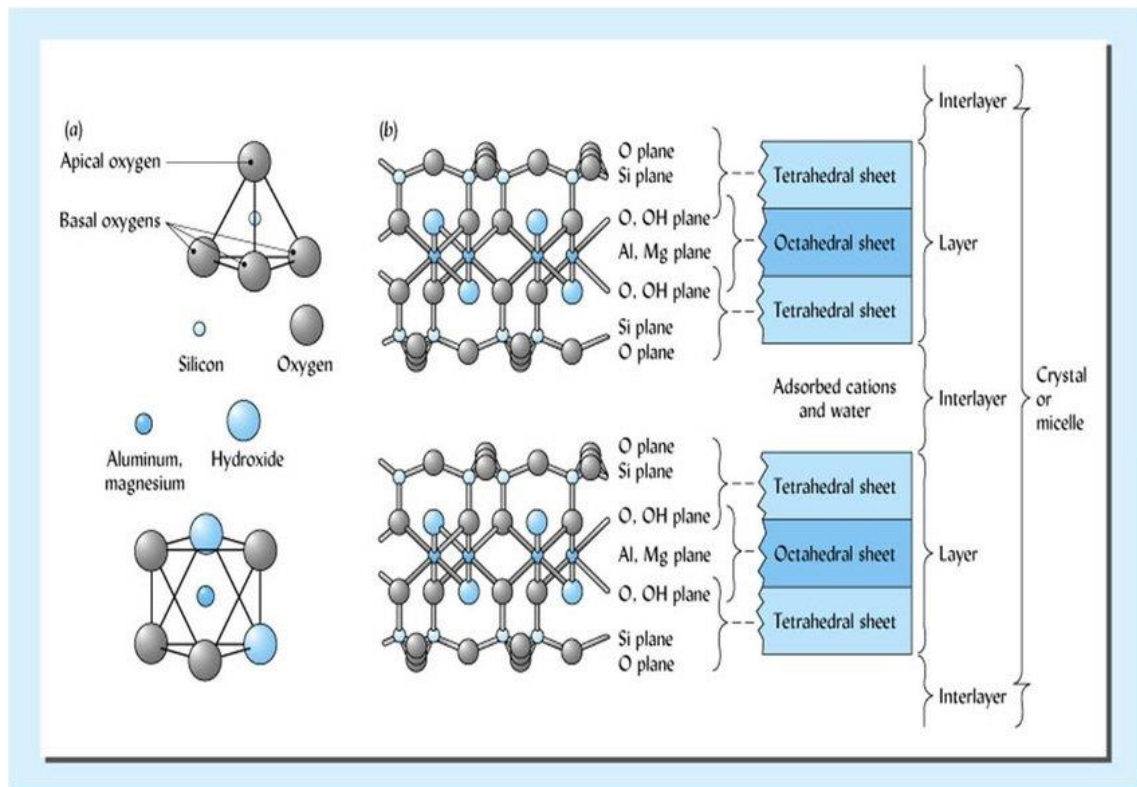
<b>Διάγραμμα 1</b> Απεικόνιση των αποτελεσμάτων της ποιοτικής ανάλυσης με το πρόγραμμα EVA Diffrac. Διάγραμμα χτύπων(ένταση)-Γωνία $2\theta$ .....	41
<b>Διάγραμμα 2</b> Αποτέλεσμα ποσοτικής ανάλυσης με την βοήθεια του λογισμικού AutoQuan.....	42
<b>Διάγραμμα 3</b> Τιμή plate-ποσοστιαία περιεκτικότητα σμεκτίτη για τα αρχικά δείγματα πριν την ενεργοποίηση.....	54
<b>Διάγραμμα 4</b> Τιμή plate-ποσοστιαία περιεκτικότητα σμεκτίτη για τα αρχικά δείγματα πριν την ενεργοποίηση. Απεικόνιση των αντιπροσωπευτικών τιμών.....	55
<b>Διάγραμμα 5</b> Τιμή plate-ποσοστιαία περιεκτικότητα σμεκτίτη για τα αρχικά δείγματα μετά την ενεργοποίηση.....	56
<b>Διάγραμμα 6</b> Σύγκριση των αποτελεσμάτων της κεραμικής πλάκας για κάθε δείγμα πριν και μετά την ενεργοποίηση.....	58
<b>Διάγραμμα 7</b> Βέλτιστες τιμές Plate.....	59
<b>Διάγραμμα 8</b> Απεικόνιση συσχέτισης προσροφημένου κυανού του μεθυλενίου με την ποσοστιαία περιεκτικότητα σε σμεκτίτη του κάθε δείγματος.....	62
<b>Διάγραμμα 9</b> Σύγκριση των αποτελεσμάτων των 4 δειγμάτων της σειράς FB πριν και μετά την θέρμανση στους $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	62
<b>Διάγραμμα 10</b> Σύγκριση τιμών Plate-MB.....	63

## Κεφάλαιο 1 Μπεντονίτες - σμεκτίτες: Γενικές πληροφορίες

### 1.1 Ορισμός του μπεντονίτη

Ο όρος «μπεντονίτης» εφαρμόστηκε για πρώτη φορά από τον Knight (1898) για να προσδιορίσει μια εξαιρετικά κολλοειδή πλαστική άργιλο σε στρώματα Κρητιδικής ηλικίας του Wyoming των ΗΠΑ. Ο όρος επαναπροσδιορίστηκε από τους Ross και Shannon (1926), οι οποίοι όρισαν τον μπεντονίτη ως άργιλο που παράγεται από την επί τόπου εξαλλοίωση της ηφαιστειακής τέφρας που αποτελείται κυρίως από σμεκτίτη. Πιο πρόσφατα, ο όρος «μπεντονίτης» έχει χρησιμοποιηθεί για να προσδιορίσει ένα υλικό πλούσιο σε σμεκτίτη ανεξάρτητα από την προέλευση. Αυτός είναι ο ορισμός που έχει υιοθετηθεί ευρέως στην κοινότητα των ραδιενεργών αποβλήτων.

Γενικά, ο μπεντονίτης είναι ένα υλικό που απαντάται στη φύση, δημιουργείται συχνά από την εξαλλοίωση της ηφαιστειακής τέφρας και αποτελείται κυρίως από αργιλικά ορυκτά της ομάδας σμεκτίτη, ιδιαίτερα από μοντμοριλλονίτη, αλλά μπορεί επίσης να περιέχει και άλλους τύπους σμεκτιτών όπως π.χ. βεϊδελλίτη, νοντρονίτη, σαπωνίτη και εκτορίτη. Ο μοντμοριλλονίτης είναι ένα αρνητικά φορτισμένο αργιλοπυριτικό ορυκτό με δομή 2:1, που σημαίνει ότι αποτελείται από μία οκταεδρική στιβάδα μεταξύ δύο τετραεδρικών στιβάδων (Εικόνα.1). Οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται ευρέως σε μεγάλο αριθμό βιομηχανικών εφαρμογών και διεργασιών όπως οικοδομική, επεξεργασία νερού και άλλα (Ahmed et al.,2016). Αυτές οι εφαρμογές σχετίζονται με τις μοναδικές, πολύτιμες ιδιότητες του σμεκτίτη, όπως το εξαιρετικά λεπτό μέγεθος σωματιδίων, την υψηλή προσροφητική ικανότητα και την ικανότητα διόγκωσης στο νερό.



Εικόνα 1 Δομή Μοντμοριλλονίτη(Vhahangwele, 2015).

## 1.2 Χαρακτηριστικά των Σμεκτιτών

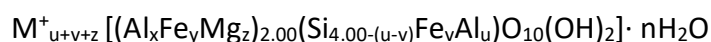
Μπορούν να οριστούν δύο δομικές μονάδες από τις οποίες σχηματίζονται τα περισσότερα ορυκτά της αργίλου, συμπεριλαμβανομένων των σμεκτιτών. Το πρώτο είναι η οκταεδρική στιβάδα, αποτελούμενη από αργίλιο, σίδηρο και μαγνήσιο που περιβάλλονται από οξυγόνο και υδροξύλια σε οκταεδρική διάταξη. Το δεύτερο είναι η τετραεδρική στιβάδα που αποτελείται από κυρίως πυριτικά τετράεδρα (Εικόνα 2). Τα ένυδρα φυλλοπυριτικά ορυκτά ταξινομούνται με βάση τη διαδοχή των οκταεδρικών και τετραεδρικών στιβάδων (για να δώσουν τις κατηγορίες «1:1», «2:1»), με περαιτέρω υποδιαιρέσεις σε ομάδες ανάλογα με το έλλειμμα φορτίου σε όλη τη δομή του στρώματος 2:1, το βαθμό πλήρωσης του οκταεδρικού φύλλου, τη φύση του ενδοστρωματικού χώρου και τη χημική σύσταση (Bailey, 1988).

Ο σμεκτίτης είναι ένα ορυκτό με ικανότητα διόγκωσης, που αποτελείται από παράλληλα στρώματα «2:1». Τα ορυκτά από τις ομάδες μαρμαρυγίας και χλωρίτη μαζί με αυτά από την ομάδα τάλκη-πυροφυλλίτη έχουν επίσης ατομικές δομές βασισμένες σε στρώματα 2:1. Οι ιδανικοί και μετρημένοι τύποι στοιβάδων μισής κυψελίδας ορυκτών 2:1 γράφονται ώστε να περιλαμβάνουν κατιόντα ανά  $O_{10}(OH)_2$ .

Τα κατιόντα σε οκταεδρική διευθέτηση είναι γενικά το μαγνήσιο, ο σίδηρος (II)/(III) και το αργίλιο, αν και άλλα μεσαίου μεγέθους κατιόντα όπως Li, Cr και Zn μπορούν επίσης να είναι παρόντα. Η μικρότερη δομική μονάδα (μοναδιαία κυψελίδα) της οκταεδρικής στιβάδας των ορυκτών της αργίλου (συμπεριλαμβανομένου του σμεκτίτη) περιέχει τρία οκτάεδρα (Bailey, 1988). Εάν και τα τρία οκτάεδρα είναι κατειλημμένα, το φύλλο ταξινομείται ως τριοκταεδρικό, ενώ εάν μόνο δύο από τα τρία πιθανά είναι κατειλημμένα, ταξινομείται ως διοκταεδρικό. Ωστόσο, τα περισσότερα αργιλικά ορυκτά δεν περιέχουν ακριβώς 3,0 ή 2,0 οκταεδρικά κατιόντα ανά μισή μοναδιαία κυψελίδα.

Τα στρώματα 2:1 στον σμεκτίτη μπορούν να στοιβάζονται με τυχαίο προσανατολισμό (turbostratic). Ορισμένα ορυκτά των σμεκτιτών μπορεί να παρουσιάζουν πιο κανονική στίβαξη χωρίς περιστροφές μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων ή «ημιτυχαία» στίβαξη με τυχαίες περιστροφές των στρωμάτων  $n \times 60^\circ$ . Ο σμεκτίτης συνδέεται συχνά με αργίλους μικτής δομής, στις οποίες εναλλάσσονται μοναδιαίες κυψελίδες διαφορετικών φυλλοπυριτικών ορυκτών. Οι φάσεις μικτών δομών παρατηρούνται στην επιφάνεια της Γης και κάτω από μεταμορφικές και υδροθερμικές διεργασίες χαμηλών θερμοκρασιών.

Οι κυριότεροι διοκταεδρικοί σμεκτίτες που τυπικά υπάρχουν στον μπεντονίτη αντιπροσωπεύονται από τη σειρά Μοντμοριλλονίτη-Βεϊδελλίτη-Νοντρονίτη σύμφωνα με τον δομικό τύπο:



Και οι κυριότεροι τριοκταεδρικοί σμεκτίτες αντιπροσωπεύονται από την σειρά του Σαπωνίτη – Εκτορίτη σύμφωνα με τον δομικό τύπο :



όπου το  $M^{+}$  αντιπροσωπεύει το ανταλλάξιμο κατιόν.

### 1.3 Εφαρμογές του μπεντονίτη

Από αρχαιοτάτων χρόνων οι άργιλοι χρησιμοποιούνταν ως δομικές πρώτες ύλες. Οι αρχαίοι Έλληνες και οι Ρωμαίοι τις χρησιμοποιούσαν ως δομικά υλικά επειδή ήταν φτηνά υλικά. Μια ακόμη συνηθισμένη χρήση τους ήταν στον καθαρισμό του κρασιού και των χυμών φρούτων. Τα τελευταία χρόνια έχει αναβιώσει το ενδιαφέρον για τις αργίλους και κατ' επέκταση και για το μπεντονίτη. Η υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, συνδετική ικανότητα, ελαστικότητα, τάση για αντίδραση με οργανικές ενώσεις και η θιξοτροπία είναι τα βασικά τους χαρακτηριστικά για την χρήση τους στην σημερινή εποχή. Για παράδειγμα, τα αργιλικά ορυκτά βρίσκουν εφαρμογές σε διάφορους τομείς όπως στην παραγωγή συγκολλητικών, πληρωτικών, στεγανωτικών και πηκτικών υλικών, στην εξόρυξη πετρελαίου, σε καλλυντικά, στην φαρμακευτική και στην γεωργία (Crocker et al.,2004). Επίσης μια άλλη χρήση των ορυκτών αυτών στην προστασία του περιβάλλοντος έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και σημασία, αφού χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από υδατικά απόβλητα (Wang et al.,2009-Al-Qunaibit et al.,2005).

Οι βιομηχανικές εφαρμογές ορίζουν τα κριτήρια της ποιότητας του αργίλου, τα οποία περιλαμβάνουν: ορυκτολογική σύσταση, περιεκτικότητα σε  $Al_2O_3$  και  $SiO_2$ , ποσοστό προσμίξεων, τιμή pH, ικανότητα διόγκωσης, χημική σταθερότητα, αντοχή σε θέρμανση, τραχύτητα των σωματιδίων λευκότητα (Velde,1995-Garzon et al.,2010).

Για παράδειγμα :

- Για την παραγωγή χαρτιού, είναι απαραίτητη υψηλή λευκότητα και μικρή τραχύτητα.
- Η βιομηχανία χρωμάτων επίσης απαιτεί υψηλή λευκότητα, μεγάλο κλάσμα λεπτόκοκκου υλικού και καλή ικανότητα διασποράς.
- Στην βιομηχανία παραγωγής πλαστικού, οι ιδιότητες συσχετίζονται κυρίως με το μέγεθος των σωματιδίων.
- Στα κεραμικά κατά κύριο λόγο παίζει ρόλο η ικανότητα του υλικού να διαμορφώνεται (να πλάθεται).

- Στην κατασκευή πυρίμαχων σκευών είναι απαραίτητη η υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδιο του αργιλίου.

Αυτά είναι κάποια παραδείγματα στα οποία η άργιλος πρέπει να έχει συγκεκριμένες ιδιότητες ανάλογα με την χρήση της (Savic et al.,2014).

Μεταξύ των αργιλικών ορυκτών οι σμεκτίτες ξεχωρίζουν γιατί παρουσιάζουν την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Έχουν ένα ευρύ πεδίο χρήσεων, λόγω σημαντικών ιδιοτήτων τους. Η χρήσεις αυτές καθορίζονται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του σμεκτίτη.

Τέτοια χαρακτηριστικά είναι το φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ), το πολύ μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών, η περίσσεια αρνητικών φορτίων, η ποικιλία ως προς τη χημική σύσταση, η μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, η μεγάλη χημικά ενεργή ειδική επιφάνεια, η αλληλεπίδραση με οργανικές και ανόργανες ενώσεις και η ποικιλία ανταλλάξιμων κατιόντων.

### **1.3.1 Πολφοί γεωτρήσεων**

Ο νατριούχος μοντμοριλλονίτης αποτελεί ένα από τα βασικότερα συστατικά των πολφών σε γεωτρήσεις εξόρυξης. Οι βασικότερες λειτουργίες των πολφών σε γεωτρήσεις είναι :

- α) Μεταφέρουν τα θρυμματισμένα πετρώματα από την κεφαλή της γεώτρησης στην επιφάνεια.
- β) Λιπαίνουν και ψύχουν την κεφαλή της γεώτρησης.
- γ) Δημιουργούν μια λεπτή αδιαπέρατη επίστρωση στα τοιχώματα της γεώτρησης εμποδίζοντας έτσι την ανταλλαγή ρευστών μεταξύ του πολφού και των διατρημένων σχηματισμών.

Το υψηλό ιξώδες είναι απαραίτητη ιδιότητα των πολφών γιατί έτσι αφαιρείται ευκολότερα το θρυμματισμένο πέτρωμα από τις οπές του τριγύρω σχηματισμού και μεταφέρεται στην επιφάνεια όπου γίνεται η διαλογή και η απομάκρυνση του από το ρευστό. Επίσης ο πολφός πρέπει να είναι θιξοτροπικός για να εμποδίζει όσο το δυνατόν την καθίζηση των στερεών όταν σταματά η διάτρηση και για να ρευστοποιείται ξανά με ευκολία όταν η διάτρηση αρχίζει. Οι νατριούχοι μπεντονίτες έχουν αυτήν την ιδιότητα για αυτό και χρησιμοποιούνται ευρέως στους διατρητικούς πολφούς(Murray, 2007).

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται επίσης ως πρόσθετο σε γεωτρήσεις πετρελαίου, φυσικού αερίου και γεωθερμίας. Το American Petroleum Institute (API) έχει ορίσει κάποια πρότυπα για τους μπεντονίτες που χρησιμοποιούνται στις εξορύξεις πετρελαίου. Πολλοί μπεντονίτες από το Wyoming και τη Montana τηρούν αυτά τα πρότυπα. Οι Abdou et al. (2013) μελέτησαν την εφαρμογή τόσο φυσικού όσο και νάνο-μπεντονίτη σε πολφούς γεωτρήσεων. Ο νάνο-μπεντονίτης είχε παρασκευαστεί με την κατάλληλη μέθοδο άλεσης για να επιτευχθεί μέγεθος κόκκων μικρότερο από 100 nm. Οι ρεολογικές ιδιότητες, η απώλεια διήθησης και η αντοχή της λάσπης πριν και μετά την επεξεργασία, ελέγχθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο API. Μετά από δοκιμή διαπιστώθηκε ότι με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων του μπεντονίτη, οι πολφοί δεν πληρούσαν το πρότυπο.

### **1.3.2. Κατασκευαστικά έργα**

Η χρήση του μπεντονίτη σε κατασκευαστικά έργα έχει αυξηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια ειδικά λόγω της ικανότητας του να κατακρατά νερό μακροπρόθεσμα, της χημικής του αντοχής, της συμβατότητας του με το περιβάλλον και της ευκολίας να το προμηθευτούν. Οι οικοδομικές εφαρμογές παρέχουν την κατάλληλη αγορά για τον μπεντονίτη όπου χρησιμοποιείται παραδοσιακά ως θιξοτροπικός παράγοντας, για υποστήριξη ή λίπανση σε τοίχους και θεμέλια και στην κατασκευή γεωτρήσεων (Savic et al., 2014). Επίσης ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται για την κατασκευή ενός στρώματος χαμηλής διαπερατότητας με σκοπό την στεγανοποίηση φραγμάτων σε τεχνητές λίμνες, για την κατασκευή αναχωμάτων και περιφερειακών κάθετων τοιχωμάτων που λειτουργούν ως διαφράγματα στα αναχώματα καθώς και σε χωματερές για την ενθυλάκωση εναποθέσεων αποβλήτων (Μακρή, 2011-Koch, 2002).

Κατά την διάνοιξη σηράγγων σε συνεκτικά εδάφη συνηθίζεται να γίνεται χρήση λάσπης μπεντονίτη ως λιπαντικό μέσο για να μειωθούν οι τριβές και οι κολλοειδείς δυνάμεις που παράγονται από την εδαφική μάζα στην κεφαλή του γεωτρύπανου (Mengreng et al., 2013).

Επιπλέον, ορισμένες τροποποιήσεις του μπεντονίτη μπορούν να βελτιώσουν τις ιδιότητές του και να επιτρέπουν καλύτερη εφαρμογή του σε κατασκευές. Οι Scalia et al. (2013) χρησιμοποίησαν τροποποιημένο μπεντονίτη για να αποφευχθούν μεταβολές

στην υδραυλική αγωγιμότητα όταν ο μπεντονίτης διαποτίζεται με ανόργανα διαλύματα. Οι δοκιμές έδειξαν ότι ένα σύνθετο υλικό μπεντονίτη-πολυμερούς, πολυμερισμένο με ακρυλικό οξύ, διογκώνεται περισσότερο και διατηρεί χαμηλότερη υδραυλική αγωγιμότητα σε σύγκριση με το φυσικό νατριούχο μπεντονίτη όταν έρχεται σε επαφή με ανόργανα διαλύματα. Επίσης, είναι γνωστό ότι ο νατριούχος μπεντονίτης παρουσιάζει συμπεριφορά ημιπερατής μεμβράνης. Για το λόγο αυτό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φράγμα σε εφαρμογές που απαιτείται χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Ωστόσο, παρατηρείται υποβάθμιση της συμπεριφοράς ημιπερατής μεμβράνης λόγω της διάχυσης κατιόντων ηλεκτρολυτών από το αιώρημα στον μπεντονίτη. Η υποβάθμιση αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης αλάτων ηλεκτρολυτών και την αύξηση του σθένους του κατιόντος του άλατος.

### **1.3.3. Ηλεκτρική Μηχανική**

Τα αργιλικά ορυκτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μονωτές στην ηλεκτρική μηχανική. Πηκτώματα μπεντονίτη χρησιμοποιούνται ως «πυκνωτικοί παράγοντες» για ηλεκτρολύτες σε ηλεκτρικούς πυκνωτές. Ο μπεντονίτης έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως έκδοχο για τις μπαταρίες πολυμερών (Aradilla et al.,2014). Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πληροφορίες για την αποτελεσματικότητα του μπεντονίτη στη βελτίωση των υλικών ηλεκτρικής γείωσης (Tu et al.,2006). Επίσης έχει διερευνηθεί η αποτελεσματικότητα του μείγματος μπεντονίτη με ορισμένες χημικές ενώσεις όπως  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  και  $\text{MgCO}_3$  στη βελτίωση των υλικών γείωσης (Savic et al.,2014-Al-Ammar et al.,2010).

### **1.3.4. Γεωργία**

Η προετοιμασία του εδάφους στη γεωργία εξαρτάται από την ποσότητα αργίλου που περιλαμβάνεται σε αυτό. Η παρουσία κολλοειδούς αργίλου αυξάνει το ιξώδες και την ελαστικότητα του εδάφους καθώς και την αδιαπερατότητα στο νερό και την τάση να στεγνώνει γρήγορα. Η αδιαπερατότητα στο νερό παρέχει πιο αργή διόγκωση του διαλυτού λιπάσματος και συνεπώς ορθολογική χρήση των λιπασμάτων. Το κύριο πλεονέκτημα του μπεντονίτη στο έδαφος είναι η συγκράτηση της υγρασίας και η αργή απελευθέρωση των λιπασμάτων (Tian et al.,2013-Pateiro-Moure et al.,2009). Αυτό εξασφαλίζει σωστή δοσολογία, ρυθμίζει την αναπνοή του εδάφους, ενισχύει την



επίδραση της ανταλλαγής θερμότητας και διατηρεί τη θερμοκρασία του εδάφους μεγαλύτερη κατά τη διάρκεια της νύχτας. Ο μπεντονίτης στο επιφανειακό στρώμα κρατά τα θρεπτικά συστατικά και τα εμποδίζει να προχωρήσουν σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα.

#### **1.3.5 Βιομηχανία τροφίμων**

Μία ακόμα εφαρμογή του μπεντονίτη εντοπίζεται στη βιομηχανία τροφίμων. Χάρη στις προσροφητικές του ιδιότητες, ο μπεντονίτης έχει χρησιμοποιηθεί στη διαύγαση αλκοολούχων και μη αλκοολούχων ποτών, στη λεύκανση λαδιών και στις αντιδράσεις εστεροποίησης. Εκτός από τη ζελατίνη, την καζεΐνη και τη λευκωματίνη, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως διαυγαστικός παράγοντας για κόκκινα και λευκά κρασιά (Diblan & Ozkan, 2013-Lambri et al., 2012). Σε αυτή την περίπτωση, η διαύγαση πραγματοποιείται με τη δέσμευση πρωτεΐνης του κρασιού από τον μπεντονίτη. Ωστόσο, μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μπορεί να δεσμεύσει τις ανθοκυανίνες (Diblan & Ozkan, 2013). Επιπλέον, ο μπεντονίτης ως προσροφητικό υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον αποχρωματισμό του σογιέλαιου και του βαμβακέλαιου για την παραγωγή εδωδιμων ελαίων (Foletto et al., 2013-Lacin et al., 2013). Ενδιαφέρουσα είναι και η χρήση του μπεντονίτη ως καταλύτη στις αντιδράσεις εστεροποίησης. Οι Jeenradiphat & Tungasmita (2014) μελέτησαν την εστεροποίηση του ελαϊκού οξέος σε φοινικέλαιο χρησιμοποιώντας ενεργοποιημένο με οξύ μπεντονίτη. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, ο ενεργοποιημένος με οξύ μπεντονίτης παρουσίασε την καλύτερη καταλυτική δράση.

#### **1.3.6. Παραγωγή απορρυπαντικών**

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται και στην παραγωγή απορρυπαντικών. Τα απορρυπαντικά θα πρέπει να έχουν καλή ικανότητα γαλακτωματοποίησης, ικανότητα να κρατούν ρύπους σε αιώρημα και να ασκούν προστατευτική δράση κολλοειδούς στρώματος. Η παρουσία ιόντων μετάλλων αλκαλικών γαιών  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  έχει αρνητική επίδραση στην ικανότητα των επιφανειοδραστικών ουσιών πλύσης. Η προσρόφηση πολυσθενών κατιόντων μειώνει το ηλεκτρικό δυναμικό που καθιστά δύσκολη την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων προσμίξεων και διευκολύνει την επανείσοδο τους στα υφάσματα. Ο

μπεντονίτης προσροφά τα ιόντα αυτά και αυξάνει το ηλεκτρικό δυναμικό βοηθώντας έτσι στην αποτελεσματικότητα της πλύσης. Επίσης μπορεί να αντικαταστήσει τις πολυφωσφορικές ενώσεις στα απορρυπαντικά πλυντηρίων ρούχων και δεν επιτρέπει τη συσσωμάτωση των σωματιδίων ακαθαρσίας μειώνοντας τις δυνάμεις Van der Waals μεταξύ τους. Έτσι, τα απορρυπαντικά με μπεντονίτη χαρακτηρίζονται από:

- Μεγάλη επιφάνεια επαφής.
- Σχηματισμό άφθονου αφρού.
- Ευκολότερη διάλυση του απορρυπαντικού, καλύτερη διείσδυση στις ίνες των ρούχων και απορρόφηση των ακαθαρσιών.
- Αποσκλήρυνση του νερού μέσω ανταλλαγής ιόντων (Jha et al., 2011)

#### **1.3.7. Φάρμακα και καλλυντικά**

Μεγάλη εφαρμογή βρίσκει ο μπεντονίτης στη βιομηχανία φαρμάκων και καλλυντικών. Λόγω των ιδιοτήτων του ως υλικό υψηλής ικανότητας ρόφησης, των ρεολογικών ιδιοτήτων, της χημικής αδράνειας και της χαμηλής ή μηδενικής τοξικότητας, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως στη σύνθεση διαφόρων φαρμακευτικών και καλλυντικών προϊόντων (Lopez-Galindo et al., 2007). Οι θεραπευτικές ιδιότητές του οφείλονται στη χημική του σύσταση και περιλαμβάνουν αντισηπτική, βακτηριοκτόνα και αντιφλεγμονώδη δράση (Fratzl & Weinkamer 2007). Επίσης σε φαρμακευτικά σκευάσματα, οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται ως δραστική ουσία χορηγούμενη από το στόμα (ωσμωτικά καθαρυστικά στόματος, γαστρεντερικά προστατευτικά) ή χορηγούμενο τοπικά (δερματολογικά προστατευτικά, καλλυντικά) και ως έκδοχα (λιπαντικά, αδρανή βάσεις, γαλακτωματοποιητές) (Isabel Carreteri, 2002). Ο μπεντονίτης έχει χρησιμοποιηθεί και για τη μείωση της έκθεσης στην ακτινοβολία, σε εναλλακτικές θεραπείες για τον καρκίνο και σε λοιμώξεις.

Τα αργιλικά ορυκτά έχουν πληθώρα χρήσεων στην παρασκευή καλλυντικών προϊόντων καθώς έχουν την ιδιότητα να σταθεροποιούν τα γαλακτώματα (Ray & Okamoto, 2003) και να συνδέουν τα συστατικά του μείγματος. Χρησιμοποιούνται ως σε συνήθως σε προϊόντα με την μορφή κρέμας, πούδρας ή γαλακτώματος. Λόγω της ιδιότητάς τους να απορροφούν τις τοξίνες από την επιδερμίδα, να καθαρίζουν και να ανοίγουν τους

πόρους του δέρματος ο μπεντονίτης καθώς και άλλα αργιλικά ορυκτά χρησιμοποιούνται σε πολλές κρέμες και μάσκες περιποίησης (Savic et al.,2014). Επίσης ο μπεντονίτης βρίσκει χρήση και ως λειαντικό μέσο στην παραγωγή οδοντόκρεμας με σύσταση που κυμαίνεται από 5% έως 40% κατά βάρος (Movahedi et al.,2013) .

Η επιδερμίδα συνεχώς εκτίθεται σε ηλιακή υπεριώδη ακτινοβολία. Για άμεση προστασία προτείνεται η χρήση αντηλιακής κρέμας. Ο μπεντονίτης είχε επαρκής οπτικές ιδιότητες για την ανάπτυξη μια νέας σύνθεσης για τις αντηλιακές κρέμες. Οι Movahedi et. al. (2013) παρουσίασαν μια αντηλιακή κρέμα με σημαντική απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας, σε σχέση με τις αντηλιακές του εμπορίου. Η σύνθεση της περιείχε μπεντονίτη και ζεόλιθο και είχε την ικανότητα να απορροφήσει τα υψηλότερα επίπεδα υπεριώδους ακτινοβολίας σε σχέση με τις αντηλιακές κρέμες του εμπορίου (Movahedi et al.,2013).

## Κεφάλαιο 2 Φυσικές και επιφανειακές ιδιότητες Μπεντονιτών.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του μπεντονίτη συμπεριλαμβανομένων της συμπεριφοράς διόγκωσης, της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων και της αλληλεπίδρασης με το κυανό του μεθυλενίου (MB) καθορίζουν κυρίως τη σημασία του σε διάφορες εφαρμογές.

### 2.1 Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων

Οι σμεκτίτες είναι αργιλικά ορυκτά με 2:1 αρνητικά φορτισμένα στρώματα. Ο μοντμοριλλονίτης είναι ο σημαντικότερος διοκταεδρικός σμεκτίτης με τρισθενή κατιόντα στην οκταεδρική στιβάδα. Τα  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , και  $\text{Fe}^{3+}$  βρίσκονται στα τετράεδρα και  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  και  $\text{Li}^{+}$  ως συνήθως καταλαμβάνουν θέσεις στα οκτάεδρα (Brigatti et al., 2006). Η αντικατάσταση του  $\text{Si}^{4+}$  από τρισθενή κατιόντα μπορεί να γίνει σε θέσεις τετραέδρων το οποίο οδηγεί σε περίσσεια αρνητικού φορτίου του στρώματος. Επίσης η αντικατάσταση των τρισθενών κατιόντων από δισθενή στα οκτάεδρα έχει επίσης ως αποτέλεσμα την περίσσεια αρνητικού φορτίου στην στρωματική δομή (Choo & Bai, 2016-Brigatti et al., 2006). Το συνολικό φορτίο στις τετραεδρικές και οκταεδρικές στιβάδες είναι γνωστή και ως φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ). Τα άτομα του  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  βρίσκονται στον ενδοστρωματικό χώρο και στις άκρες των κρυστάλλων έχουν την ικανότητα να ενυδατώνονται και να εξισορροπούν το ΦΚΔ (Choo & Bai, 2016-Yener et al., 2001). Η ικανότητα των σμεκτιτών να προσροφούν κατιόντα από διαλείμματα μέσω ανταλλαγής τους εξισορροπώντας το αρνητικό φορτίο της κρυσταλλικής δομής ονομάζεται ιοντοανταλλακτική ικανότητα (Choo & Bai, 2016). Κάποιες από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του σμεκτίτη και των αντίστοιχων μπεντονιτών επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο, το σθένος και την ποσότητα των ανταλλάξιμων κατιόντων (Yener et al., 2001).

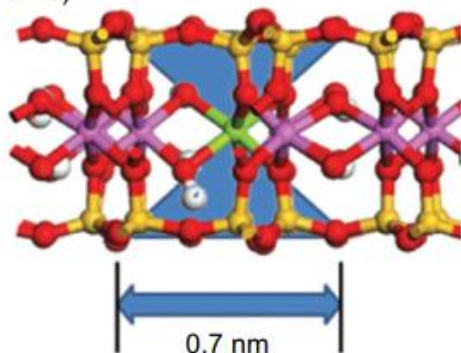
### 2.1.1 Η προέλευση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC).

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) των αργιλικών ορυκτών σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με το ΦΚΔ. Η μετρηθείσα τιμή CEC είναι ίση με το κρυσταλλικό φορτίο μόνο όταν όλα τα κατιόντα που εξουδετερώνουν ΦΚΔ είναι ανταλλάξιμα.

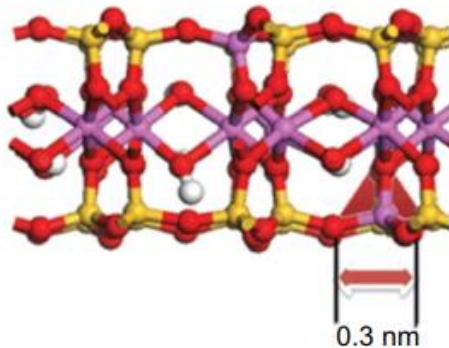
Η τιμή της CEC προκύπτει από την συνάθροιση δυο ειδών ηλεκτρικού φορτίου που προέρχονται από :

- Την (ισόμορφη) αντικατάσταση των κατιόντων που βρίσκονται στην οκταεδρική και τετραεδρική στιβάδα του ορυκτού ή από κενές θέσεις στην οκταεδρική στιβάδα. Αυτό το δομικό φορτίο ονομάζεται επίσης σταθερό ή μόνιμο φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ)(Gast 1977). Το φορτίο αυτό εξουδετερώνεται από κατιόντα που εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο και είναι ανταλλάξιμα (Bergaya et al.,2006).

Isomorphous substitution of Mg → Al in the octahedral layer  
(montmorillonite)

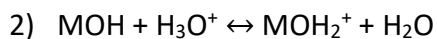
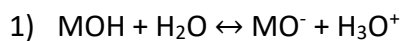


Isomorphous substitution of Al → Si in the tetrahedral layer  
(saponite)

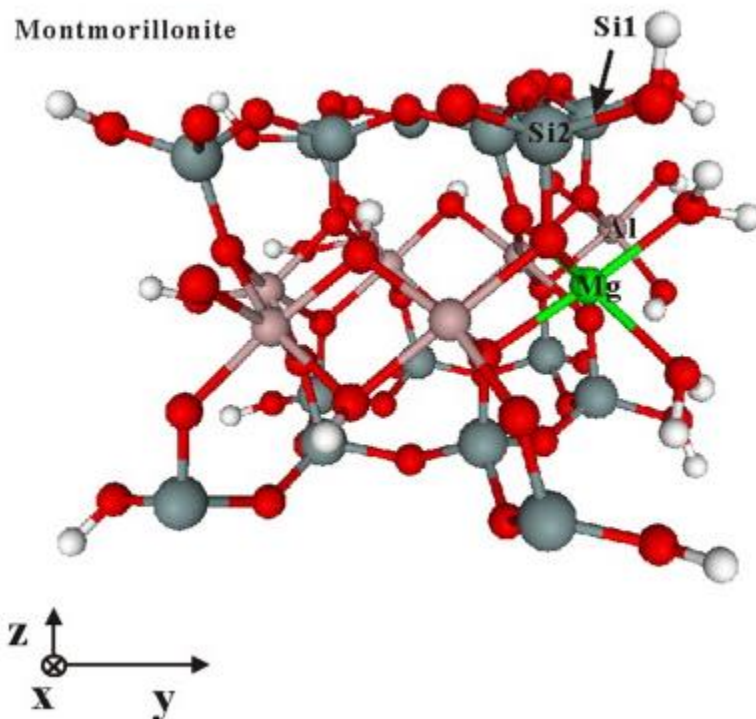


**Εικόνα 2** Ισόμορφη αντικατάσταση ιόντων στην οκταεδρική (πάνω) και τετραεδρική (κάτω) στιβάδα(Schoonheydt & Johnston, 2013).

- Την ύπαρξη θραυσμένων δεσμών στις άκρες των πυριτικών στρωμάτων που αντιδρούν με μόρια  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ . Το ηλεκτρικό φορτίο διαφέρει ανάλογα με την φύση του διαλύματος (ιοντική ισχύς, pH) που αντιδρά με το ορυκτό, λόγω των αντιδράσεων :



όπου  $\text{M} = \text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ή  $\text{Mg}^{2+}$  (Bergaya et al.,2006-Μακρή,2011). Στην περίπτωση των σμεκτιτών αυτού του είδους το ηλεκτρικό φορτίο, που εξαρτάται από την τιμή του pH δεν υπερβαίνει το 5% (Anderson & Sposito,1991).



**Εικόνα 3** Η επιφάνεια στην άκρη του πυριτικού στρώματος του μοντμοριλλονίτη. Απεικονίζονται τα  $\text{O}=\text{κόκκινο}$ ,  $\text{H}=\text{λευκό}$ ,  $\text{Si}=\text{γκρι}$ ,  $\text{Mg}=\text{πράσινο}$  και  $\text{Al}=\text{ροζ}$ . Στο μοντέλο αυτό το Si2 συνδέεται με Mg μέσω μια γέφυρας ατόμου οξυγόνου και το Si1 συνδέεται αντίστοιχα με Al (Liu et al.,2013).

### **2.1.2 Ο προσδιορισμός της CEC.**

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των αργίλων και των αργιλικών ορυκτών μπορεί να οριστεί ως η ποσότητα των ανταλλάξιμων κατιόντων σε ένα συγκεκριμένο pH και συνήθως εκφράζεται σε χιλιοστοϊσοδύναμα (meq) ανά 100 gr ξηρού αργίλου (Bergaya & Vayer, 1997). Έτσι είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της τιμής του pH κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Διάφορες μονάδες έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιβλιογραφία για να εκφραστεί η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (CEC). Παρόλο που οι τιμές της CEC δίνονται συνήθως επί ξηρής αργίλου, δεν αναφέρονται συχνά οι συνθήκες ξήρανσης (105, 110, 140 °C ή υψηλότερες θερμοκρασίες). Η μονάδα της CEC που προτείνεται από την IUPAC είναι cmol(+)/kg, το οποίο είναι αριθμητικά ισοδύναμο με το meq/100gr. Επίσης ελάχιστες έρευνες κάνουν αναφορά στο pH κατά την διαδικασία της ιοντοανταλλαγής (Bergaya et al., 2006).

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα προσδιορίζεται συνήθως σε ουδέτερο περιβάλλον (pH=7) και είναι δύσκολο να προσδιοριστεί ακριβώς για αυτό και ορίζεται από ένα εύρος τιμών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η διαδικασία της ανταλλαγής ιόντων επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως η φύση των ανταλλάξιμων κατιόντων, το μέγεθος των σωματιδίων (π.χ. η λειοτρίβηση μπορεί να αλλάξει την τιμή του CEC), η θερμοκρασία, και η κατάσταση των φάσεων (π.χ. αραιό ή πυκνό υδατικό διάλυμα, οργανικοί διαλύτες, αντιδράσεις σε στερεή κατάσταση). Σε κάθε περίπτωση ο προσδιορισμός της CEC προϋποθέτει την πλήρη αντικατάσταση των ανταλλάξιμων κατιόντων από κατιόντα δείκτες τα οποία δεν βρίσκονται στο δείγμα του ορυκτού (Bergaya et al., 2006).

### **2.2 Συμπεριφορά διόγκωσης μπεντονίτη**

Η διόγκωση των αργίλων οφείλεται στην ενδοστρωματική δομή των ορυκτών αυτών και στην τάση τους να προσροφούν ιόντα τα οποία να ισορροπούν το ηλεκτρικό φορτίο.

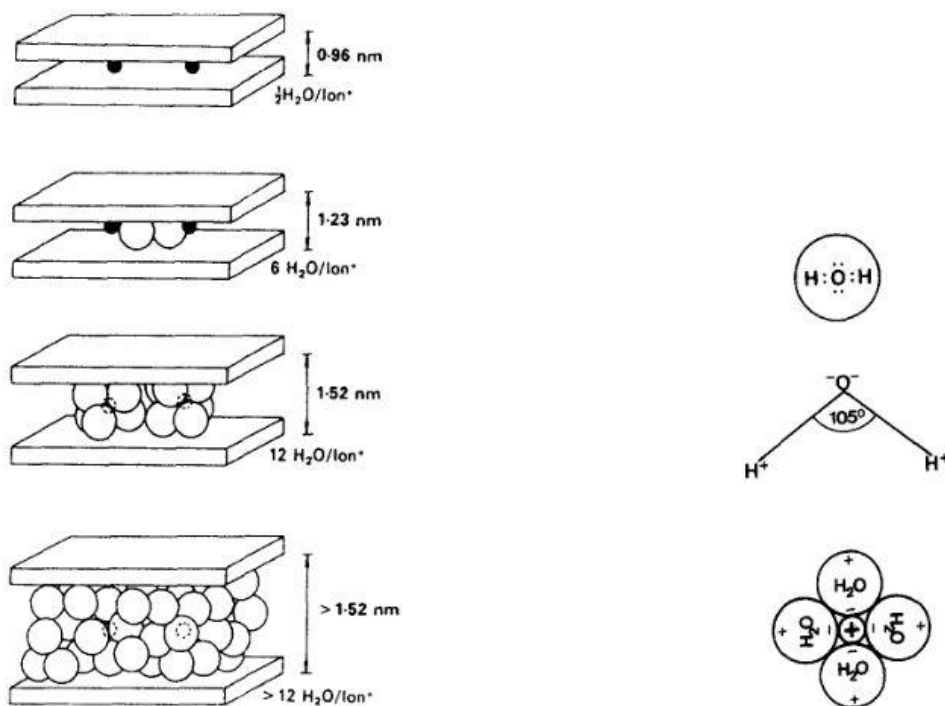
Δύο μηχανισμοί θα πρέπει να ληφθούν υπόψη για τη συμπεριφορά ενυδάτωσης και διόγκωσης του μπεντονίτη. Πρώτον, η κρυσταλλική διόγκωση που προκαλείται από την ενυδάτωση των ανταλλάξιμων κατιόντων της αργίλου και δεύτερων η ωσμωτική διόγκωση η οποία προκύπτει από την μεγάλη διαφορά στην συγκέντρωση ιόντων και

κυρίως κατιόντων ανάμεσα στην επιφάνεια της αργίλου και στο νερό (Madsen & Muller-Vonmoos,1989).

Όπως παρατηρείται και με άλλες μηχανικές ιδιότητες των αργίλων, π.χ. πλαστικότητα και συμπεριφορά σε διάτμηση, έτσι και η διόγκωση επηρεάζεται σημαντικά από την ανταλλαγή κατιόντων. Η διαδικασία αυτή στα αργιλικά ορυκτά είναι πλήρως αναστρέψιμη (Madsen & Muller-Vonmoos,1989) .

### 2.2.1. Κρυσταλλική διόγκωση

Σύμφωνα με τους Madsen et al. (1989) στον αποξηραμένο μοντμοριλλονίτη, τα ανταλλάξιμα κατιόντα βρίσκονται στην επιφάνεια των στρωμάτων ή στις εξαγωνικές κοιλότητες των τετραεδρικών στιβάδων. Σε αυτή την κατάσταση, τα στρώματα του μοντμοριλλονίτη βρίσκονται τόσο κοντά που είναι σχεδόν σε επαφή. Η απόσταση των στρωμάτων, όπως φαίνεται στην εικόνα 4 κυμαίνονται μεταξύ 0,96 nm – 1 nm και το πάχος του στρώματος είναι περίπου 0,91 nm.



**Εικόνα 4** Ενδοκρυσταλλική διόγκωση Na-μοντμοριλλονίτη. Στην εικόνα φαίνονται οι αποστάσεις των στρωμάτων και ο μέγιστος αριθμός μορίων νερού ανά ιόν νατρίου.



Τα αρνητικά φορτισμένα στρώματα συγκρατούνται με δυνάμεις από τα κατιόντα που βρίσκονται στο ενδοστρωματικό χώρο και από τις δυνάμεις Van Der Waals που αναπτύσσονται σε μικρή απόσταση. Τα κατιόντα ενυδατώνονται με την επαφή τους με το νερό και τοποθετούνται μεταξύ των δυο στρωμάτων. Αυτό οδηγεί στην αύξηση της απόστασης μεταξύ των στρωμάτων. Για παράδειγμα ο όγκος του μοντμοριλλονίτη μπορεί να διπλασιαστεί κατά την διαδικασία της κρυσταλλικής διόγκωσης. Η ενυδάτωση είναι σημαντικά μεγαλύτερη από το δεσμό που συγκρατεί τα δυο στρώματα, και προκύπτουν τάσεις διόγκωσης μεγαλύτερες των  $100 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ . Η πολικότητα των μορίων του νερού παίζει σημαντικό ρόλο στην διαδικασία διόγκωσης. Αυτό συμβαίνει γιατί το φορτίο τους αν και ουδέτερο είναι κατανεμημένο άνισα δημιουργώντας έναν αρνητικό και δυο θετικούς πόλους στο κάθε μόριο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κατά την ενυδάτωση των κατιόντων τα μόρια του νερού να στρέφουν τα αρνητικά δίπολα προς την κατεύθυνση του κατιόντος. Με αυτό τον τρόπο εξασθενούν της ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των κατιόντων που βρίσκονται στον ενδοστρωματικό χώρο και των αρνητικά φορτισμένων στρωμάτων. Τα μόρια του νερού που βρίσκονται στις ενδοκρυσταλλικές δομές είναι κατανεμημένα με τάξη και έχουν μικρότερη κινητικότητα από το νερό των πόρων .

Η συμπεριφορά διόγκωσης του νατριούχου μοντμοριλλονίτη διαφέρει κατά πολύ από την συμπεριφορά ενός αντίστοιχου ασβεστούχου. Όταν ο Na-μοντμοριλλονίτης τοποθετείται σε απιονισμένο νερό και αφού έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία της ενδοκρυσταλλικής διόγκωσης, καθώς απορροφάται όλο και περισσότερο νερό, τα ιόντα του Na τείνουν να κινούνται προς την επιφάνεια των στρωμάτων. Έτσι δημιουργούνται διπλές ηλεκτρικές στοιβάδες , οι οποίες απωθούνται μεταξύ τους και οδηγούν στον πλήρη αποχωρισμό των φυλλαρίων του μοντμοριλλονίτη σε ξεχωριστά στρώματα ή σε συσσωματώματα με μικρό αριθμό στρωμάτων. Από την άλλη μεριά η διόγκωση του Ca-μοντμοριλλονίτη σταματάει όταν η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων του ορυκτού φτάσει περίπου 1 nm. Τα ιόντα του ασβεστίου παραμένουν σε ένα επίπεδο στο ενδιάμεσο των δυο γειτονικών στρωμάτων και συνεχίζουν να ασκούν μια

ηλεκτροστατική έλξη. Έτσι διπλές ηλεκτρικές στοιβάδες σχηματίζονται μόνο στις εξωτερικές επιφάνειες των σωματιδίων του ορυκτού (Madsen & Muller-Vonmoos,1989).

### **2.2.2. Ωσμωτική διόγκωση**

Σε αντίθεση με την ενδοκρυσταλλική διόγκωση, η οποία έχει επίδραση σε μικρές αποστάσεις (μέχρι περίπου 1 nm), η ωσμωτική διόγκωση ενεργεί σε μεγαλύτερες αποστάσεις και βασίζεται στις απωστικές δυνάμεις μεταξύ των διπλών ηλεκτρικών στοιβάδων. Στον νατριούχο μοντμοριλλονίτη μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τον πλήρη διαχωρισμό των στρωμάτων του. Η ωσμωτική διόγκωση βασίζεται κυρίως στη μεγάλη διαφορά της συγκέντρωσης των ιόντων που συγκρατούνται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις κοντά στην επιφάνεια της αργίλου και των ιόντων στο νερό των πόρων (Madsen & Muller-Vonmoos,1989).

Ατέλειες στο πλέγμα του κρυστάλλου εκδηλώνονται από την περίσσεια αρνητικού φορτίου και πρέπει να εξισορροπηθούν από την παρουσία ιόντων θετικού φορτίου κοντά στην επιφάνεια των στρωμάτων της αργίλου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μεγάλη συγκέντρωση θετικών ιόντων κοντά στην επιφάνεια αυτή και αντίστοιχα την μικρή συγκέντρωση των αρνητικών ιόντων. Η συγκέντρωση των θετικών ιόντων μειώνεται καθώς μεγαλώνει η απόσταση από την επιφάνεια του στρώματος και αντίστοιχα η συγκέντρωση των αρνητικών ιόντων αυξάνεται. Η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια και το νέφος των θετικών ιόντων γύρω από αυτή διαμορφώνουν την διάχυτη διπλή ηλεκτρική στοιβάδα (Madsen & Muller-Vonmoos,1989).

Ένα υψηλό αρνητικό ηλεκτρικό δυναμικό βρίσκεται ακριβώς στην επιφάνεια των στρωμάτων του ορυκτού. Η τιμή του δυναμικού αυτού μειώνεται καθώς αυξάνεται η απόσταση από την επιφάνεια του στρώματος και μηδενίζεται στο νερό των πόρων. Όταν δυο πεδία αρνητικού δυναμικού έρχονται σε επαφή απωθούνται και προκαλούν την παρατηρούμενη διόγκωση στην άργιλο. Η δύναμη απώθησης σε μια συγκεκριμένη απόσταση από το στρώμα διαφέρει από σημείο σε σημείο και εξαρτάται από το σθένος και την ακτίνα των θετικά φορτισμένων ιόντων στην διπλή στοιβάδα καθώς και από την συγκέντρωση ηλεκτρολυτών στο νερό. Μια μετατροπή ενός νατριούχου μοντμοριλλονίτη στον αντίστοιχο ασβεστούχο και/ή μια αύξηση της συγκέντρωσης των

ηλεκτρολυτών στο νερό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του πάχους της διπλής στοιβάδας συνεπώς και την μείωση της τάσης διόγκωσης. Στην ελεύθερη διόγκωση το φαινόμενο συνεχίζεται μέχρι να υπάρξει ισορροπία στα ιόντα του συστήματος (Madsen & Muller-Vonmoos,1989).

## **2.3 Αλληλεπίδραση κυανού του μεθυλενίου (MB) με άργιλο**

### **2.3.1 Γενικά στοιχεία**

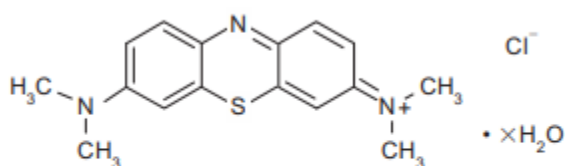
Στα υδατικά αιωρήματα τα αργιλικά ορυκτά μπορεί να βρίσκονται ως μεμονωμένα φυλλάρια, σωματίδια και συσσωματώματα. Η ιδανική διασπορά αποτελείται από ξεχωριστά φυλλάρια του αργιλικού ορυκτού τυχαία διασκορπισμένα στο υδατικό μέσο. Αυτή η κατάσταση δεν επιτυγχάνεται ποτέ, αλλά αραιά υδατικά αιωρήματα  $\text{Li}^+$  και  $\text{Na}^+$  μοντμοριλλονίτη πλησιάζουν αρκετά σε αυτή την κατάσταση. Για να εξεταστεί η επιφάνεια των ορυκτών αυτών σε υδατικά αιωρήματα, χρησιμοποιούνται συχνά κατιονικές χρωστικές ουσίες (Schoonheydt & Johnston,2013).

Οι κατιονικές χρωστικές ουσίες εμφανίζουν ισχυρή προσρόφηση στην επιφάνεια των σμεκτιτών και πολλές από αυτές έχουν χαρακτηριστικό εύρος ταινιών απορρόφησης και φθορισμού στην ζώνη του ορατού φωτός με μεγάλους συντελεστές απόσβεσης. Αυτό σημαίνει ότι ακόμα και μικρές ποσότητες της προσροφημένης ουσίας μπορεί εύκολα να ανιχνευθούν με φασματομετρία απορρόφησης ή φθορισμού. Έτσι θεωρητικά είναι εφικτό να μελετηθεί φασματομετρικά η επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών σε αραιά υδατικά αιωρήματα προσροφώντας ακόμη και μικρές ποσότητες χρωστικής, συνήθως <1% της τιμής της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας. Σε τέτοιες μικρές ποσότητες η χρωστική απορροφάται ποσοτικά και η κolloειδής συμπεριφορά του αιωρήματος επηρεάζεται ελάχιστα λόγω της μικρής ποσότητας της χρωστικής. Αυτή η λογική ήταν η βάση για την συστηματική μελέτη της φασματομετρίας του κυανού του μεθυλενίου που προσροφάται από τους σμεκτίτες σε αραιά υδατικά αιωρήματα (Schoonheydt & Johnston,2011).

Το κυανό του μεθυλενίου είναι μια κατιονική χρωστική ουσία, η οποία απορροφά το ορατό φως με μήκος κύματος κοντά στα 675nm σε αραιά υδατικά διαλύματα. Όταν

αναμιγνύεται με αιωρήματα αργίλου προσροφάται ισχυρά και με μεγάλες ταχύτητές από την επιφάνεια της αργίλου προσδίδοντας έναν μπλε χρωματισμό. Η προσρόφηση της χρωστικής συνοδεύεται πάντα από αυτή την χρωματική αλλαγή η οποία οφείλεται στον σχηματισμό συσσωματωμάτων των κατιόντων της ουσίας και στην οξίνιση της (πρωτονίωση) στην επιφάνεια της αργίλου (Bujdak et al., 2001).

Η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου αρχικά λαμβάνει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων του μοντμοριλλονίτη. Η συγκέντρωση της χρωστικής σε αυτή την περιοχή αυξάνεται σημαντικά και προκαλεί τον σχηματισμό συσσωματωμάτων των μορίων της. Στη συνέχεια τα μόρια της χρωστικής μεταναστεύουν από την εξωτερική επιφάνεια στην ενδοστρωματική περιοχή (Lagaly et al., 2013).



**Methylene blue: MB<sup>+</sup>**

**Εικόνα 5** Μόριο του κυανού του μεθυλενίου (Schoonheydt & Johnston, 2013).

Η μετανάστευση των μορίων της χρωστικής στον ενδοστρωματικό χώρο εξαρτάται από χαρακτηριστικά του σμεκτίτη, όπως το μέγεθος των σωματιδίων του, τη δομή τους, το μέγεθος και την κατανομή του ΦΚΔ. Λόγω των ισχυρών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, παρατηρείται επιλεκτικότητα ως προς τα μόρια του κυανού του μεθυλενίου που είναι ηλεκτροστατικά δεσμευμένα με αποτέλεσμα να ευνοείται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων ανάμεσα στα κατιόντα της χρωστικής. Αυτό σημαίνει ότι η συσσωμάτωση επηρεάζεται από την κατανομή του ΦΚΔ στα σμεκτιτικά φύλλα (Lagaly et al., 2013).

### **2.3.2 Συσσωματώματα του Κυανού του Μεθυλενίου στους σμεκτίτες**

Η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου, όπως και άλλων κατιονικών χρωστικών ουσιών, σε αραιά υδατικά διαλύματα, χρησιμοποιείται συχνά για την μέτρηση της

ιοντοανταλλακτικής ικανότητας και της ειδικής επιφάνειας των αργιλικών ορυκτών. Ωστόσο, φασματοσκοπικές μελέτες σε υδατικά αιωρήματα έδειξαν ότι η κατανομή των κατιόντων του χρωστικής ουσίας στην επιφάνεια του σμεκτίτη δεν καθορίζεται μόνο από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ορυκτού-χρωστικής αλλά και από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της χρωστικής ουσίας (Lagaly et al.,2013).

Οι χρωστικές ουσίες τείνουν να δημιουργούν συσσωματώματα όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις συμπεριλαμβανομένης και της φύσης της καθαρής χρωστικής (Kawamata et al.,2018). Η προσρόφηση των κατιόντων του κυανού του μεθυλενίου στις αργίλους οδηγεί στην συγκέντρωση τους στην επιφάνεια του ορυκτού με αποτέλεσμα τον σχηματισμό διμερών, τριμερών ή μεγαλύτερων συσσωματωμάτων (Bujdak et al.,1998). Η κινητήρια δύναμη για τον σχηματισμό συσσωματωμάτων αποδίδεται κυρίως στην υδροφοβικότητα και σε δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των μορίων της χρωστικής ουσίας(Kawamata et al.,2018).

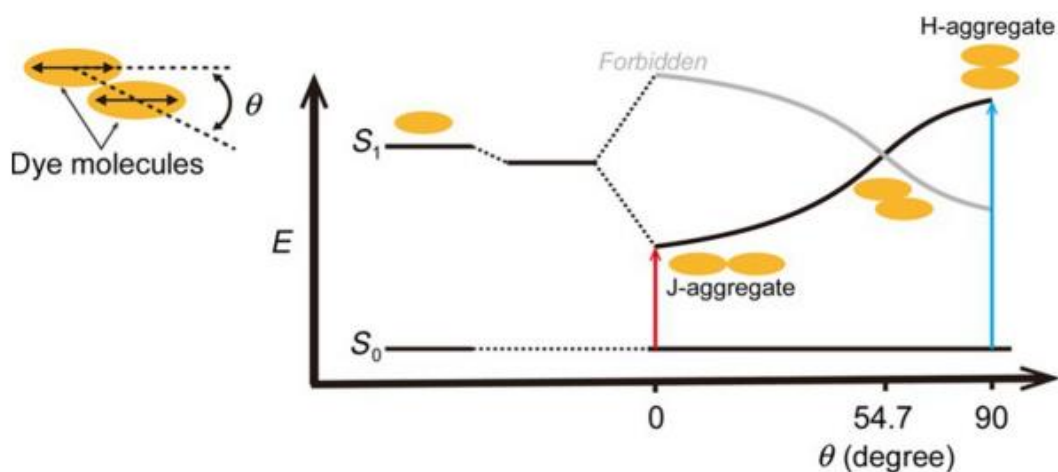
Έχει ερευνηθεί η διάταξη των μορίων της χρωστικής στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών, μονομερή και συσσωματώματα διάφορων ειδών συναντώνται ανάλογα με:

1. Το ΦΚΔ του ορυκτού.
2. Την κατανομή του μεγέθους σωματιδίων του ορυκτού
3. Την φύση του ανταλλάξιμου κατιόντος
4. Τον βαθμό διόγκωσης της αργίλου στο νερό
5. Την φύση της χρωστικής ουσίας (π.χ. τον χημικό της τύπο και τον προσανατολισμό της σε σχέση με την επιφάνεια του αργιλικού ορυκτού, με την παρουσία και την απουσία μορίων νερού)

Τα μόρια του κυανού του μεθυλενίου προσροφώνται στην επιφάνεια του ορυκτού με τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν την μέγιστη επαφή με την επιφάνεια του ορυκτού. Έτσι με την απουσία προσροφημένων μορίων του νερού, η κατιονική χρωστική προσροφάται έτσι ώστε τα μόρια να είναι παράλληλα με την επιφάνεια της αργίλου. Έτσι πχ το κυανού του μεθυλενίου σχηματίζει ένα μονό στρώμα σε αργιλικά ορυκτά χαμηλού κρυσταλλικού φορτίου (σμεκτίτης Wyoming) και διπλό στρώμα σε ορυκτά με υψηλό κρυσταλλικό φορτίο (μοντμοριλλονίτης Cheto). Καθώς όμως αυξάνεται η συγκέντρωση των μορίων

της χρωστικής στην επιφάνεια του ορυκτού, τα μόρια αυτά αποκτούν κεκλιμένο και εν τέλει κάθετο προσανατολισμό. Αυτό συμβαίνει για να προσροφηθούν μεγαλύτερες ποσότητες της χρωστικής στην επιφάνεια του ορυκτού. Σε αυτά τα συστήματα (αργίλου-χρωστικής) το ορυκτό λειτουργεί ως μέσο για τα μόρια της χρωστικής για να υπάρξει δισδιάστατη διευσθέτησή τους. Αυτή η διευσθέτηση είναι απαραίτητη ώστε να είναι μετρήσιμες οι οπτικές ιδιότητες (Schoonheydt & Johnston, 2011).

Δυο είδη συσσωματωμάτων του κυανού του μεθυλενίου είναι τα H-συσσωματώματα και τα J-συσσωματώματα και χαρακτηρίζονται από την γωνία  $\theta$  που σχηματίζουν μεταξύ τους τα γειτονικά μόρια όπως φαίνεται στην εικόνα 6. Τα H-συσσωματώματα χαρακτηρίζονται από την τύπου sandwich-γεωμετρία του διπόλου. Τα περισσότερα από αυτά είναι ανενεργά και χωρίς φωταύγεια. Τα J-συσσωματώματα χαρακτηρίζονται από συνένωση των μορίων τύπου κεφαλής-ουράς το ένα με το άλλο (Kawamata et al., 2018).

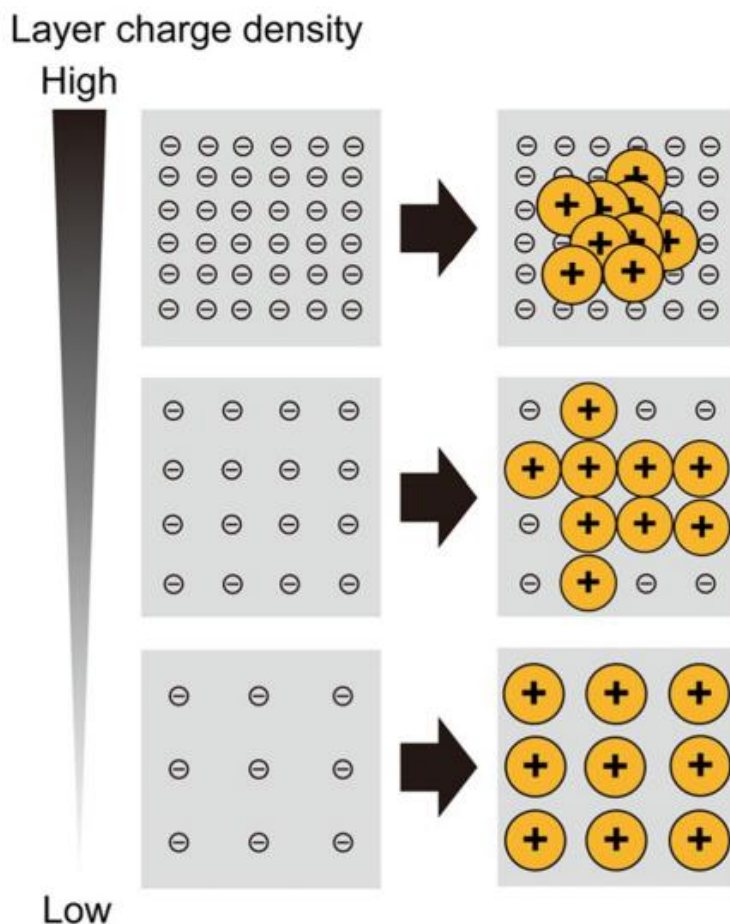


**Εικόνα 6** Σχηματική απεικόνιση του διαχωρισμού του εξιτονίου και της ηλεκτρονικής κατάστασης των συσσωματωμάτων της χρωστικής ανάλογα με την γωνία  $\theta$  των μορίων της χρωστικής ουσίας. Η μαύρη και η γκρι γραμμή αντιπροσωπεύουν την αποδεκτή και απαγορευμένη διάταξη αντίστοιχα. Στις  $0^\circ$  μοίρες αντιστοιχούν τα J-συσσωματώματα και αντίστοιχα τα H στις  $90^\circ$ . Στις  $54,7^\circ$  μοίρες, η ενέργεια διαχωρισμού είναι ίδια με αυτή στην κατάσταση του μονομερούς μορίου (Kawamata et al., 2018).

### **2.3.3 Επιρροή του Φορτίου Κρυσταλλικής Δομής (Φ.Κ.Δ.)**

Η συσσωμάτωση του κυανού του μεθυλενίου στην επιφάνεια των αργίλων εξαρτάται από την απόσταση των γειτονικών κατιόντων της προσροφημένης χρωστικής ουσίας και έτσι εξαρτάται από το πώς είναι κατανεμημένο το αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια των αργλικών ορυκτών στρωμάτων όπως φαίνεται και στην εικόνα 7. Εκτός από την επιρροή του ηλεκτρικού φορτίου, η αναλογία τετραεδρικού/οκταεδρικού φορτίου επίσης επηρεάζει σημαντικά την συσσωμάτωση του κυανού του μεθυλενίου στην επιφάνεια των αργλικών ορυκτών (Bujdak et al.,1998).

Η επιρροή του φορτίου κρυσταλλικής δομής στο φάσμα απορρόφησης και φθορισμού του κυανού του μεθυλενίου σε αραιά υδατικά αιωρήματα αργλικών ορυκτών έχει μελετηθεί συστηματικά σε μοντμοριλλονίτες με τεχνητά μειωμένο φορτίο. Σμεκτίτες με μεγάλο ΦΚΔ που προσροφούν μεγάλες ποσότητες κατιόντων κυανού του μεθυλενίου ευνοούν το σχηματισμό Η-συσσωματωμάτων. Όταν η πυκνότητα του φορτίου μειώνεται, η σχετική ποσότητα των Η-συσσωματωμάτων μειώνεται ενώ η αντίστοιχη των μονομερών αυξάνεται. Σε μικρά ΦΚΔ και μικρές συγκεντρώσεις χρωστικής ουσίας απαντούν μόνο μονομερή στην επιφάνεια του ορυκτού. Έτσι, σε σμεκτίτες με υψηλό ΦΚΔ ευνοείται ο σχηματισμός Η και J-συσσωματωμάτων και αντίστοιχα σε σμεκτίτες χαμηλού φορτίου ευνοείται η ύπαρξη μονομερών της χρωστικής. Αυτό σημαίνει ότι η φασματομετρία του κυανού του μεθυλενίου μπορεί να εφαρμοστεί στους σμεκτίτες και για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό του ΦΚΔ (Schoonheydt & Johnston,2011).



**Εικόνα 7** Σχηματική απεικόνιση στην διαφορά της προσρόφησης της κατιονικής χρωστικής ουσίας για διαφορετικές πυκνότητες του φορτίου της κρυσταλλικής δομής (Kawamata et al.,2018).

## 2.4 Ιδιότητες επιφανειακής φόρτισης

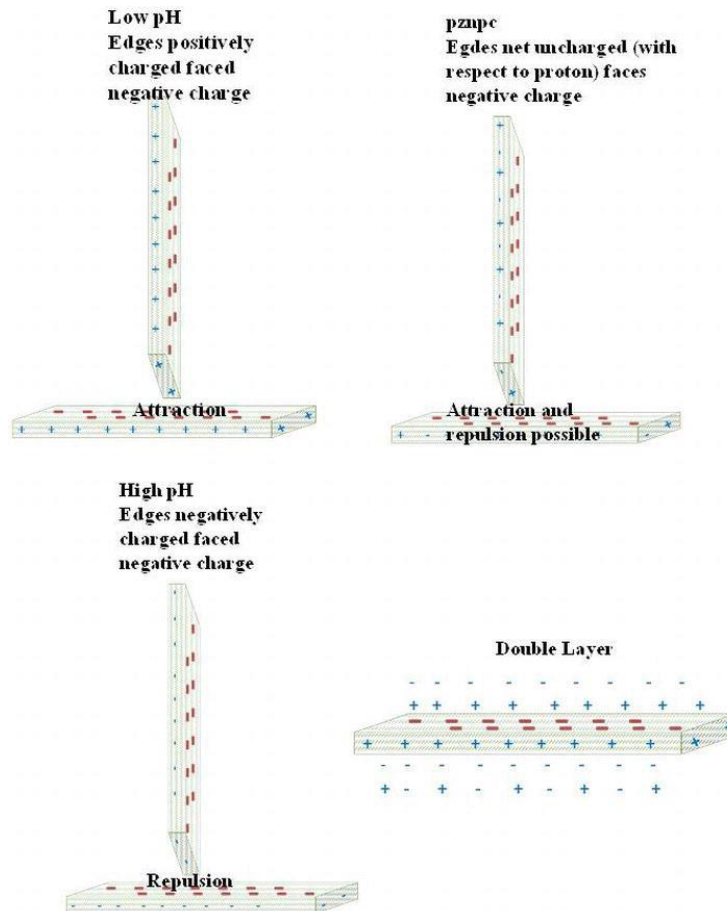
Οι ιδιότητες του επιφανειακού φορτίου των αργιλικών ορυκτών παίζουν σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό οργανικών συμπλόκων στην επιφάνεια, τη μετανάστευση ιόντων, και τη διόγκωση και τη συρρίκνωσή τους. Με βάση τις διαφορές στις επιφανειακές ιδιότητες, τα ορυκτά αργίλου κατηγοριοποιούνται σε δύο κατηγορίες όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο 2.1.1.:

- Αργιλικά ορυκτά με μόνιμο αρνητικό φορτίο (δομικό φορτίο). Προέρχεται από την υποκατάσταση στις τετραεδρικές και οκταεδρικές στιβάδες και



εξισορροπείται κυρίως από τα ενδιάμεσα ιόντα του ενδοστρωματικού χώρου (δεν εξαρτάται από το pH).

- Αργιλικά ορυκτά με μεταβλητό φορτίο, το οποίο προκύπτει λόγω πρωτονίωσης της ομάδας Si-OH και Al-OH που υπάρχει στις άκρες της επιφάνειας της αργίλου και εξαρτάται από το pH.



**Εικόνα 8** Επιφανειακό φορτίο σμεκτίτη σε διαφορετικά pH (Kumari et al.,2021).

## 2.5 Προσροφητικές ιδιότητες

Προσροφητική ικανότητα ενός στερεού υλικού είναι η ιδιότητα να συγκρατεί τα μόρια μια ρευστής φάσης (υγρή ή αέρια), όταν αυτή έρθει σε επαφή με την επιφάνεια του στερεού υλικού. Η επιφάνεια αυτή ονομάζεται προσροφητικό μέσο και αντίστοιχα η

ρευστή φάση ονομάζεται προσροφούμενο υλικό. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στις ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του ρευστού και της επιφάνειας του στερεού. Η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας είναι ανάλογη της ειδικής επιφάνειας του στερεού.

Τα αργιλικά ορυκτά όπως ο σμεκτίτης παρουσιάζουν προσροφητική συμπεριφορά μέσω τριών διαδικασιών:

- **Φυσική προσρόφηση**, οφείλεται στην επίδραση των δυνάμεων Van Der Waals, λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του ορυκτού και είναι μη ιοντική προσρόφηση .
- **Χημική προσρόφηση**, οφείλεται στην δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των μορίων του προσροφητικού υλικού και της προσροφούμενης χημικής ουσίας.
- **Προσρόφηση ιοντοεναλλαγής**, οφείλεται στις ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που επιδρούν μεταξύ της ρευστής φάσης και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού μέσου (Mana et al.,2017-Kumari & Chandra,2021).

Η ικανότητα προσρόφησης των αργιλικών ορυκτών οφείλεται στη μεγάλη ειδική επιφάνεια, τη χαμηλή διαπερατότητα, την υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και την υψηλή ικανότητα κατακράτησης. επίσης, η δομή και η χημική σύσταση επηρεάζουν την ικανότητα προσρόφησης. Υπάρχουν διαφορετικές ενεργές θέσεις στους σμεκτίτες μέσω των οποίων λαμβάνει χώρα η προσρόφηση:

- i) ανταλλάξιμα κατιόντα ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ).
- ii) υδροξύλια όξινου/βασικού χαρακτήρα ( $\text{SiOH}$ ,  $\text{SiO}(\text{H}^+)\text{Al}$ ,  $\text{Al-OH}$  και  $\text{OH}$  ή  $\text{Mg-OH}$ ).
- iii) ακόρεστα ιόντα  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  και/ή  $\text{Fe}^{3+}$
- iv) ανιόντα οξυγόνου  $\text{O}^-$ .

Τέτοιες ενεργές θέσεις υπάρχουν στην επιφάνεια και στα δομικά στοιχεία και έχουν ως αποτέλεσμα φυσική προσρόφηση. Επίσης λαμβάνει χώρα και η χημειορόφηση, λόγω ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ της επιφάνειας και των μορίων, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ τους(Kumari & Chandra,2021-Novikova,2016).

## 2.6 Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια ορίζεται ως η επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους ανά μονάδα μάζας (ή όγκου) ξηρού εδάφους. Οι μονάδες της ειδικής επιφάνειας είναι σε  $\text{m}^2/\text{g}$  ή  $\text{m}^2/\text{m}^3$ . Η επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος και το σχήμα των κρυστάλλων. Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, αυξάνεται η ειδική επιφάνεια που μπορεί να είναι τόσο εσωτερική όσο και εξωτερική. Αυτό ισχύει στην περίπτωση των ορυκτών που έχουν μεγάλη εσωτερική επιφάνεια όπως ο σμεκτίτης, ο βερμικουλίτης, ο σепιόλιθος και ο παλιγορσκήτης (Kumari & Chandra, 2021).

Η ειδική επιφάνεια είναι διαφορετική για διαφορετικούς τύπους αργιλικών ορυκτών. Τα διογκούμενα ορυκτά όπως ο μοντμοριλλονίτης και ο βερμικουλίτης έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια έως  $810 \text{ m}^2/\text{g}$  (συνδυασμός εσωτερικών και εξωτερικών επιφανειών), ενώ τα μη διογκούμενα ορυκτά όπως ο καολινίτης έχουν ειδική επιφάνεια  $10\text{-}70 \text{ m}^2/\text{g}$ . Η επιφάνεια του καολινίτη είναι εξωτερική. Η ειδική επιφάνεια μπορεί να αυξηθεί με την ενεργοποίηση με ανόργανα οξέα (Kumari & Chandra, 2021).

S. N.	Clay Mineral	Type	Specific surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
01	Kaolinite	1:1	5–20
02	Montmorillonite/Bentonite	2:1	700–800
03	Vermiculite	2:1	500–700
04	Mica	2:1	50–200
05	Chlorite	2:1:1	—
06	Sepiolite/palygorskite	2:1	150–900

**Πίνακας 1** Ειδική επιφάνεια αργιλικών ορυκτών (Kumari et al., 2021).

## 2.7 Πλαστικότητα

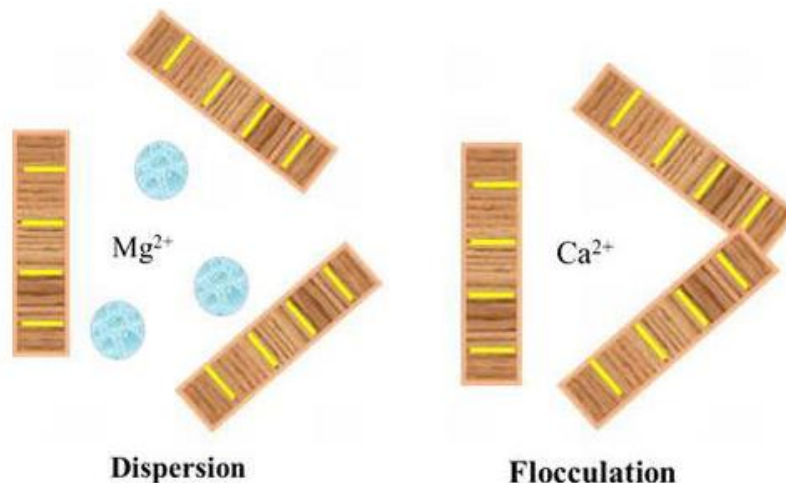
Η πλαστικότητα είναι μία σημαντική ιδιότητα των μπεντονιτών. Ορίζεται ως η ιδιότητα του υλικού που του επιτρέπει να παραμορφώνεται επανειλημμένα χωρίς ρήξη όταν ασκείται μια δύναμη επαρκής για να προκαλέσει παραμόρφωση και του επιτρέπει να διατηρεί το σχήμα του μετά την αφαίρεση της ασκούμενης δύναμης. Η πλαστικότητα των αργιλικών ορυκτών επηρεάζεται από τη σύστασή τους (τύποι αργιλικών ορυκτών,

αναλογία μη πλαστικών ορυκτών κ.λπ.), οργανικές ουσίες, ειδική επιφάνεια, κατάσταση διασποράς σωματιδίων, κατανομή μεγέθους σωματιδίων και χαρακτηριστικά νερού (ιξώδες και επιφανειακή τάση). Άλλοι παράγοντες είναι η πίεση που εφαρμόζεται, η θερμοκρασία του σώματος και η φύση του πρόσθετου που χρησιμοποιείται. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της πλαστικότητας σε ένα σύστημα νερού-αργίλου τόσο πιο δύσκολα παραμορφώνεται και προκαλούνται σε αυτό ρωγμές. Η πλαστικότητα συνδέεται με το σχήμα των αργιλικών ορυκτών, τα οποία έχουν δομή φυλλαρίων (Kumari & Chandra,2021).

Όταν προστίθεται νερό σε ξηρό μπεντονίτη, η συνοχή αυξάνεται και τείνει στο μέγιστο μετά την εκτόπιση του αέρα από τους πόρους μεταξύ των σωματιδίων του. Η ελάχιστη ποσότητα νερού που απαιτείται για την δημιουργία μιας ενιαίας πλαστικής μάζας είναι γνωστή ως όριο πλαστικότητας. Όταν η περιεκτικότητα σε νερό αυξάνεται, ο μπεντονίτης μετατρέπεται σε πάστα όπου η αντοχή στη ροή σταδιακά μειώνεται. Η περιεκτικότητα σε νερό που αντιστοιχεί σε αυτή την κατάσταση είναι γνωστή ως όριο υδαρότητας. Με την περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό, λαμβάνεται μπεντονίτης σε διάσπαρτη μορφή. Η διαφορά στην περιεκτικότητα σε νερό μεταξύ αυτών των δύο σημείων εκφράζεται ως δείκτης πλαστικότητας (Kumari & Chandra,2021) .

## **2.8 Διασπορά/κροκίδωση**

Τα αιωρήματα είναι συστήματα όπου τα στερεά σωματίδια διασπείρονται σε ένα υγρό διασποράς. Στην περίπτωση του μπεντονίτη, η διαβροχή των σωματιδίων οδηγεί στο διαχωρισμό τους με αποτέλεσμα την διασπορά τους. Η κροκίδωση (flocculation) είναι το φαινόμενο κατά το οποίο τα σωματίδια σμεκτίτη διασκορπίζονται στο αιώρημα, έρχονται σε επαφή και προσκολλώνται μεταξύ τους για να σχηματίσουν συσσωματώματα εικόνα 11 (Kumari & Chandra,2021).



Εικόνα 9 Διασπορά/κροκίδωση του μπεντονίτη (Kumari et al.,2021).

## Κεφάλαιο 3 Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα.

### 3.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)

#### 3.1.1 Γενικά για την περίθλαση

Η περίθλαση ακτίνων Χ είναι μια φυσική μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης φάσεων. Αυτό σημαίνει ότι βασίζεται σε φυσικές ιδιότητες για την αναγνώριση των ορυκτών φάσεων του δείγματος. Πιο συγκεκριμένα, εκμεταλλευόμαστε τις οπτικές ιδιότητες ενός ορυκτού ή πετρώματος για να λάβουμε πληροφορίες για τη δομή ενός κρυστάλλου ή για την ανάλυση ορυκτών φάσεων αντίστοιχα. Όταν μια σχεδόν μονοχρωματική δέσμη φωτός διέρχεται από ένα περιοδικά διατεταγμένο σύστημα περιθλάται.

#### 3.1.2.Μονοχρωματισμός ακτίνων Χ

Μονοχρωματική ονομάζεται η ακτινοβολία που αποτελείται από ηλεκτρομαγνητικά κύματα μιας μόνο συχνότητας, στο βαθμό που είναι εφικτό. Αυτό σημαίνει ότι για να γίνει μονοχρωματισμός των ακτίνων Χ πρέπει να φιλτραριστούν τα επιθυμητά μήκη κύματος που παράγονται από την άνοδο μιας λυχνίας ακτίνων Χ. Αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση διαφόρων μέσων όπως για παράδειγμα φίλτρων, κρυσταλλικών

μονοχρωματιστών, διατάξεων που στηρίζονται στην ολική ανάκλαση, ύψους παλμών ή και με τον συνδυασμό των παραπάνω.

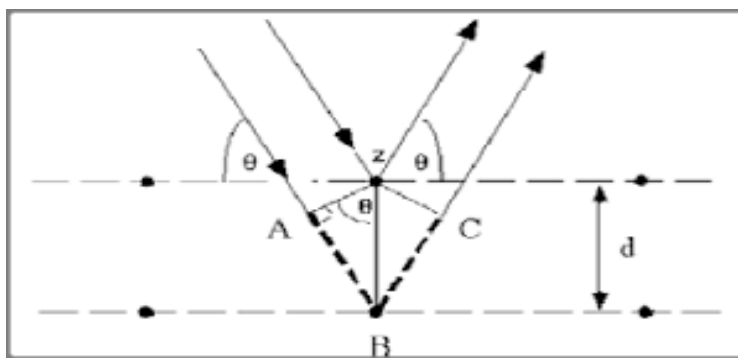
### **3.1.3 Μηχανισμός περίθλασης ακτίνων Χ**

Περίθλαση είναι η σκέδαση των ακτίνων -Χ που οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων. Οι ακτίνες-Χ έχοντας την ικανότητα να διεισδύσουν στην ύλη φτάνουν και στα εσωτερικά επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος. Συγκεκριμένα, οι ακτίνες-Χ κατά τη σύγκρουσή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυσταλλικών πλεγμάτων των ορυκτών, μεταφέρουν ενέργεια και τα ωθούν σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και σε εκπομπές πρωτογενούς ακτινοβολίας καθώς και σε εκπομπή δευτερογενούς ακτινοβολίας λόγω μεταπηδήσεων σε διαφορετικές ενεργειακές στάθμες. Έτσι τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων απορροφούν ενέργεια και μεταπηδούν σε υψηλότερες στοιβάδες. Όταν έρθει η ώρα να επιστρέψουν σε χαμηλότερη στοιβάδα, απελευθερώνουν την περίσσεια ενέργεια ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η θετική συμβολή (υπό προϋποθέσεις) της ακτινοβολίας που λαμβάνουμε από τα άτομα είναι το μέγεθος που εκμεταλλευόμαστε. Αξίζει να σημειωθεί ότι κάθε άτομο αλληλοεπιδρά διαφορετικά με τις ακτίνες-Χ ανάλογα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων του και των ενεργειακών σταθμών που βρίσκονται αυτά.

### **3.1.4. Η εξίσωση του BRAGG**

Όπως ήδη αναφέρθηκε και προηγουμένως οι ακτίνες-Χ διεισδύουν και πέρα της επιφάνειας του κρυστάλλου σε βαθύτερα πλεγματικά επίπεδα.

- Θεωρούμε ότι η ακτινοβολία προσπίπτει σε κάθε επίπεδο με γωνία  $\theta$  με τα επίπεδα ισαπέχουν μεταξύ τους μια απόσταση  $d$ .



**Εικόνα 10** σχηματική απεικόνιση της οπτικής διαδρομής των ακτίνων.

(από <http://skuld.bmsc.washington.edu/~merritt/bc530/bragg/>).

Για να ισχύει η θετική συμβολή των κυμάτων πρέπει η διαφορά της οπτικής διαδρομής τους να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο ( $n$ ) του μήκους κύματος ( $\lambda$ ). Όπως φαίνεται από την εικόνα  $AB+BC=2AB$ . Στο ορθογώνιο τρίγωνο  $ABz$  ισχύει  $AB=2B \cdot \eta\mu\theta$ , όμως  $2B=d$ . Έτσι η επιπλέον διαδρομή είναι  $2d\eta\mu\theta$ . Και για να ισχύει η συνθήκη της συμβολής,  $n\lambda=2d\eta\mu\theta$ , έτσι προκύπτει ο τύπος του Bragg. Το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ είναι γνωστό και εξαρτάται από το υλικό της καθόδου που εκπέμπει την ακτινοβολία. Η γωνία  $\theta$  και αυτή είναι γνωστή και μετράται απευθείας μετά την διεξαγωγή το πειράματος. Το μόνο μέγεθος που μένει να υπολογιστεί είναι η απόσταση των πλεγματικών επιπέδων  $d$ .

### 3.1.5 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (X-Ray Powder Diffraction)

Σε αυτή τη μέθοδο το δείγμα τοποθετείται κονιοποιημένο στο έγκοιλο ενός δειγματοφορέα σχηματίζοντας μια επίπεδη επιφάνεια όπως φαίνεται στην εικόνα 12.



**Εικόνα 11** Στην δεξιά εικόνα φαίνεται ο κενός δειγματοφορέας και στην αριστερή εικόνα φαίνεται πως έχουν τοποθετηθεί τα δείγματα πριν την μέτρηση.

Το αποτέλεσμα της διαδικασίας μέτρησης όπως φαίνεται και στην ποιοτική ανάλυση παρακάτω είναι ένα διάγραμμα με κατακόρυφο άξονα την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας που παρουσιάζεται σαν κορυφές και οριζόντιο άξονα την τιμή της γωνίας  $2\theta$  του γωνιομέτρου του μηχανήματος. Το σύνολο των κορυφών όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 1 είναι το αποτέλεσμα ανακλάσεων πολλών ορυκτών στις περισσότερες των περιπτώσεων. Καλούμαστε λοιπόν με την βοήθεια κάποιου λογισμικού (στην συγκεκριμένη περίπτωση το EVA Diffpac) να εκτιμήσουμε ποια ορυκτά υπάρχουν στο δείγμα κάθε φορά γνωρίζοντας το αντίστοιχο  $d$  του ορυκτού.

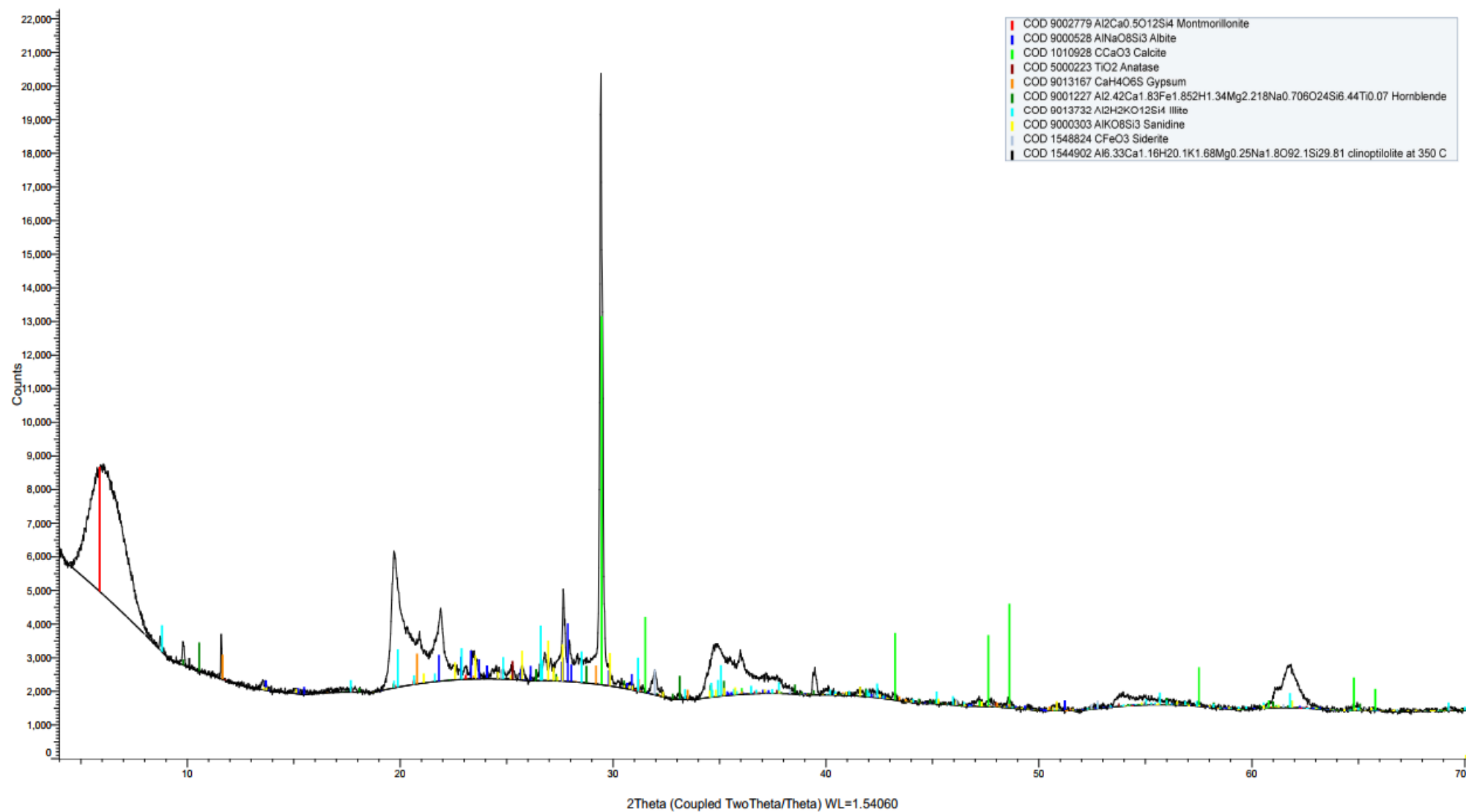
### 3.2 Ποιοτική ανάλυση

Το πρώτο στάδιο είναι να γίνει μια ποιοτική εκτίμηση των ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος με την χρήση του λογισμικού EVA Diffpac. Στο ακτινογράφημα κάθε δείγματος έγινε μια εκτίμηση των ορυκτών του βασιζόμενοι κατά κύριο λόγο σε δύο κριτήρια:

- Η καλή προσαρμογή των δύο κορυφών με τις τιμές του  $d$  που επιλέγαμε για κάθε ορυκτό
- Αν γνωρίζουμε εκ των προτέρων ότι στο δείγμα υπάρχουν κάποια ορυκτά.

Όλα τα δείγματα είναι μπεντονίτες, αυτό σημαίνει ότι σίγουρα υπάρχει κάποιο είδος σμεκτίτη σε όλα τα δείγματα. Για παράδειγμα στο δείγμα B.17010 η πρώτη ανάκλαση γνωρίζουμε ότι αντιστοιχεί στο σμεκτίτη παρόλο που δεν υπάρχει καλή ευθυγράμμιση μεταξύ της κορυφής και της γραμμής με το κόκκινο χρώμα. Επίσης, στο ίδιο δείγμα αναμένονται και κάποια άλλα ορυκτά όπως χαλαζίας, ο οποίος είναι σύνηθες ορυκτό στους μπεντονίτες. Από το διάγραμμα επιβεβαιώθηκε η ύπαρξή τους. Αυτή η διαδικασία ακολουθείται και για τα υπόλοιπα δείγματα. Στο παράρτημα 1 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα για όλα τα δείγματα.

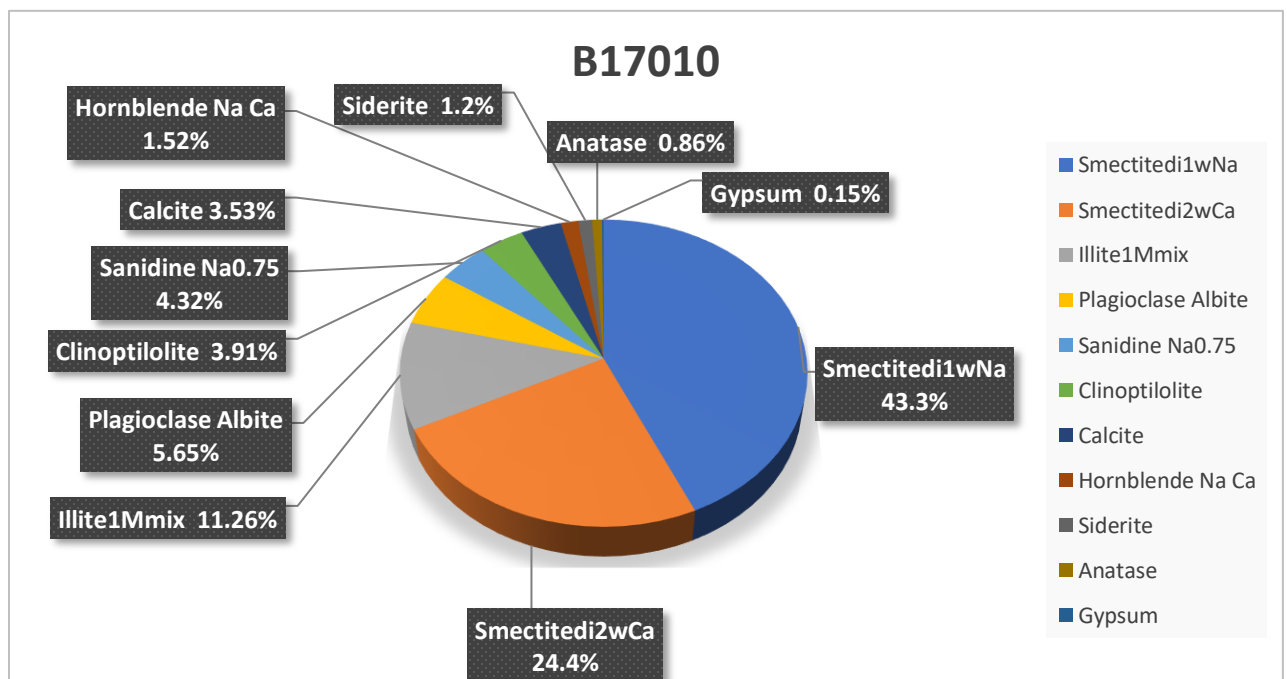




**Διάγραμμα 1** Απεικόνιση των αποτελεσμάτων της ποιοτικής ανάλυσης με το πρόγραμμα EVA Diffrac. Διάγραμμα χτύπων(ένταση)-Γωνία 2θ.

### 3.3 Ποσοτική ανάλυση

Με βάση τα αποτελέσματα από την ποιοτική ανάλυση έγινε η ποσοτική εκτίμηση με την χρήση του προγράμματος AutoQuan και υπολογίστηκαν οι ποσοστιαίες περιεκτικότητες των ορυκτών κάθε δείγματος. Στο τέλος της διαδικασίας έγινε επαλήθευση των αποτελεσμάτων της ποιοτικής ανάλυσης με βάση τις περιεκτικότητες που εκτιμήθηκαν από την ποσοτική ανάλυση και τυχόν αποκλίσεις διορθώθηκαν. Για παράδειγμα η ποσοτική ανάλυση του δείγματος B170/10 μας έδωσε τα εξής αποτελέσματα:



**Διάγραμμα 2** Αποτέλεσμα ποσοτικής ανάλυσης με την βοήθεια του λογισμικού AutoQuan. Στο διάγραμμα φαίνονται οι περιεκτικότητες του κάθε ορυκτού για το συγκεκριμένο δείγμα.

Το στοιχείο που είχε το περισσότερο ενδιαφέρον ήταν η εκτίμηση του ποσοστού του σμεκτίτη στα δείγματα, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω στον πίνακα 2

A/A	Δείγμα	Συνολικός σμεκτίτης (%)
1	S01L00	68,8
2	S04L00	50,8
3	S10L00	87,3
4	S11L00	71,7
5	B03086/1	83,4
6	B03086/4	86,6
7	B03086/7	64,5
8	B02323/3	64,2
9	B00268/2	48,7
10	B.17010	67,7
11	Moroccan 2	83,9
12	Turkish 2	57,4
13	DA9583-02	65,6
14	Miles1	63,8
15	Miles2	61,1

**Πίνακας 2** Περιεκτικότητες σμεκτίτη για κάθε δείγμα.

Τα αναλυτικά αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης παρατίθενται στο παράρτημα 2.

### **3.4 Μέθοδος προσρόφησης νερού κεραμικής πλάκας (Plate test).**

Σκοπός του πειράματος είναι να γίνει ο προσδιορισμός της ικανότητας των δειγμάτων να προσροφούν νερό σύμφωνα με την μέθοδο της κεραμικής πλάκας. Μελετήθηκαν 15 δείγματα μπεντονίτη διαφόρων προελεύσεων. Όλα τα δείγματα ήταν λειοτριβημένα ή λειοτριβήθηκαν στο χέρι σε γουδί από αχάτη. Σε 10 από τα 15 δείγματα έγινε ενεργοποίηση με ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) και στην συνέχεια μετρήθηκε ξανά η προσροφητική τους ικανότητα με την ίδια μέθοδο.

#### **3.4.1 Πειραματική διαδικασία**

Αρχικά πραγματοποιήθηκε έκπλυση της κεραμικής πλάκας με απιονισμένο νερό. Η πλάκα ήταν τοποθετημένη στο κέντρο μιας τετραγωνικής γυάλινης λεκάνης. Η λεκάνη γέμισε με απιονισμένο νερό μέχρι η στάθμη του νερού να απέχει 0,8 cm από την πάνω

οριζόντια επιφάνεια της πλάκας και αφέθηκε για 24 ώρες ώστε να κορεστεί η πλάκα με το νερό. Επιπλέον, η στάθμη του νερού ελεγχόταν πριν από κάθε σετ μετρήσεων.

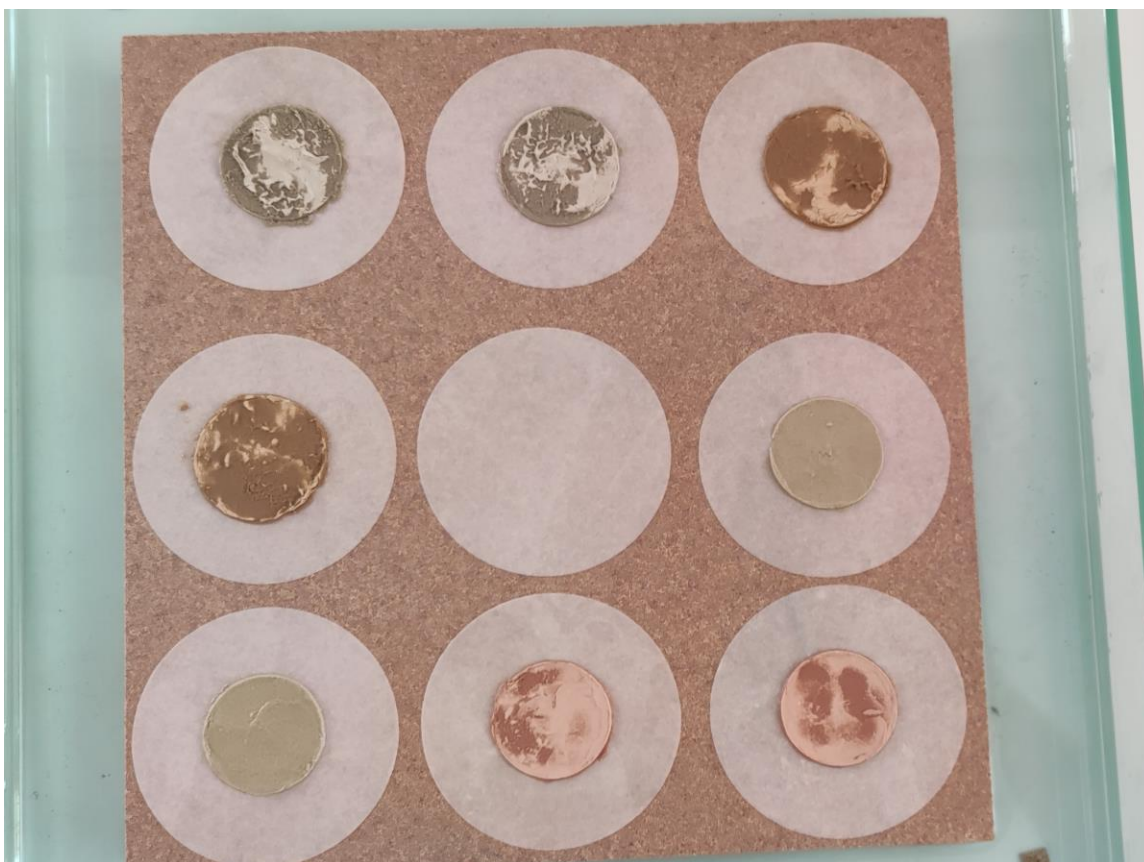
#### **3.4.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων**

Αρχικά μια ποσότητα 2,5-3 gr λειοτριβημένου δείγματος εισάγεται στον φούρνο ξήρανσης για 24 ώρες στους 110 °C. Αφού ξηρανθεί το δείγμα ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας ( $\pm 0,0001$  gr) το βάρος του κενού ηθμού και το μεικτό βάρος του ξηρού δείγματος με τον ηθμό (από την αφαίρεση του βάρους του ξηρού ηθμού από το μεικτό βάρος ξηρού δείγματος + ξηρού ηθμού προσδιορίζεται το βάρος του ξηρού δείγματος). Χρησιμοποιήθηκαν χάρτινοι κυκλικοί ηθμοί, διαμέτρου 9 cm τύπου Whatman, grade 50 hardened low ash grade. Σε κάθε δοκιμή χρησιμοποιήθηκαν 0,5 gr δείγματος (ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων). Το δείγμα είναι σημαντικό να ξηρανθεί πριν την ζύγιση (σε υγρασία 10%) γιατί λόγω της μεγάλης τάσης για προσρόφηση του και των μικρών ποσοτήτων που χρησιμοποιήθηκαν, η υγρασία στο δείγμα μπορεί να προκαλέσει σημαντικές μεταβολές στο βάρος του, ικανές να επηρεάσουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Μετά την ζύγιση τα δείγματα τοποθετούνται στο κέντρο του ηθμού με την βοήθεια πλαστικού δακτυλίου όπως φαίνεται στην εικόνα 12 .



**Εικόνα 12** Στην αριστερή εικόνα φαίνεται ο δακτύλιος που κατασκευάστηκε. Στην μεσαία εικόνα φαίνεται πως τοποθετείται το δείγμα στον ηθμό με την βοήθεια του δακτυλίου και δεξιά πως είναι η τελική μορφή του δείγματος.

Ο δακτύλιος στην συνέχεια αφαιρείται προσεκτικά και καθαρίζεται για να μην υπάρχουν τυχόν υπολείμματα από το δείγμα. Έπειτα μεταφέρεται προσεκτικά στην πλάκα χωρίς να διασκορπιστεί το δείγμα. Ο κάθε ηθμός πρέπει να έχει πλήρη επαφή με την επιφάνεια της πλάκας και τυχόν φυσαλίδες αέρα πρέπει να απομακρύνονται. Η πλάκα χωράει 9 ηθμούς σε κάθε μέτρηση, αυτό σημαίνει ότι ταυτόχρονα μετρούνται 4 δείγματα (2 ηθμοί για κάθε δείγμα) και ένας κενός ηθμός αναφοράς (τυφλό). Τα δείγματα μετά την ζύγιση τους τοποθετούνται ταυτόχρονα στην πλάκα όπως στην εικόνα 13 .



**Εικόνα 13** Τοποθέτηση των δειγμάτων στην κεραμική πλάκα. Δύο ηθμοί για κάθε δείγμα και ένας τυφλός ηθμός στο κέντρο.

Μετά την τοποθέτηση των ηθμών η πλάκα σκεπάζεται με το καπάκι της γυάλινης λεκάνης και τα δείγματα αφήνονται να διαβραχούν για 4 ώρες ακριβώς. Με το πέρας 4 ωρών τα δείγματα αφαιρούνται, με την βοήθεια μεταλλικής σπάτουλας, και μετράται το βάρος του διαβρεγμένου δείγματος-ηθμού. Η ζύγιση πρέπει να γίνει το συντομότερο διότι όπως προαναφέρθηκε και προηγουμένως λόγω μικρών ποσοτήτων του δείγματος ο ρυθμός εξάτμισης του νερού μπορεί να φέρει σημαντικές μεταβολές στο βάρος του δείγματος. Η επιφάνεια της κεραμικής πλάκας ξεπλένεται με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση τυχόν σωματιδίων.

#### **3.4.1.2 Ενεργοποίηση δειγμάτων με ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )**

Είναι γνωστό ότι οι νατριούχοι μοντμοριλλονίτες έχουν μεγαλύτερη ικανότητα ενυδάτωσης από τους ασβεστούχους. Στην ενεργοποίηση ενός ασβεστούχου

μοντμοριλλονίτη γίνεται αντικατάσταση των ανταλλάξιμων ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου από κατιόντα νατρίου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, μεγαλύτερη ικανότητα διόγκωσης και καλύτερη διασπορά στο νερό από την ασβεστούχα μορφή του μοντμοριλλονίτη.

Η διαδικασία της ενεργοποίησης συμπεριλαμβάνει αρχικά την ξήρανση του δείγματος στους 110 °C για περίπου 24 ώρες. Στην συνέχεια προστίθενται 1-4 wt. % ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), σταδιακά διαβρέχεται το δείγμα με 10 ml απιονισμένο νερό, σχηματίζοντας μία πάστα, και αναμιγνύεται ταυτόχρονα μέχρι να ομογενοποιηθεί, να διαβραχεί πλήρως και να διασκορπιστεί το ανθρακικό νάτριο στη μάζα του δείγματος. Στη συνέχεια το δείγμα αφήνεται μια μέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας περίπου 24 ωρών ξηραίνεται ξανά στους 110 °C για 24 ώρες. Αφού αφαιρεθεί από την ξηραντήρα λειοτριβείται δια χειρός σε γουδί από αχάτη και ξηραίνεται. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται για όλα τα δείγματα και στην συνέχεια προσδιορίζεται η τιμή κεραμικής πλάκας του καθενός.

Η επιλογή των δειγμάτων και το ποσοστό κατά βάρος της ενεργοποίησης έγινε εμπειρικά και βασίστηκε κατά κύριο λόγο στην περιεκτικότητα του ασβεστούχου και νατριούχου μοντμοριλλονίτη όπως αυτά προέκυψαν από την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση XRD. Επίσης η επιλογή βασίστηκε και στην τιμή κεραμικής πλάκας του αρχικού δείγματος καθώς επίσης και στην συμπεριφορά διόγκωσης του κατά την διεξαγωγή της δοκιμής.

#### **3.4.1.3 Επεξεργασία μετρήσεων-υπολογισμοί.**

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως έχουν μετρηθεί : το βάρος του ξηρού μπεντονίτη, το βάρος του ηθμού, το ολικό βάρος (μπεντονίτης + ηθμός) του διαβρεγμένου δείγματος και το βάρος του τυφλού πριν και μετά την διαβροχή του. Σκοπός της διαδικασίας είναι να υπολογιστεί η ποσοστιαία τιμή πλάκας, δηλαδή η μεταβολή του βάρους τους δείγματος λόγω του νερού που προσροφήθηκε σε σχέση με το αρχικό του βάρος. Αυτό το ποσοστό προσρόφησης υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$\text{Τιμή Πλάκας \%} = \frac{\text{Βολικό} - \text{Βηθμού} - \text{Βξηρό}}{\text{Βξηρό}} * 100$$

Όπου:

**Βολικό**= το βάρος του διαβρεγμένου ηθμού με το διαβρεγμένο μπεντονίτη σε γραμμάρια.

**Βηθμού**= το βάρος του διαβρεγμένου τυφλού ηθμού σε γραμμάρια.

**Βξηρό**= το βάρος του ξηρού μπεντονίτη σε γραμμάρια.

#### 3.4.1.2 Πίνακες αποτελεσμάτων

Το τελικό δείγμα μετά την ενεργοποίηση υπολογίστηκε να είναι  $3 \text{ gr} \pm 0,0001 \text{ gr}$ , έτσι ανάλογα με το ποσοστό κατά βάρος του ανθρακικού νατρίου υπολογίστηκαν τα βάρη του δείγματος και του  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Για παράδειγμα για προσθήκη 1% wt  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ζυγίστηκαν  $0,03\text{gr} \pm 0,0001\text{gr}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και  $2,97\text{gr} \pm 0,0001\text{gr}$  μπεντονίτη. Τα δείγματα που ενεργοποιήθηκαν και τα αντίστοιχα ποσοστά ενεργοποίησης κατά βάρος παρουσιάζονται καθώς και το βάρος του δείγματος και του ανθρακικού νατρίου φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Δείγμα	Ποσοστό (%wt)	Βάρος δείγματος(gr)	Βάρος $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (gr)
S04L00	1%	2,9711	0,0335
B03086/1	1%	2,9759	0,0338
B03086/4	1%	2,9742	0,0329
B03086/7	1,5%	2,9553	0,0459
B.17010	3%	2,9116	0,0926
Turkish 2	1,5%	2,9554	0,0458
DA9583-02	2%	2,9436	0,0618
Miles 2	1%	2,9750	0,0349
Morrocian 2	1%	2,9736	0,0336
B02323/3	4%	2,8874	0,1238

Πίνακας 3 Ποσότητες  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ανάλογα με το ποσοστό ενεργοποίησης κάθε δείγματος.



Συνολικά η πειραματική διαδικασία της μεθόδου της κεραμικής πλάκας διεξάχθηκε 7 φορές για να ολοκληρωθεί οι μέτρηση των 15 δειγμάτων και των δειγμάτων που κρίθηκε ότι η ενεργοποίηση τους είχε κάποιο ενδιαφέρον. Κάθε μέτρηση όπως προαναφέρθηκε είχε έναν κενό ηθμό και για 4 δείγματα από δυο μετρήσεις. Ο μέσος όρος της τιμής plate (%) έδωσε την τελική τιμή plate (%) όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα 4.

A/A	Δείγμα	Τιμή plate (%)	Wt.% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> κατά την ενεργοποίηση	Τιμή plate μετά την ενεργοποίηση (%)
1	S01L00	571	-	-
2	S04L00	424	1	535
3	S10L00	723	-	-
4	S11L00	669	-	-
5	B03086/1	683	1	805
6	B03086/4	794	1	867
7	B03086/7	495	1,5	547
8	B02323/3	174	4	467
9	B00268/2	730	-	-
10	B.17010	540	3	699
11	Moroccan 2	467	1	661
12	Turkish 2	453	1,5	517
13	DA9583-02	340	2	299
14	Miles1	670	-	-
15	Miles2	372	1	489

**Πίνακας 4** Τιμές της μεθόδου της κεραμικής πλάκας πριν και μετά την ενεργοποίηση του δείγματος.

Στο παράρτημα 3 παρατίθενται οι αναλυτικοί πίνακες με τις μετρήσεις για κάθε δείγμα.

### 3.5 Μέθοδος Κυανού του Μεθυλενίου.

#### 3.5.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2 η μέτρηση της προσροφούμενης ποσότητας του κυανού του μεθυλενίου από μπεντονίτες είναι μια συνηθισμένη μέθοδος για την εκτίμηση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων. Σε αυτή την μελέτη μετρήθηκε η προσροφούμενη ποσότητα (η οποία είναι ανάλογη της CEC) με σκοπό να γίνει συσχέτιση

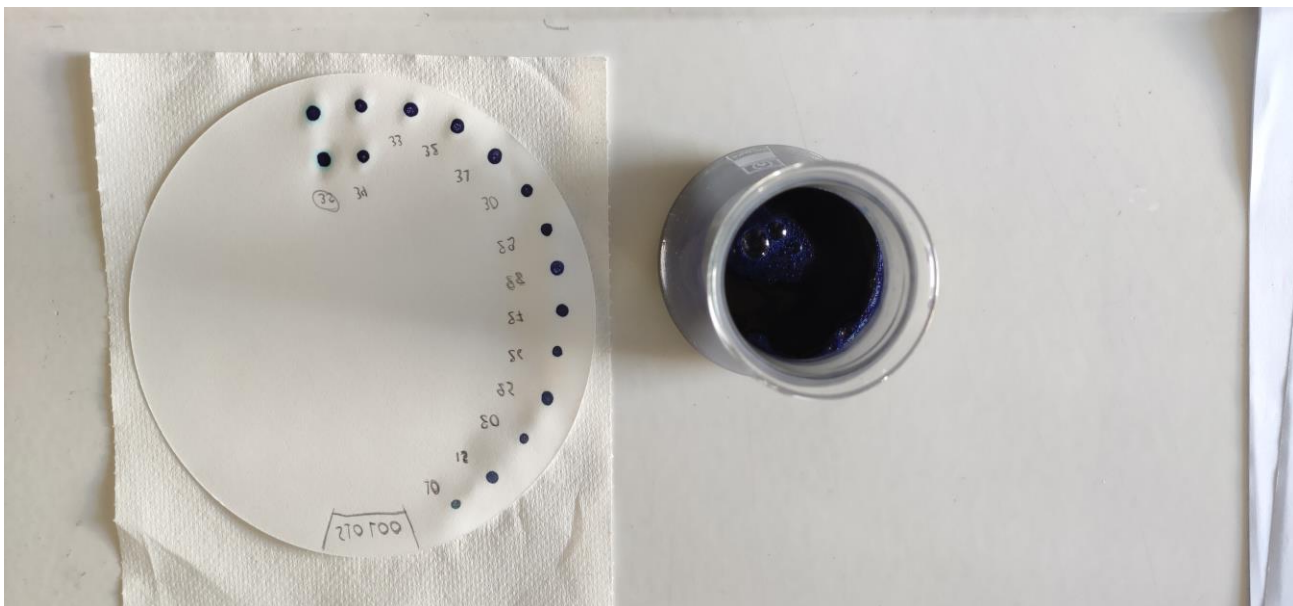
με άλλες ιδιότητες των δειγμάτων όπως το ποσοστό απορρόφησης του νερού από το τεστ της κεραμικής πλάκας και το ποσοστό περιεκτικότητας σε σμεκτίτη. Σε αυτή την πειραματική διαδικασία μετρήθηκαν επίσης 4 ακόμα δείγματα, για τα οποία έγινε μέτρηση πριν και μετά την θέρμανση τους στους 550°C για 2 ώρες.

### **3.5.2 Πειραματική διαδικασία**

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) συγκέντρωσης 5M. Για την παρασκευή του διαλύματος αρχικά ζυγίστηκε μια ποσότητα 5,0030 gr κυανού του μεθυλενίου ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ ). Αυτή η ποσότητα προστέθηκε σε 600 mL θερμού απιονισμένου νερού. Με την χρήση του μαγνητικού αναδευτήρα έγινε ανάδευση του διαλύματος για 40 περίπου λεπτά μέχρι να διαλυθούν τυχόν στερεά υπολείμματα του στερεού κυανού του μεθυλενίου. Το διάλυμα αφέθηκε μια μέρα για να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Την επομένη ελέγχθηκε αν έχουν κατακαθίσει τυχόν στερεά υπολείμματα και συμπληρώθηκαν 400mL απιονισμένου νερού έτσι ώστε ο όγκος του διαλύματος να είναι 1000mL. Το δείγμα φυλασσόταν σε σκιερό μέρος μακριά από φώτα και υψηλές θερμοκρασίες.

Παράλληλα είχε γίνει ξήρανση όλων των δειγμάτων στους 110°C για 24 ώρες. Στην συνέχεια ζυγίστηκαν  $0,5000\text{gr} \pm 0,0001\text{gr}$  κάθε φορά από το δείγμα προς μελέτη. Το κάθε δείγμα προστέθηκε σε κωνική φιάλη μαζί με 50mL απιονισμένο νερό και αναδεύτηκε για 3 λεπτά με μαγνητικό αναδευτήρα. Στη συνέχεια και υπό συνεχή ανάδευση θερμάνθηκε στους 90°C και ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν προστέθηκαν 2mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5M και το αιώρημα αναδεύτηκε για 30 δευτερόλεπτα. Στην συνέχεια με την χρήση γυάλινης προχοϊδας (50 mL) με στρόφιγγα προστέθηκε σταδιακά το διάλυμα κυανού του μεθυλενίου, αρχικά ανά 2mL και κοντά στο σημείο κορεσμού ανά 1mL. Μετά από κάθε προσθήκη το αιώρημα αναδευόταν με το χέρι για 1 λεπτό και με την βοήθεια γυάλινης ράβδου μεταφερόταν μια σταγόνα από το αιώρημα σε διηθητικό χαρτί τύπου Whatman No 1 125mm. Στο αρχικό σημείο κορεσμού εμφανιζόταν μια κυανή άλως γύρω από την σταγόνα πάνω στο διηθητικό χαρτί. Σε αυτό το σημείο το αιώρημα αναδευόταν για ένα ακόμα λεπτό χωρίς περαιτέρω προσθήκη κυανού του μεθυλενίου, και ακολουθούσε

προσθήκη μια σταγόνας στο διηθητικό χαρτί. Τυχόν επανεμφάνιση της κυανής άλως σημαίνει ότι έχει επιτευχθεί κορεσμός, διαφορετικά επαναλαμβάνεται η διαδικασία με περαιτέρω προσθήκη 1mL κυανού του μεθυλενίου μέχρι να εμφανιστεί η κυανή άλως όπως φαίνεται στην εικόνα 14. Η διαδικασία αυτή ακολουθήθηκε για όλα τα δείγματα.



**Εικόνα 14** Ο ηθμός με την μέτρηση του κυανού του μεθυλενίου. Παρατηρείται η κυανή άλως στα 35mL για το δείγμα S10L00.

Στο παρακάτω πίνακα 5 παρουσιάζονται ο όγκος του προσροφημένου διαλύματος του κυανού του μεθυλενίου καθώς και το βάρος του κάθε δείγματος:

A/A	Δείγμα	Βάρος δείγματος (gr)	Όγκος προσροφημένου MB (mL)
1	S01L00	0,5037	30
2	S04L00	0,5039	22
3	S10L00	0,5023	35
4	S11L00	0,5026	31
5	B03086/1	0,5020	28
6	B03086/4	0,5016	32
7	B03086/7	0,5024	23
8	B02323/3	0,5033	20
9	B00268/2	0,5048	21
10	B.17010	0,5016	23
11	Moroccan 2	0,5030	25
12	Turkish 2	0,5012	22
13	Da9583-02	0,5013	20
14	Miles1	0,5048	22
15	Miles2	0,5023	18
16	FB 75/16	0,5010	25
17	FB 75/16 (500°C)	0,5005	4
18	FB 68/17	0,5018	26
19	FB 68/17 (500°C)	0,5029	4
20	FB 75/14	0,5020	29
21	FB 75/14 (500°C)	0,5001	1
22	FB 85/25	0,5025	32
23	FB 85/25(500°C)	0,5002	3

**Πίνακας 5** Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου.

## Κεφάλαιο 4 Συμπεράσματα και σχολιασμοί.

### 4.1 Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων της μεθόδου plate test.

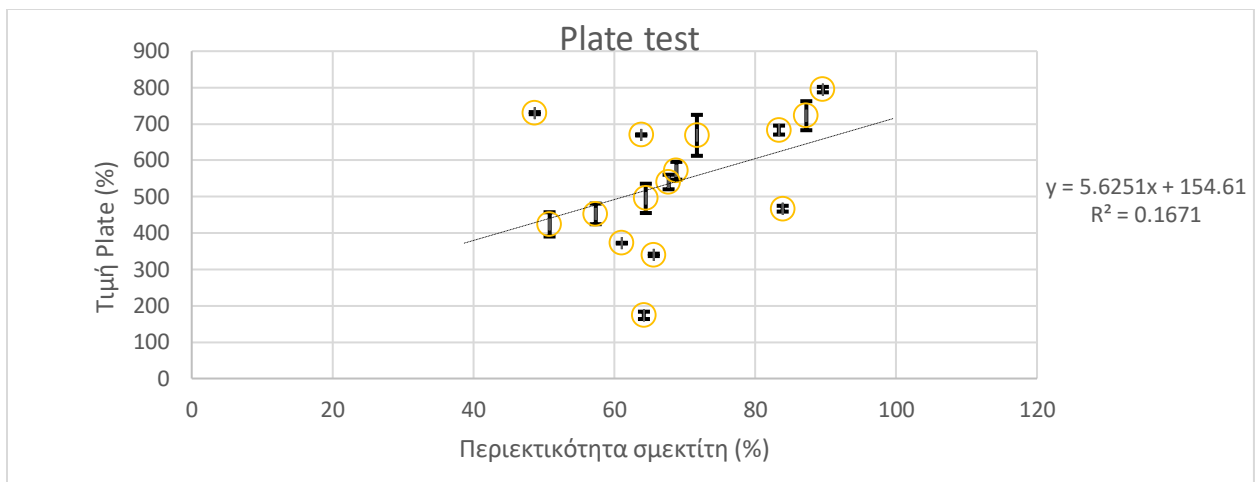
#### 4.1.1 Αποτελέσματα plate test πριν την ενεργοποίηση.

Όπως προαναφέρθηκε ένας από τους στόχους του πειράματος είναι η συσχέτιση του είδους και του ποσοστού του σμεκτίτη με τις διάφορες ιδιότητες του.

Στην αρχική δοκιμή στο τεστ πλάκας οι περιεκτικότητες του σμεκτίτη και οι αντίστοιχες τιμές κεραμικής πλάκας παρουσιάζονται παρακάτω πίνακα 6:

A/A	Δείγμα	Σμεκτίτης (%)	plate test (%)
1	B03086/4	89,6	794
2	B00268/2	48,7	730
3	S10L00	87,25	723
4	B03086/1	83,38	683
5	Miles1	63,82	670
6	S11L00	71,72	669
7	S01L00	68,8	571
8	B.17010	67,7	540
9	B03086/7	64,47	495
10	Moroccan 2	83,9	467
11	Turkish 2	57,35	453
12	S04L00	50,8	424
13	Miles2	61,06	372
14	DA9583-02	65,6	340
15	B02323/3	64,2	174

Πίνακας 6 Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεθόδου της κεραμικής πλάκας.



**Διάγραμμα 3** Τιμή plate-ποσοστιαία περιεκτικότητα σμεκτίτη για τα αρχικά δείγματα πριν την ενεργοποίηση.

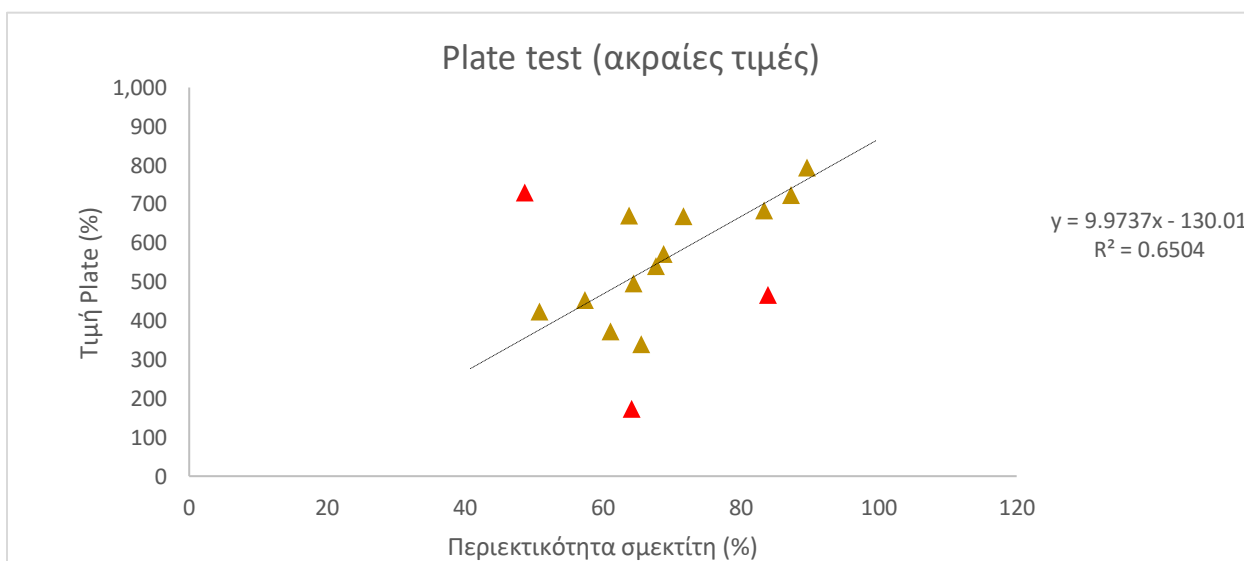
Όπως παρατηρείται και από το διάγραμμα υπάρχει μια τάση να αυξάνεται η τιμή κεραμικής πλάκας με την αύξηση της περιεκτικότητας του περιεχόμενου σμεκτίτη σε κάθε δείγμα. Αυτή η συσχέτιση ήταν αναμενόμενη επειδή ο σμεκτίτης αυξάνει την ικανότητα του δείγματος να προσροφά νερό. Έτσι δείγματα με μεγάλες περιεκτικότητες σε σμεκτίτη αναμένεται να έχουν και υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης του νερού.

Κάθε τιμή plate είναι ο μέσος όρος των μετρήσεων για κάθε δείγμα. Κάποια δείγματα εμφανίζουν μεγάλο εύρος στις αρχικές τιμές plate (έως και  $\pm 56,3$ ), όπως φαίνεται και στο διάγραμμα από τις μπάρες σφάλματος. Στα περισσότερα δείγματα όμως το εύρος των αρχικών τιμών ήταν μικρό ( $\leq \pm 10$ ).

Επίσης στο διάγραμμα παρατηρούνται δυο τιμές οι οποίες αποκλίνουν από τις υπόλοιπες. Το δείγμα **B00268/2** έχει το μικρότερο ποσοστό περιεκτικότητας σε σμεκτίτη (**48,7%**) και μια από τις μεγαλύτερες τιμές plate (**730%**) σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Το δείγμα **B02323/3** με περιεκτικότητα σε σμεκτίτη **64,2%** εμφανίζει την χαμηλότερη τιμή plate (**174%**). Η υψηλότερη τιμή που σημειώθηκε για τις αρχικές μετρήσεις (πριν την ενεργοποίηση) ήταν για το δείγμα **B03086/4** με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε σμεκτίτη **89,6%** και τιμή plate **794%**. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το δείγμα προσρόφησε 8 φορές το βάρος του σε νερό. Για παράδειγμα οι μετρήσεις που λήφθηκαν για το συγκεκριμένο δείγμα ήταν:

Βάρος ξηρού δείγματος (gr)	Ολικό βάρος δείγματος (gr) (δείγμα + νερό)	Βάρος προσροφημένου νερού (gr)
0,5029	4,5350	4,0321
0,5034	4,4644	3,9610

**Πίνακας 7** παράδειγμα προσροφημένου νερού μετά την μέθοδο της κεραμικής πλάκας για το δείγμα B03086/4.



**Διάγραμμα 4** Τιμή plate-ποσοστιαία περιεκτικότητα σμεκτίτη για τα αρχικά δείγματα πριν την ενεργοποίηση. Απεικόνιση των αντιπροσωπευτικών τιμών.

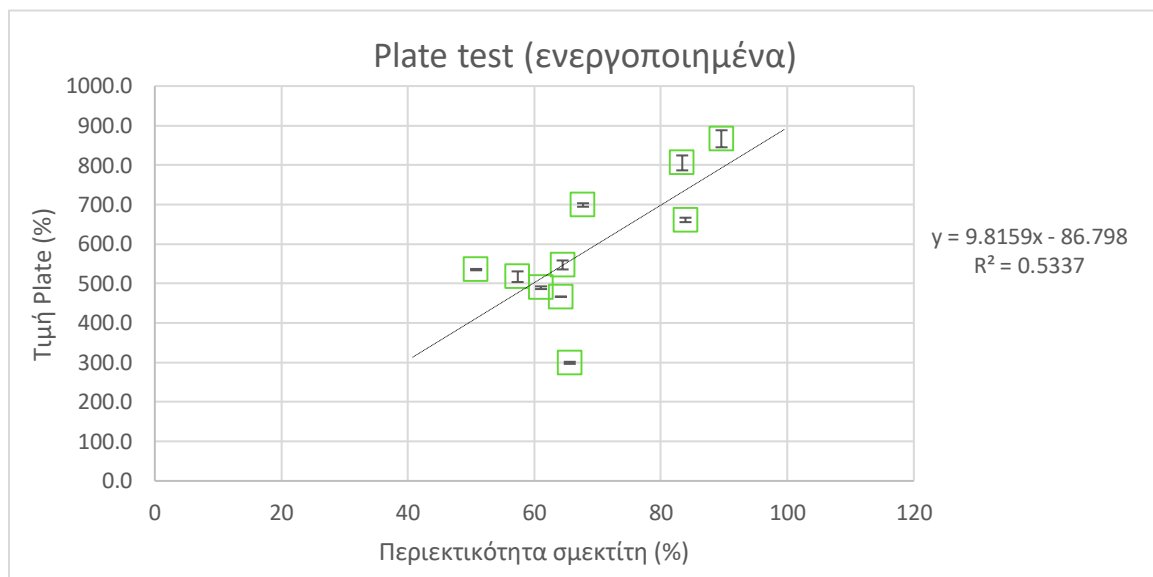
Εάν αφαιρέσουμε κάποιες ακραίες τιμές από το διάγραμμα οι οποίες δεν θεωρούνται αντιπροσωπευτικές, η τιμή του  $R^2$  αυξάνεται σημαντικά. Αν είναι αρκετά μεγάλο το πλήθος των μετρήσεων θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο μελέτης τι κατανομή ακολουθούν τα δείγματα (γραμμική ή εκθετική) και να βρεθεί ο τύπος που συνδέει με την καλύτερη προσέγγιση την τιμή κεραμικής πλάκας των δειγμάτων με την περιεκτικότητά τους σε σμεκτίτη.

#### 4.1.2 Αποτελέσματα plate test μετά την ενεργοποίηση.

Σε δεύτερη φάση της πειραματικής διαδικασίας μετρήθηκε η ικανότητα προσρόφησης του νερού από 10 ενεργοποιημένα δείγματα και προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα όπως φαίνονται στο πίνακα 8:

A/A	ΔΕΙΓΜΑ	ΣΜΕΚΤΙΤΗΣ(%)	PLATE TEST ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ(%)
1	B03086/4	89,6	867
2	B03086/1	83,4	805
3	B.17010	67,7	699
4	Moroccan 2	83,9	661
5	B03086/7	64,5	547
6	S04L00	50,8	535
7	Turkish 2	57,4	517
8	Miles2	61,1	489
9	B02323/3	64,2	467
10	DA9583-02	65,6	299

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



**Διάγραμμα 5** Τιμή plate-ποσοστιαία περιεκτικότητα σμεκτίτη για τα αρχικά δείγματα μετά την ενεργοποίηση.



Όπως παρατηρήθηκε και στα μη ενεργοποιημένα δείγματα στο διάγραμμα φαίνεται μια θετική συσχέτιση του ποσοστού του σμεκτίτη με την ικανότητα προσρόφησης του νερού, δηλαδή δείγματα με μεγάλες περιεκτικότητες σε σμεκτίτη παρουσιάζουν και υψηλότερες τιμές plate.

Σε αυτή την περίπτωση το εύρος των αρχικών τιμών του κάθε δείγματος ήταν σημαντικά χαμηλότερο.

Στο διάγραμμα όλες οι τιμές φαίνεται να ακολουθούν μια καλή κατανομή, μόνο η τιμή του δείγματος DA9583-02 φαίνεται να αποκλίνει λίγο από τις υπόλοιπες. Το δείγμα **DA9583-02** έχει επίσης και την χαμηλότερη τιμή **plate (299%)** με ποσοστό **ολικού σμεκτίτη 65,6%** και **ποσοστό ενεργοποίησης 2%**. Η υψηλότερη τιμή στα ενεργοποιημένα δείγματα παρατηρείται στο δείγμα **B03086/4** με τιμή **plate (867%)**, ποσοστό **σμεκτίτη 89,6%** και **ποσοστό ενεργοποίησης 1%**. Το συγκεκριμένο δείγμα προσρόφησε 8,5 φορές βάρος του σε νερό. Για παράδειγμα αυτές είναι οι μετρήσεις που λήφθηκαν για το παραπάνω δείγμα :

Βάρος ξηρού δείγματος (gr)	Ολικό βάρος δείγματος (gr) (δείγμα + νερό)	Βάρος προσροφημένου νερού (gr)
0,5051	4,7728	4,2677
0,5031	4,9710	4,4679

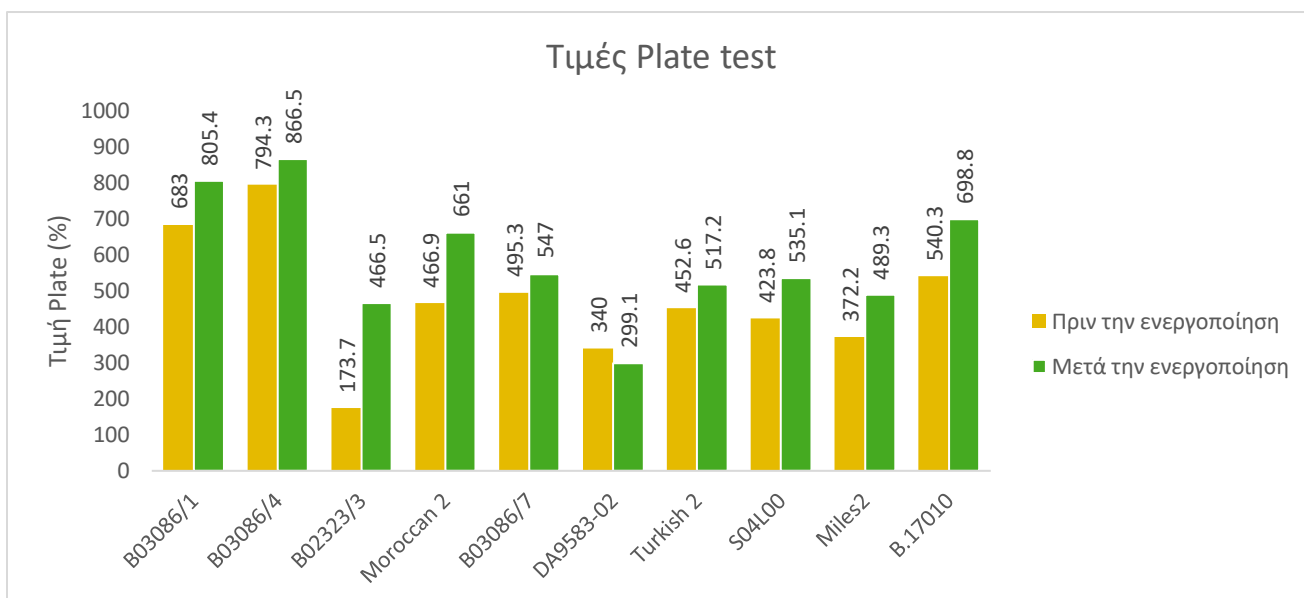
**Πίνακας 9** Παράδειγμα προσροφημένου νερού μετά την μέθοδο της κεραμικής πλάκας για το δείγμα B03086/4.

#### **4.1.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων πριν και μετά την διαδικασία της ενεργοποίησης.**

Όπως ήταν αναμενόμενο μετά την ενεργοποίηση υπήρχε μια αξιοσημείωτη αλλαγή στις τιμές κεραμικής πλάκας. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των δυο σετ μετρήσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 10:

Δείγμα	Πριν την ενεργοποίηση (%)	Μετά την ενεργοποίηση (%)	Διαφορά	Ποσοστιαία μεταβολή (%)
Morocan 2 <u>1%</u>	466,9	661	194,1	42
Miles 2 <u>1%</u>	372,2	489,3	117,1	32
B.03086/4 <u>1%</u>	794,3	866,5	72,2	9
S04L00 <u>1%</u>	423,8	535,1	111,3	26
B.03086/1 <u>1%</u>	683	805,4	122,4	18
B.03086/7 <u>1.5%</u>	495,3	547	51,7	10
Turkish 2 <u>1.5%</u>	452,3	517,2	64,6	14
DA9583-02 <u>2%</u>	340	299,1	-40,9	-12
B.17010 <u>3%</u>	540,3	698,8	158,5	29
B.02323/3 <u>4%</u>	173,7	466,5	292,9	169

**Πίνακας 10** Σύγκριση αποτελεσμάτων των ενεργοποιημένων και μη δειγμάτων και η μεταβολή της τιμής τους με την μέθοδο της κεραμικής πλάκας.

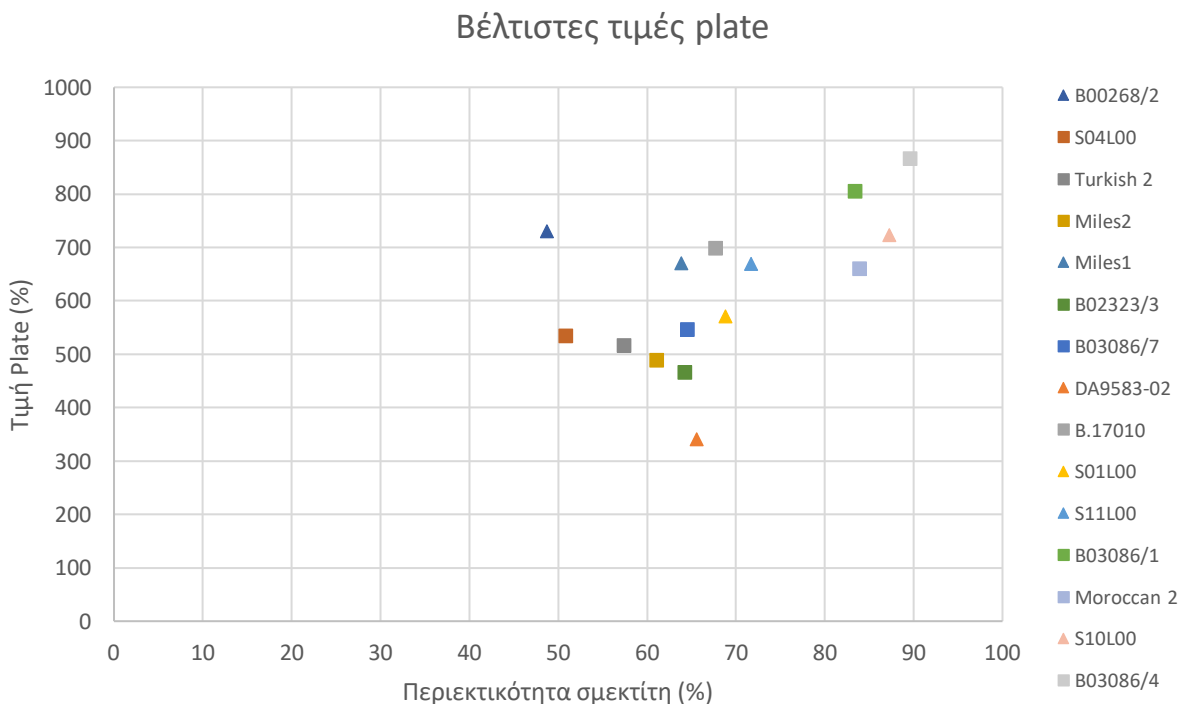


**Διάγραμμα 6** Σύγκριση των αποτελεσμάτων της κεραμικής πλάκας για κάθε δείγμα πριν και μετά την ενεργοποίηση.

Από τα 10 ενεργοποιημένα δείγματα που μελετήθηκαν στα 9 αυξήθηκε η τιμή κεραμικής πλάκας μετά την ενεργοποίηση. Τα 8 από αυτά τα δείγματα είχαν μια ποσοστιαία αύξηση της τιμής plate στα όρια του 9-41%. Δύο δείγματα αποκλίνουν από αυτό το εύρος τιμών. Το δείγμα B02323/3 το οποίο είχε μεταβολή 169% και το DA9583-02 το οποίο είχε αρνητική μεταβολή με τιμή -12%.

Όλα τα δείγματα της έρευνας φαίνεται να έχουν υποστεί επιτυχή ενεργοποίηση, όπως φαίνεται από την ποσοστιαία μεταβολή της τιμής κεραμικής πλάκας μετά την ενεργοποίηση. Η ποσοστιαία μεταβολή όμως ήταν σχετικά μικρή, πολύ πιθανόν τα δείγματα αυτά πριν φτάσουν στο εργαστήριο να είχαν υποστεί βιομηχανική ενεργοποίηση. Έτσι και η μεγάλη απόκλιση της τιμής του B02323/3 μπορεί να σημαίνει ότι σε αντίθεση με τα άλλα δείγματα είχε υποστεί ατελή ή και καθόλου βιομηχανική ενεργοποίηση. Για αυτό και η ενεργοποίηση του στο εργαστήριο είχε τόσο μεγάλη διαφορά από την αρχική κατάσταση του δείγματος.

Το δείγμα DA9583-02 είναι πιθανό να περιείχε νατρίουχο σμεκτίτη με αποτέλεσμα η ενεργοποίηση να μην είχε κάποιο αποτέλεσμα. Έτσι η διαφορά που προκύπτει οφείλεται σε κάποιο αναλυτικό σφάλμα ή σε σφάλμα επαναληψιμότητας της μεθόδου λόγω μικρής διαφοράς στις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος όπως θερμοκρασία, θέση του δείγματος στην πλάκα κ.ο.κ.



**Διάγραμμα 7** Οι υψηλότερες τιμές των δειγμάτων για την μέθοδο της κεραμικής πλάκας πριν και μετά την ενεργοποίηση.

#### **4.1.4 Συμπεράσματα**

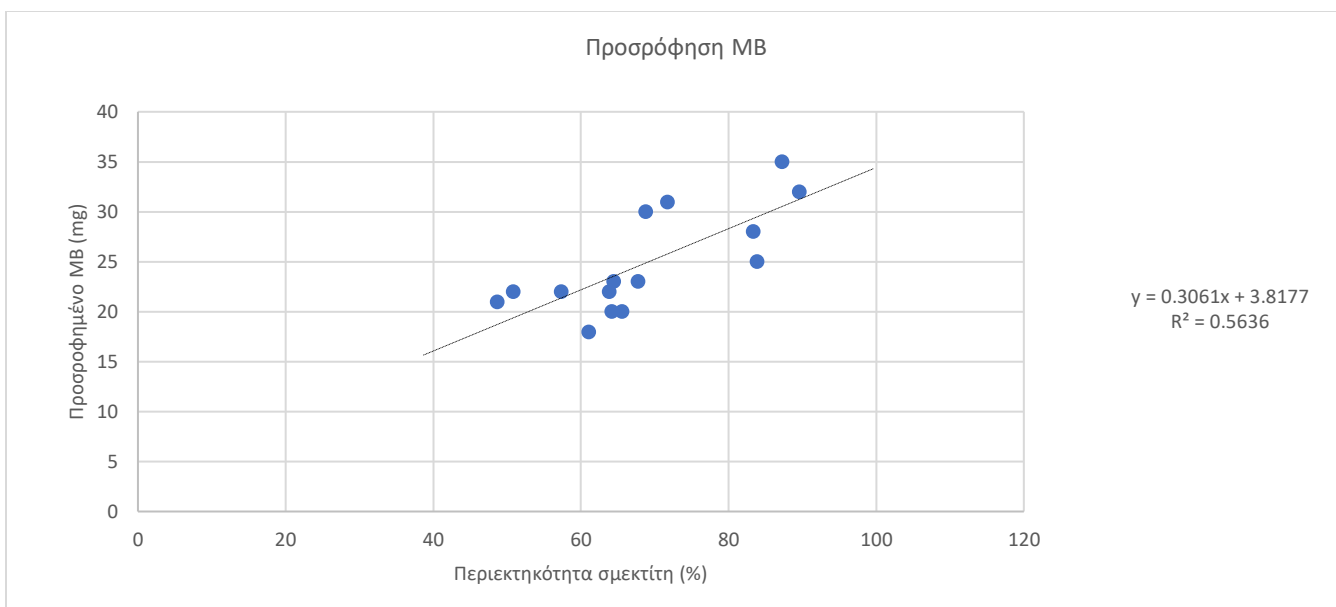
- Και στις δυο ομάδες δειγμάτων όσο αυξάνεται το ποσοστό του σμεκτίτη στο δείγμα αυξάνεται και η ικανότητα προσρόφησης του νερού και κατ' επέκταση η τιμή κεραμικής πλάκας.
- Τα 9 από τα 10 δείγματα παρουσίασαν αύξηση της τιμής κεραμικής πλάκας μετά την ενεργοποίησή τους.
- Η αύξηση της τιμής κεραμικής πλάκας ήταν μικρή μετά την ενεργοποίηση των δειγμάτων γιατί πιθανόν να είχαν ήδη υποστεί βιομηχανική ενεργοποίηση.
- Η συσχέτιση της περιεκτικότητας του σμεκτίτη με την ικανότητα προσρόφησης των δειγμάτων είναι καλύτερη για τις βέλτιστες τιμές plate μετά την ενεργοποίηση.

## 4.2 Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων της μεθόδου προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου.

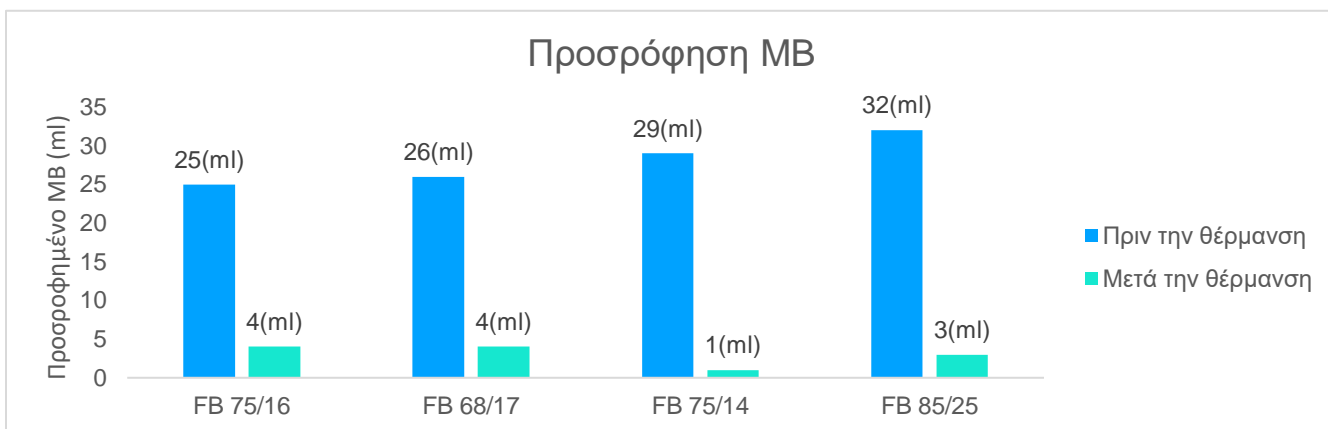
Για την μέθοδο του κυανού του μεθυλενίου έγιναν μετρήσεις για δυο σειρές δειγμάτων, η μια σειρά ήταν τα δείγματα που μετρήθηκαν και στο plate test και η άλλη σειρά ήταν τα δείγματα FB. Για τα 4 δείγματα FB μετρήθηκε η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου πριν και μετά την θέρμανση τους στους 550°C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 11:

A/A	Δείγμα	Βάρος δείγματος (gr)	Σμεκτίτης (%)	Όγκος προσροφημένου MB (mL)
1	S01L00	0,5037	68,8	30
2	S04L00	0,5039	50,8	22
3	S10L00	0,5023	87,3	35
4	S11L00	0,5026	71,7	31
5	B03086/1	0,502	83,4	28
6	B03086/4	0,5016	89,6	32
7	B03086/7	0,5024	64,5	23
8	B02323/3	0,5033	64,2	20
9	B00268/2	0,5048	48,7	21
10	B.17010	0,5016	67,7	23
11	Moroccan 2	0,503	83,9	25
12	Turkish 2	0,5012	57,4	22
13	DA9583-02	0,5013	65,6	20
14	Miles1	0,5048	63,8	22
15	Miles2	0,5023	61,1	18
16	FB 75/16	0,501	-	25
17	FB 75/16 (500°C)	0,5005	-	4
18	FB 68/17	0,5018	-	26
19	FB 68/17 (500°C)	0,5029	-	4
20	FB 75/14	0,502	-	29
21	FB 75/14 (500°C)	0,5001	-	1
22	FB 85/25	0,5025	-	32
23	FB 85/25(500°C)	0,5002	-	3

**Πίνακας 11** Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεθόδου του κυανού του μεθυλενίου.



**Διάγραμμα 8** Απεικόνιση συσχέτισης προσροφημένου κυανού του μεθυλενίου με την ποσοστιαία περιεκτικότητα σε σμεκτίτη του κάθε δείγματος.

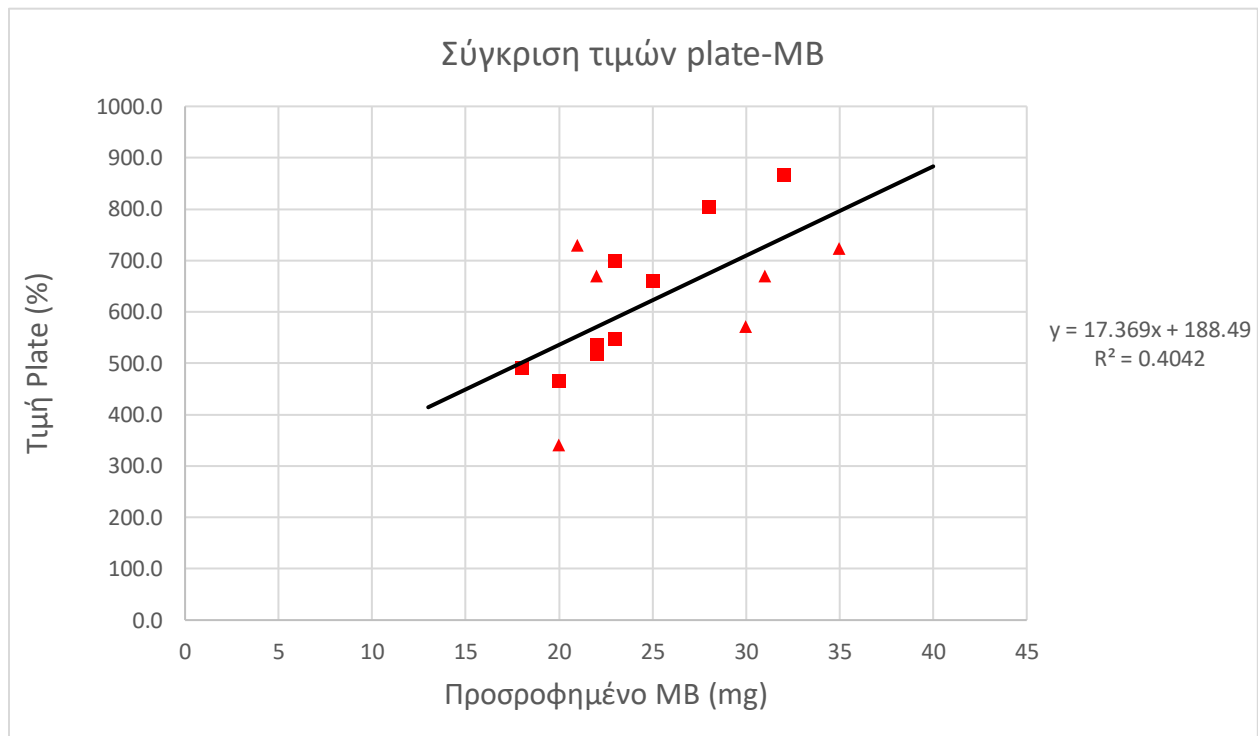


**Διάγραμμα 9** Σύγκριση των αποτελεσμάτων των 4 δειγμάτων της σειράς FB πριν και μετά την θέρμανση στους 550 °C.

Όπως και η προσρόφηση νερού στη δοκιμή κεραμικής πλάκας έτσι και η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου είναι ανάλογη της περιεκτικότητας του σμεκτίτη στο δείγμα. Σε δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε σμεκτίτη παρατηρήθηκε προσρόφηση μεγαλύτερης ποσότητας του κυανού του μεθυλενίου. Την υψηλότερη προσρόφηση (35 ml) παρουσίασε το δείγμα S10L00 με περιεκτικότητα σε σμεκτίτη 87,3% και την χαμηλότερη (18 ml) το δείγμα miles 2 με περιεκτικότητα σε σμεκτίτη 61,1%.

Επίσης παρατηρείται ότι υπάρχει σημαντική θετική συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε σμεκτίτη και της ικανότητας τους να προσροφούν κυανό του μεθυλενίου.

Όσον αφορά τα δείγματα της ομάδας FB παρατηρείται ότι πριν την θέρμανση προσροφούσαν ικανοποιητικές ποσότητες MB (25-32 ml) σε σχέση με τα δείγματα της άλλης σειράς. Μετά την θέρμανση όμως η ικανότητα προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου ουσιαστικά μηδενίστηκε (1-4 ml).



**Διάγραμμα 10** Απεικόνιση των τιμών μεταξύ των δυο μεθόδων για κάθε δείγμα.

Αυξημένες τιμές plate δείχνουν να αντιστοιχούν σε αυξημένες τιμές προσροφημένου κυανού του μεθυλενίου για κάθε δείγμα. Όπως ήταν αναμενόμενο τα δύο μεγέθη φαίνεται να συσχετίζονται θετικά και μάλιστα η συσχέτιση τους είναι σημαντική.

#### **4.2.1 Συμπεράσματα.**

- Και σε αυτή την μέθοδο όσο μεγαλύτερη η περιεκτικότητα του σμεκτίτη στο δείγμα τόσο μεγαλύτερες ποσότητες κυανού του μεθυλενίου προσροφώνται.
- Υπάρχει σημαντική θετική συσχέτιση μεταξύ περιεκτικότητας σε σμεκτίτη και τιμής προσροφημένου κυανού του μεθυλενίου .
- Μετά την θέρμανση στους 550°C δείγματα FB έχασαν την ικανότητα τους να προσροφούν κυανό του μεθυλενίου.
- Υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ της ικανότητας των δειγμάτων να προσροφούν νερό και κυανό του μεθυλενίου.

#### **4.3 Γενικά συμπεράσματα.**

Υπάρχει σημαντική θετική συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας του σμεκτίτη και της ικανότητας προσρόφησης των δειγμάτων. Αυτό ισχύει και για την μέθοδο της κεραμικής πλάκας και για την μέθοδο προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου. Στην περίπτωση της κατιονικής χρωστικής ουσίας (MB) η παραπάνω συσχέτιση ήταν σημαντικότερη. Επίσης υπάρχει σημαντική θετική συσχέτιση και μεταξύ των αποτελεσμάτων των δυο αυτών μεθόδων.

Στα δείγματα που έγινε ενεργοποίηση βελτιώθηκε η ικανότητα προσρόφησης του νερού σε σχέση με τα αντίστοιχα μη ενεργοποιημένα δείγματα καθώς επίσης υπήρξε βελτίωση στο εύρος των τιμών που λαμβάναμε από τις μετρήσεις για κάθε δείγμα. Αυτό συμβαίνει γιατί μετά την ενεργοποίηση ο ήδη υπάρχων σμεκτίτης μετατρέπεται κατά βάσει σε νατριούχο και προσδίδει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης στο δείγμα σε σχέση με τα άλλα είδη του σμεκτίτη όπως για παράδειγμα ο ασβεστούχος.

Τα δείγματα της σειράς FB φαίνεται να έχουν χάσει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου μετά την θέρμανση τους στους 550°C.

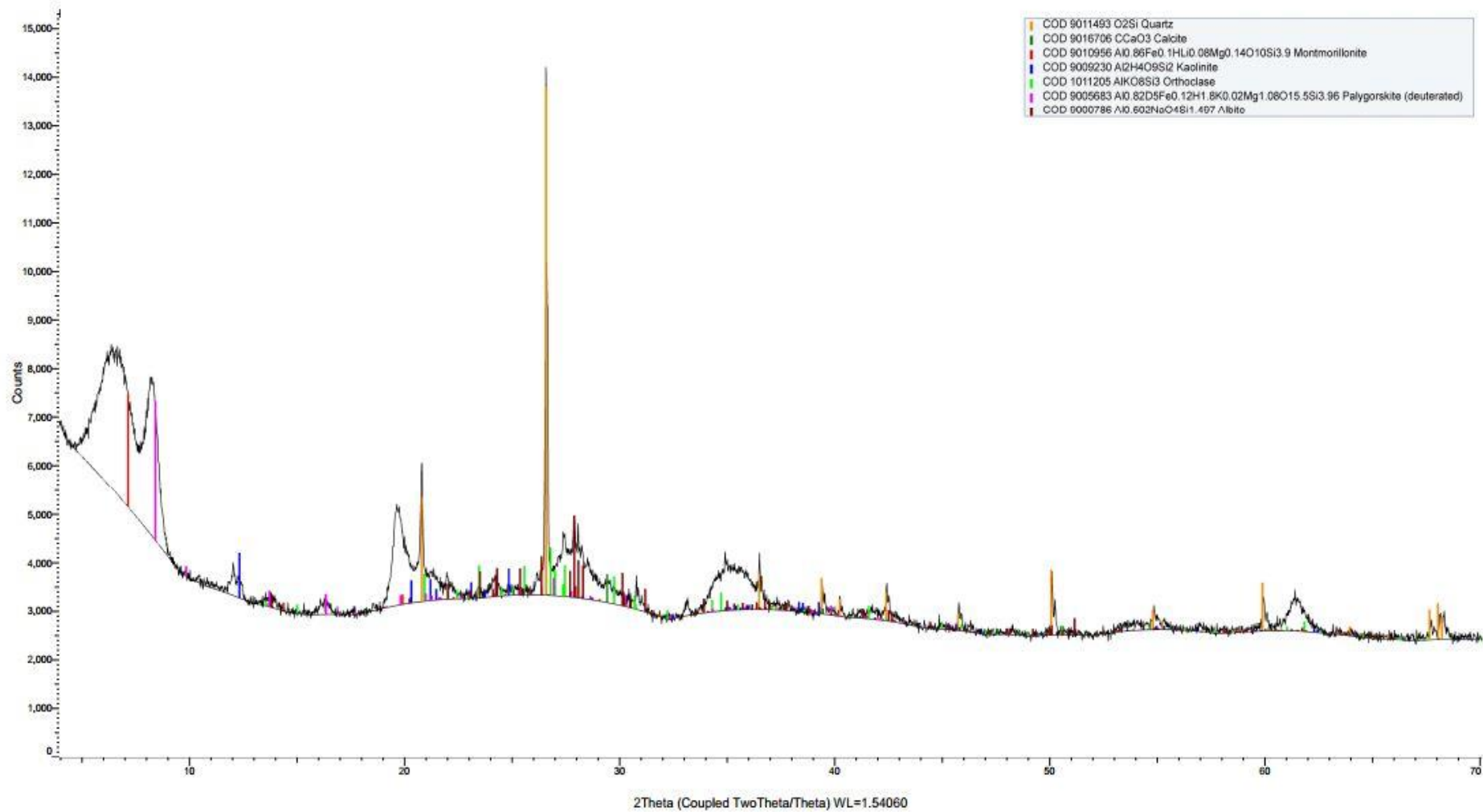


## **ΠΑΡΤΑΡΤΗΜΑΤΑ**

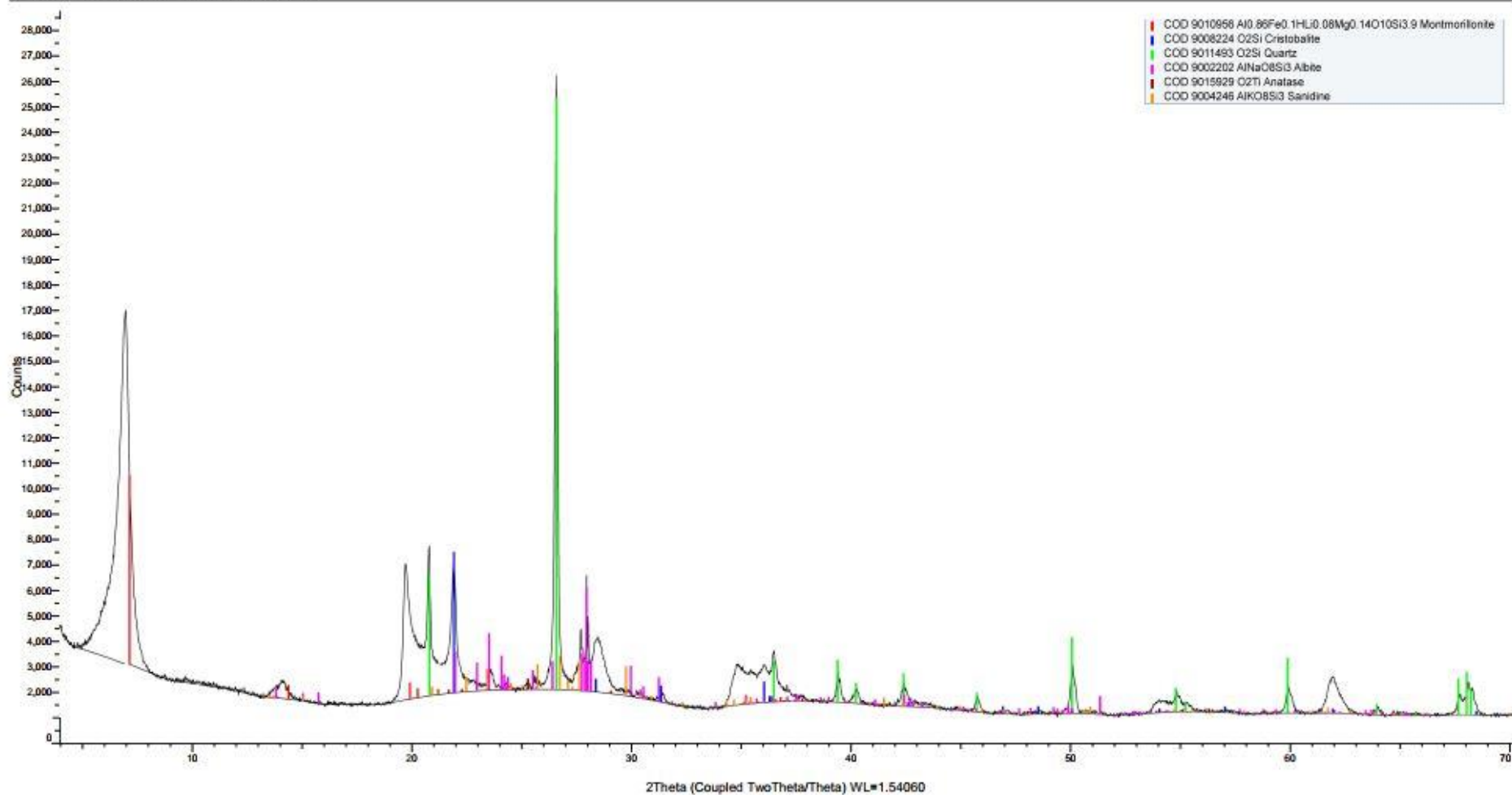
### **Παράρτημα 1**

Παρακάτω παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα για κάθε δείγμα έτσι όπως εκτιμήθηκαν κατά την ποιοτική ανάλυση με την χρήση του προγράμματος EVA DiffRac και με την περαιτέρω αξιολόγηση τους μετά το πέρας της ποσοτικής ανάλυσης για επαλήθευση των αποτελεσμάτων.

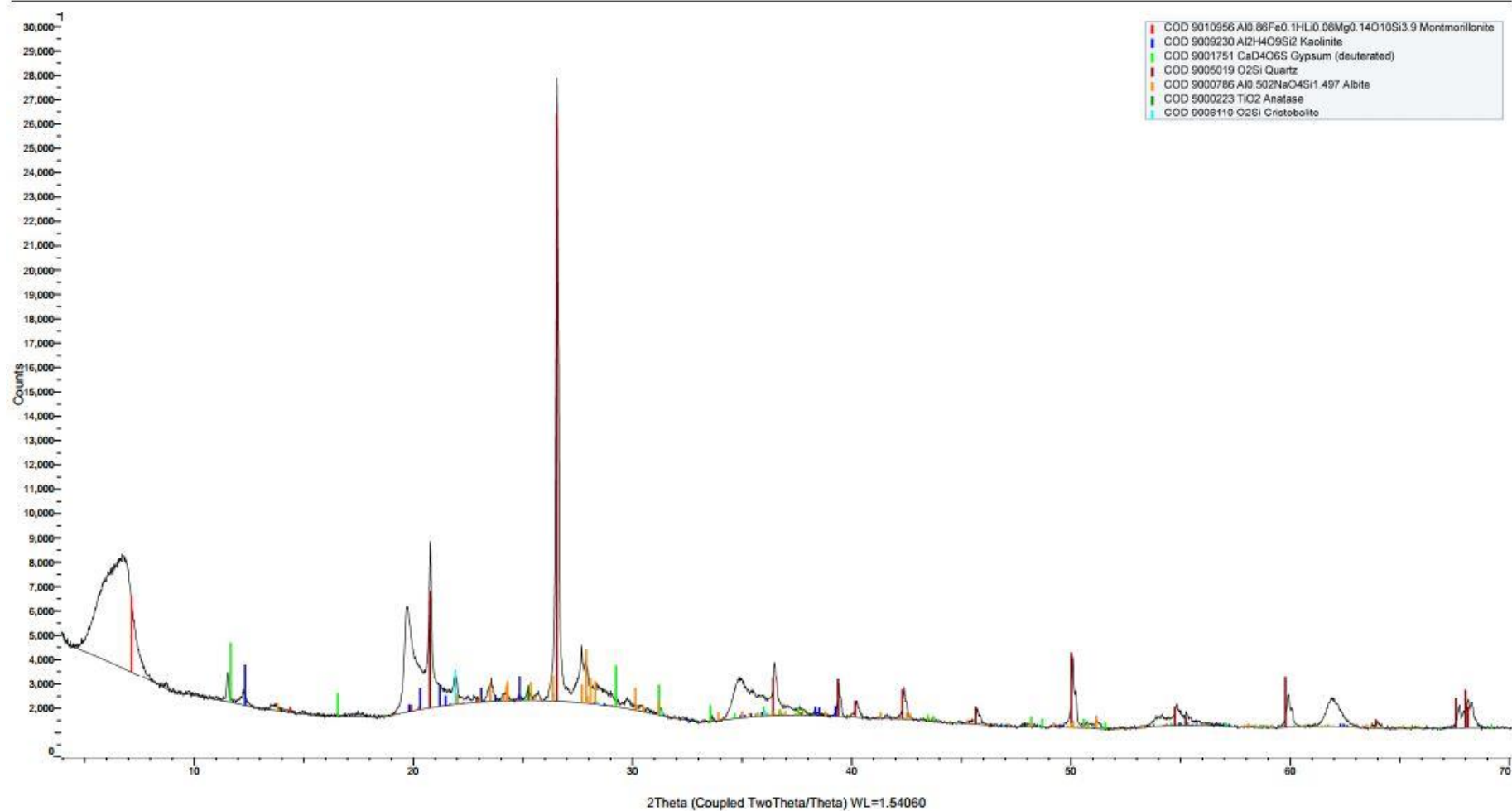
DA9583/02 (Coupled TwoTheta/Theta)



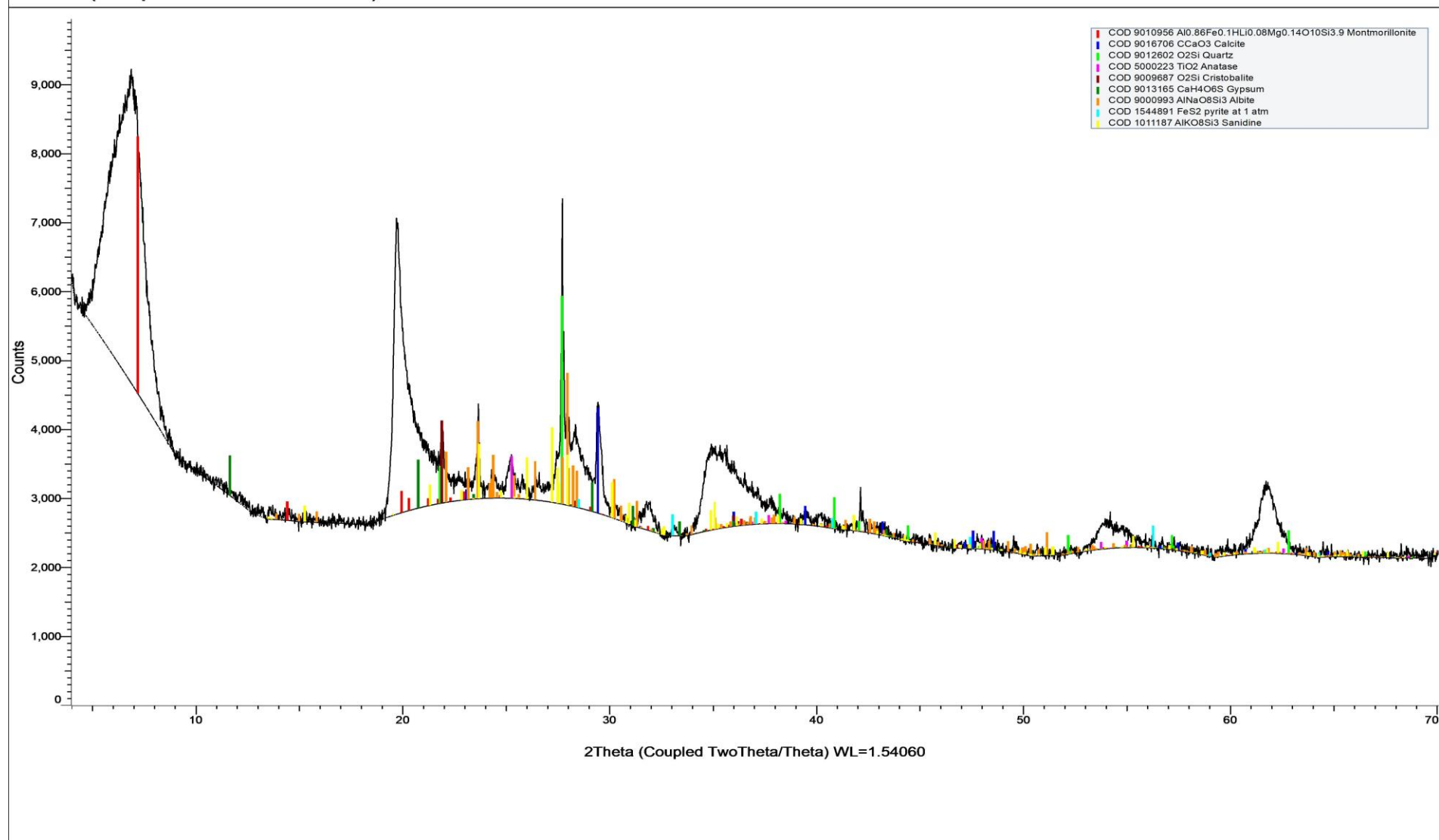
Miles 1 (Coupled TwoTheta/Theta)



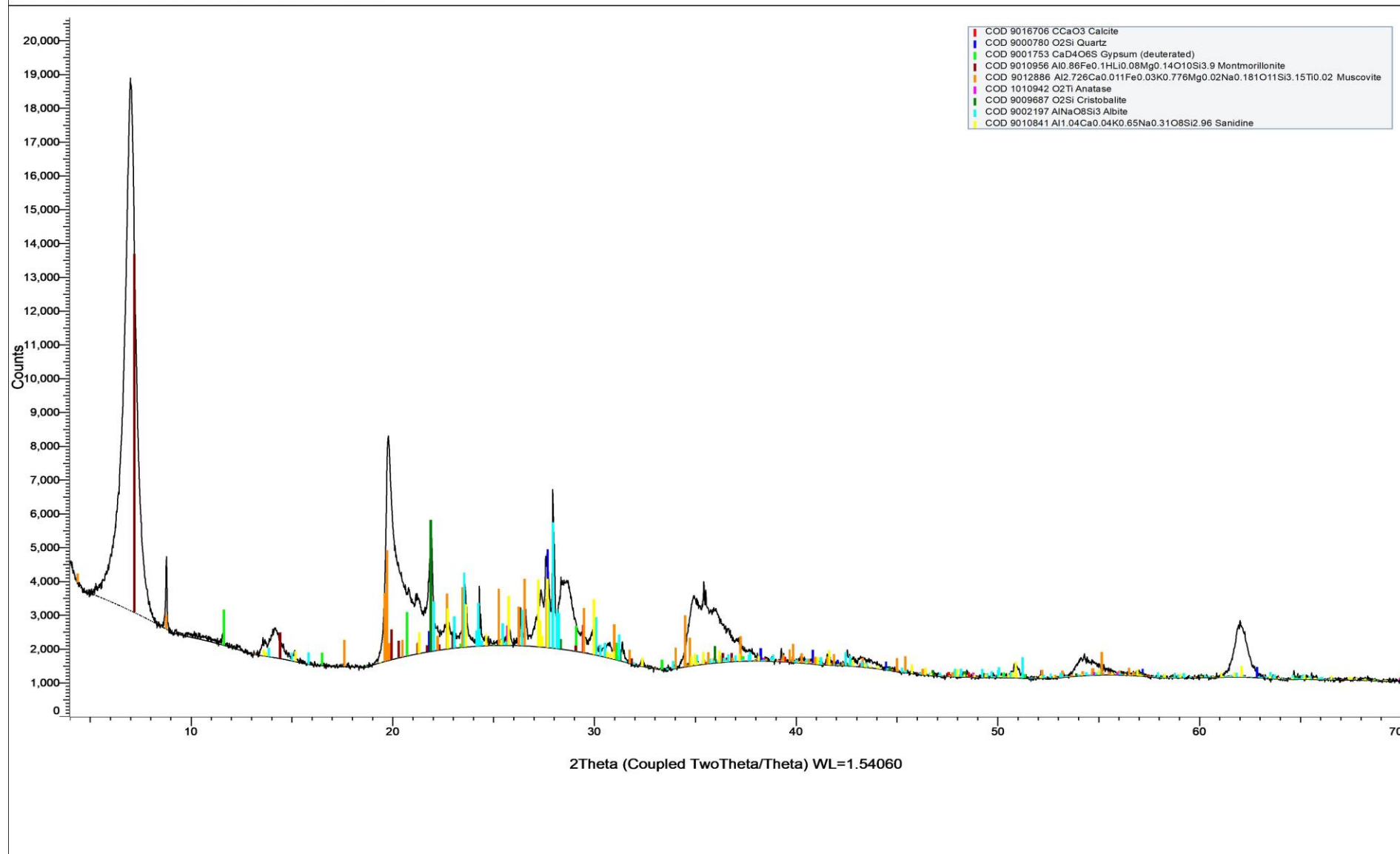
# Miles 2 (Coupled TwoTheta/Theta)



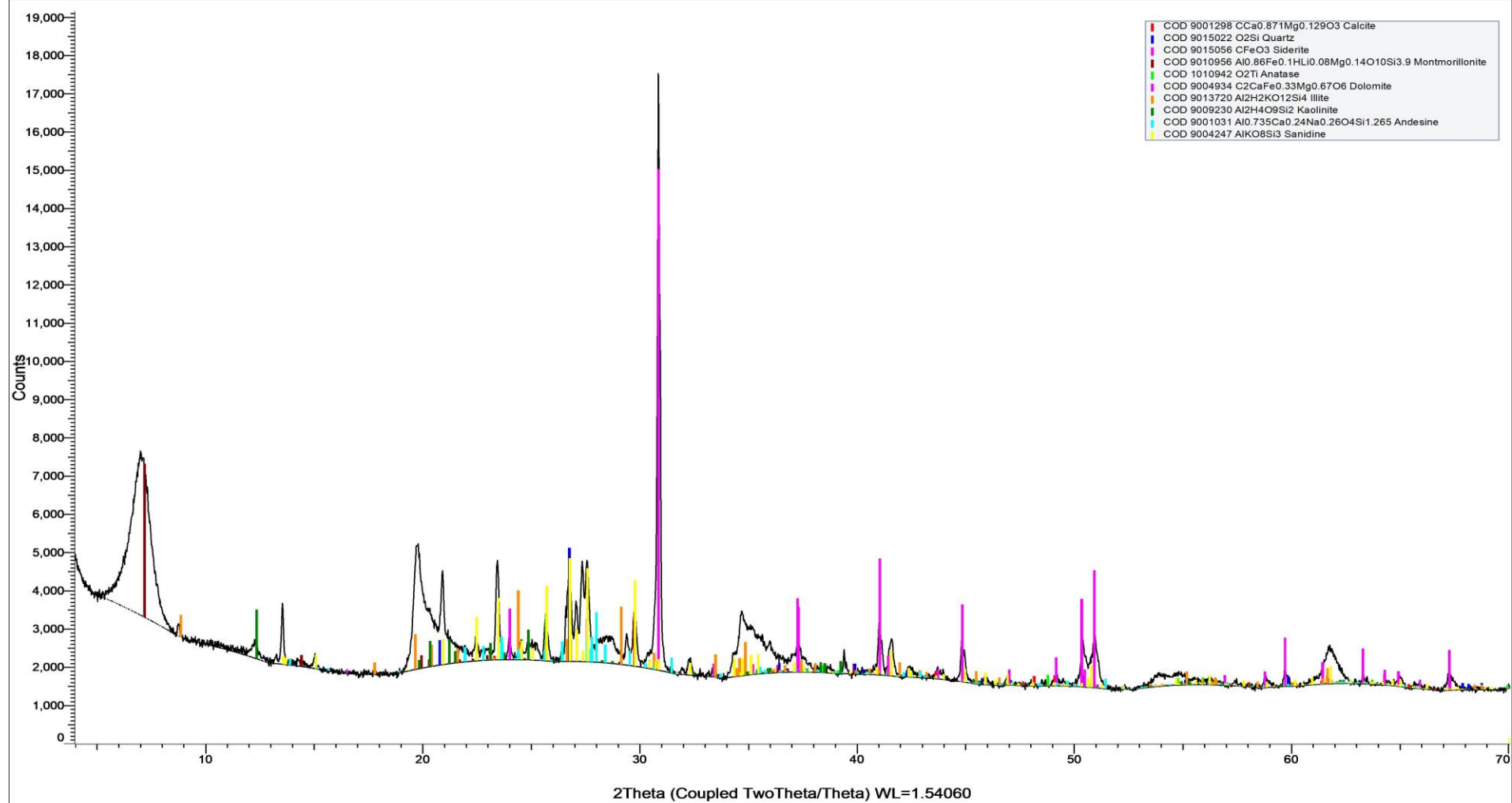
# MOR2 (Coupled TwoTheta/Theta)



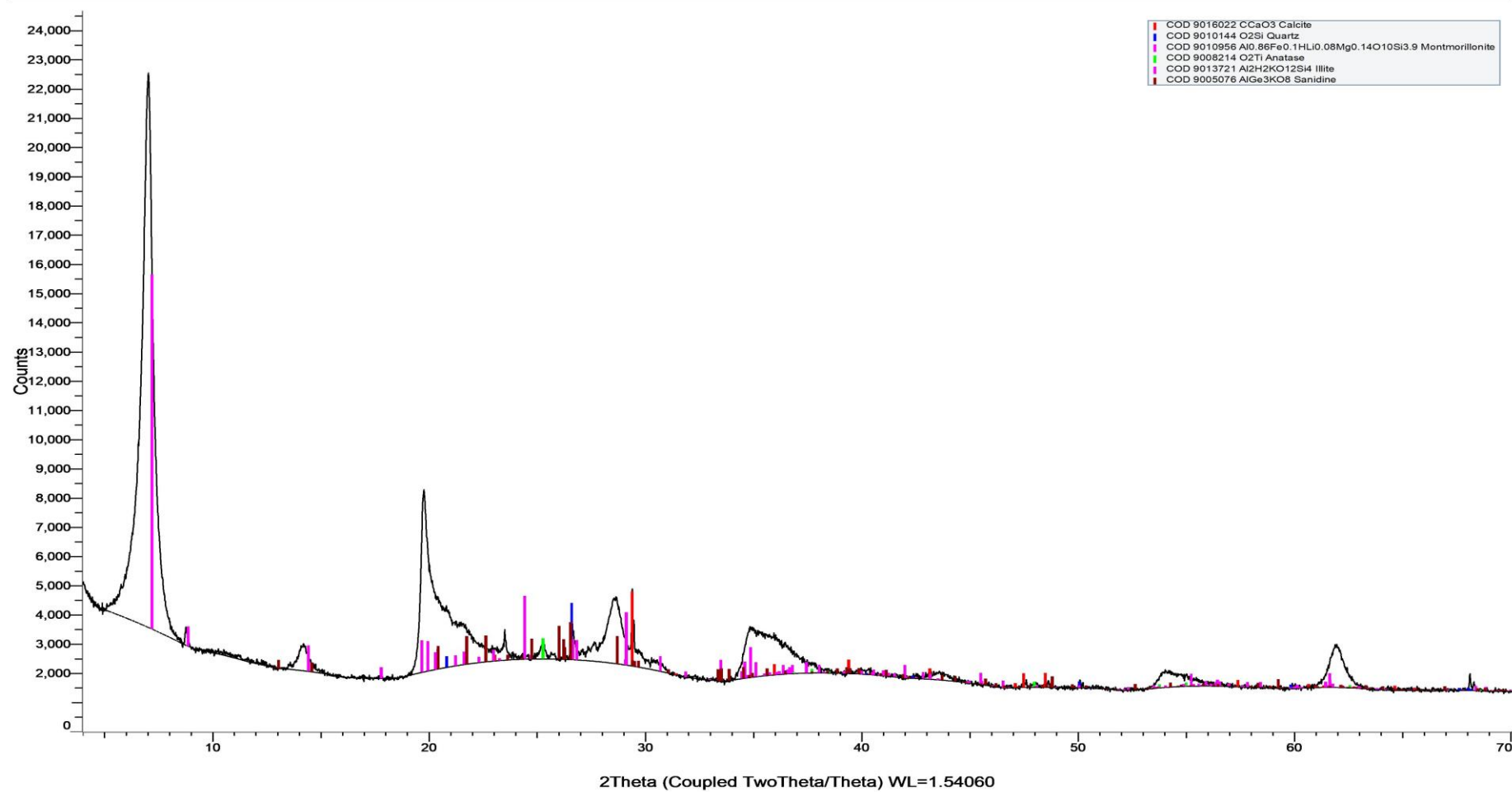
# S01100 (Coupled TwoTheta/Theta)



# S04100 (Coupled TwoTheta/Theta)

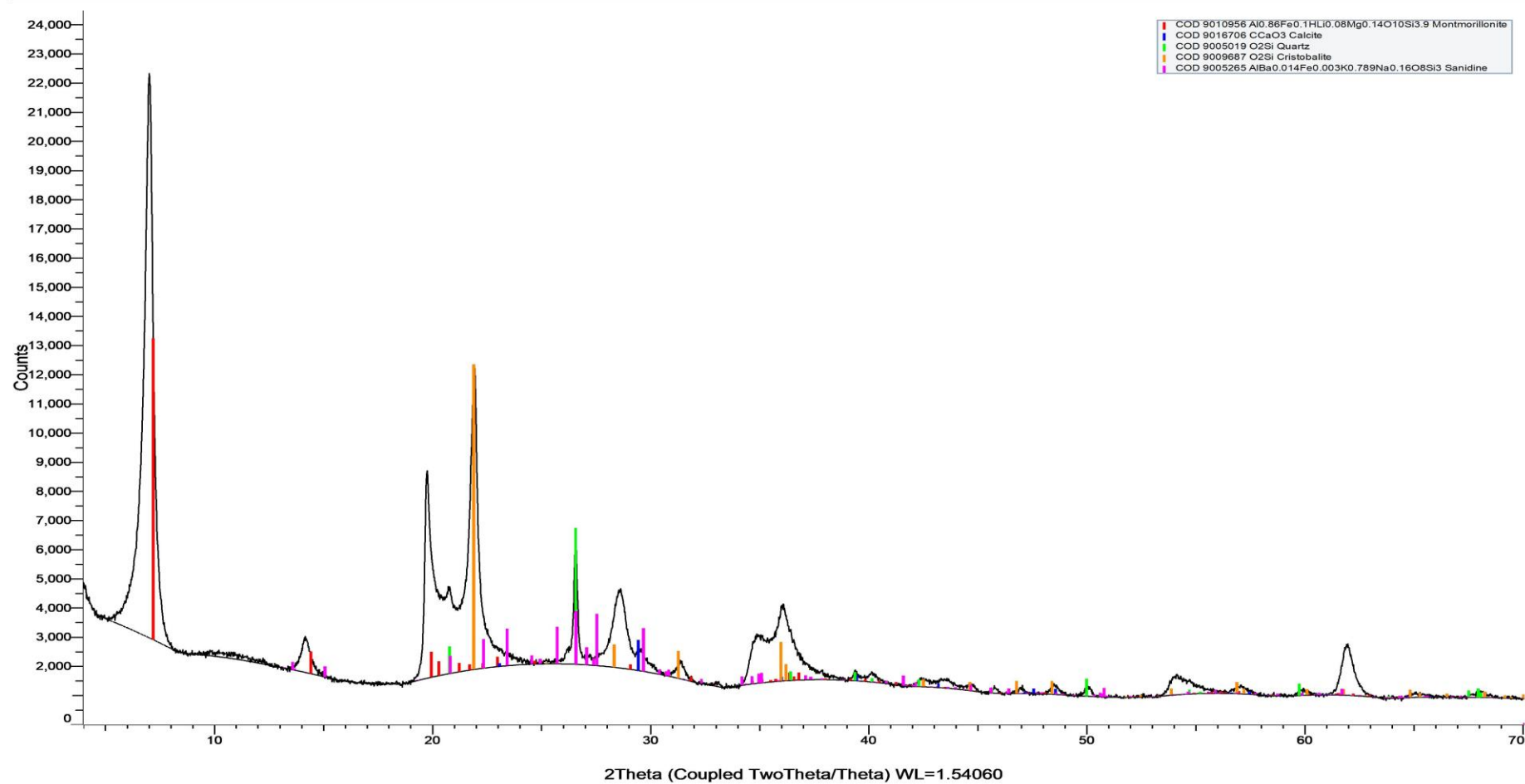


# S10100 (Coupled TwoTheta/Theta)

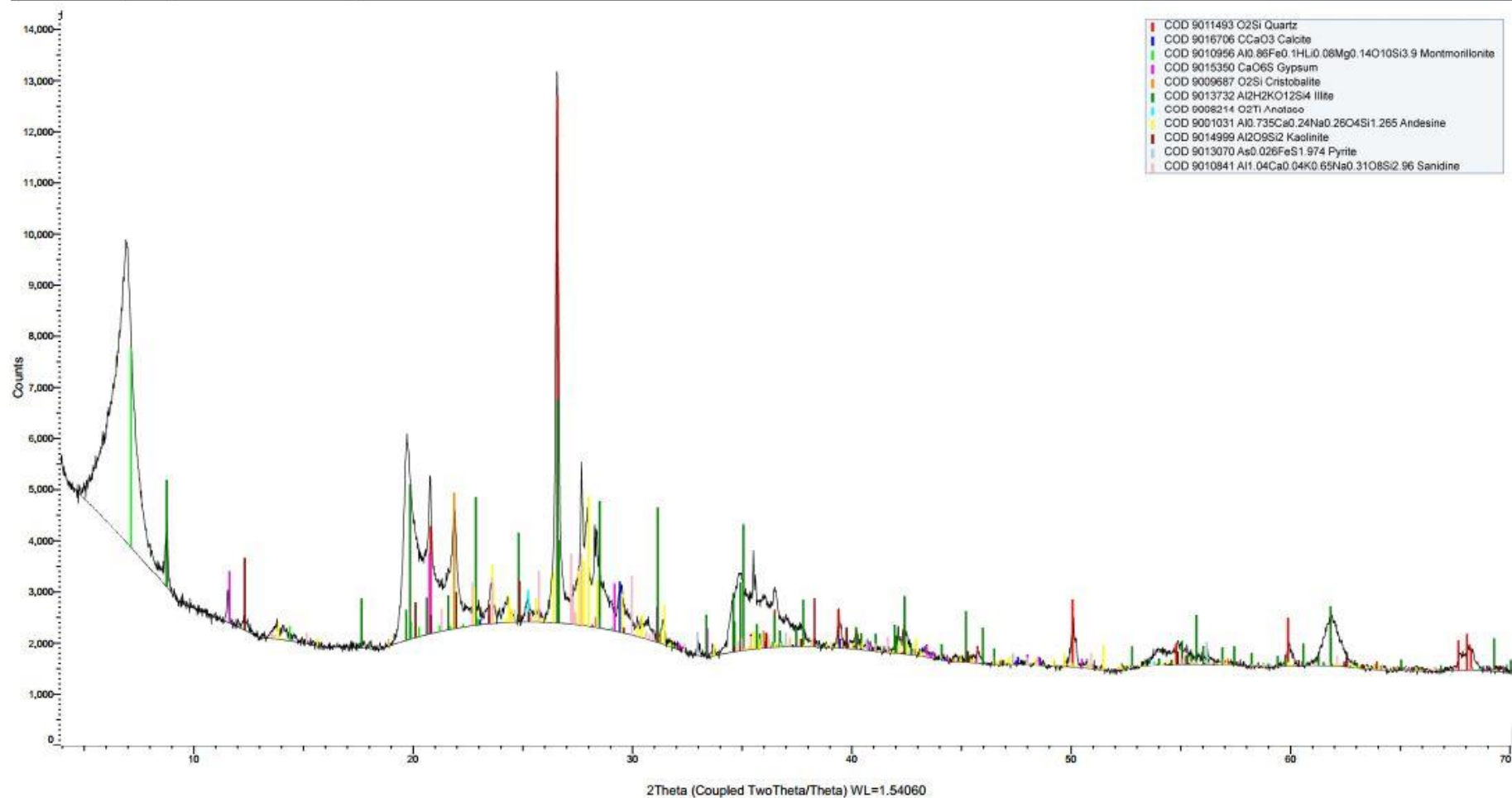




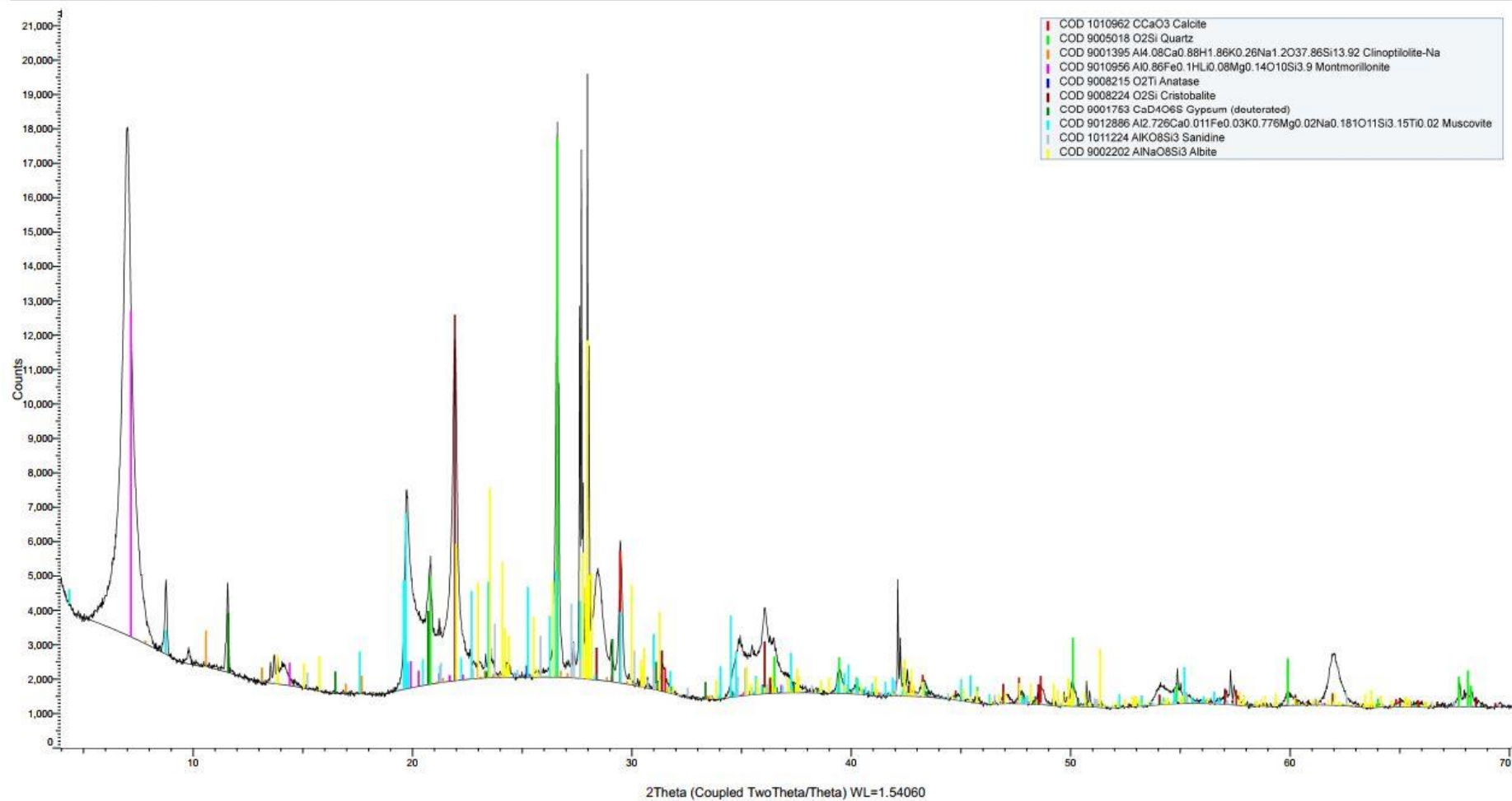
# S11100 (Coupled TwoTheta/Theta)



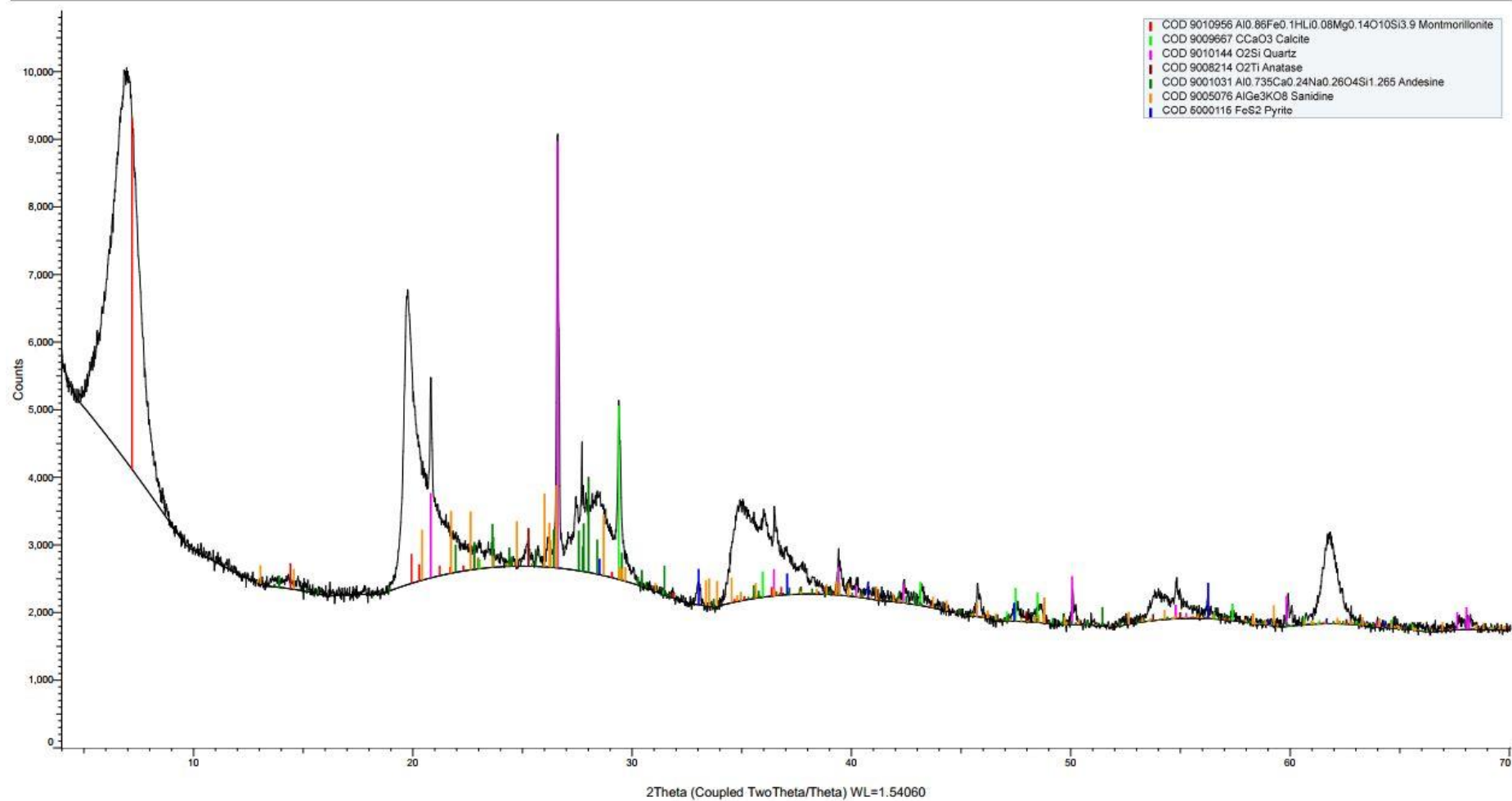
# TURKISH 2 (Coupled TwoTheta/Theta)



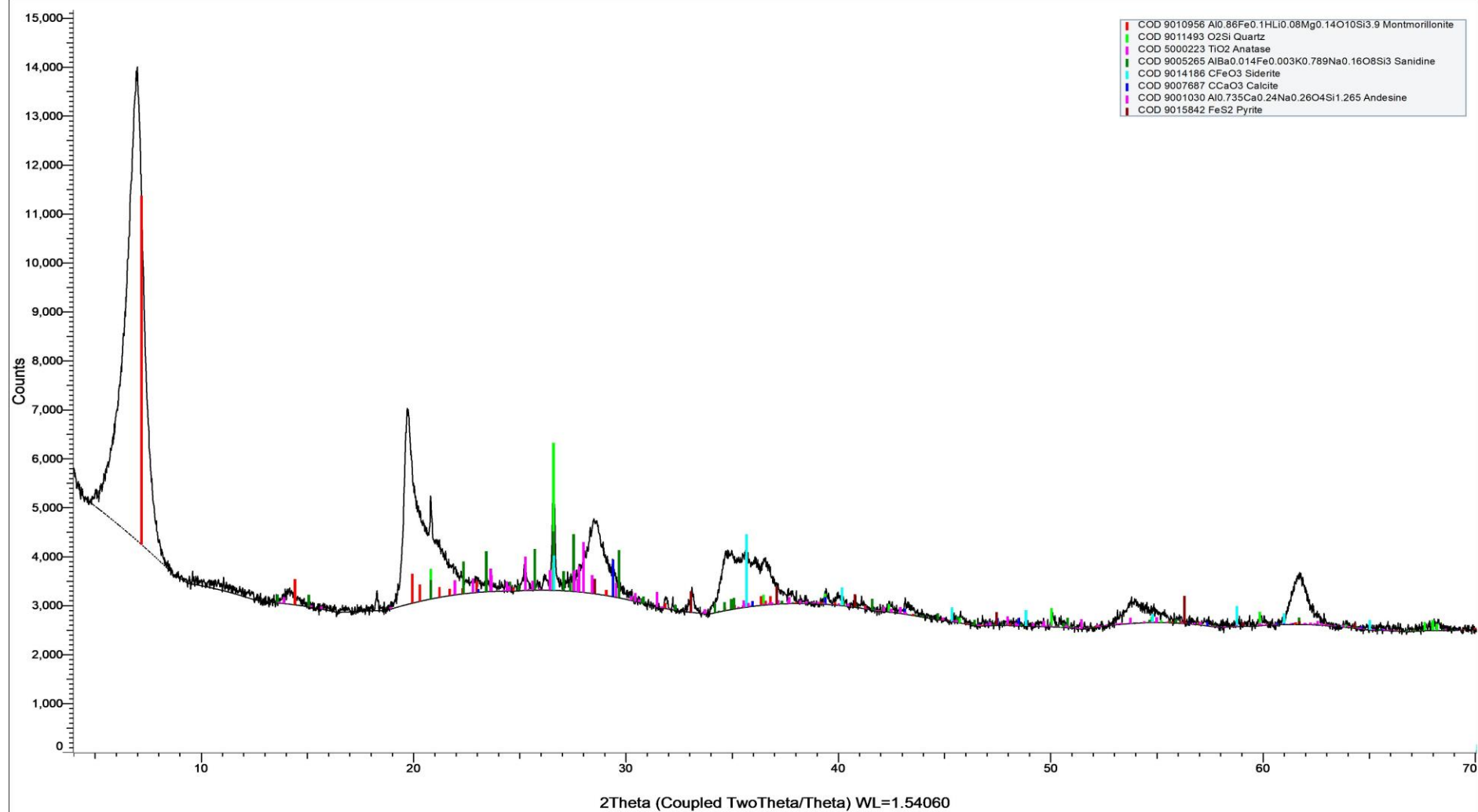
B00268/2 (Coupled TwoTheta/Theta)



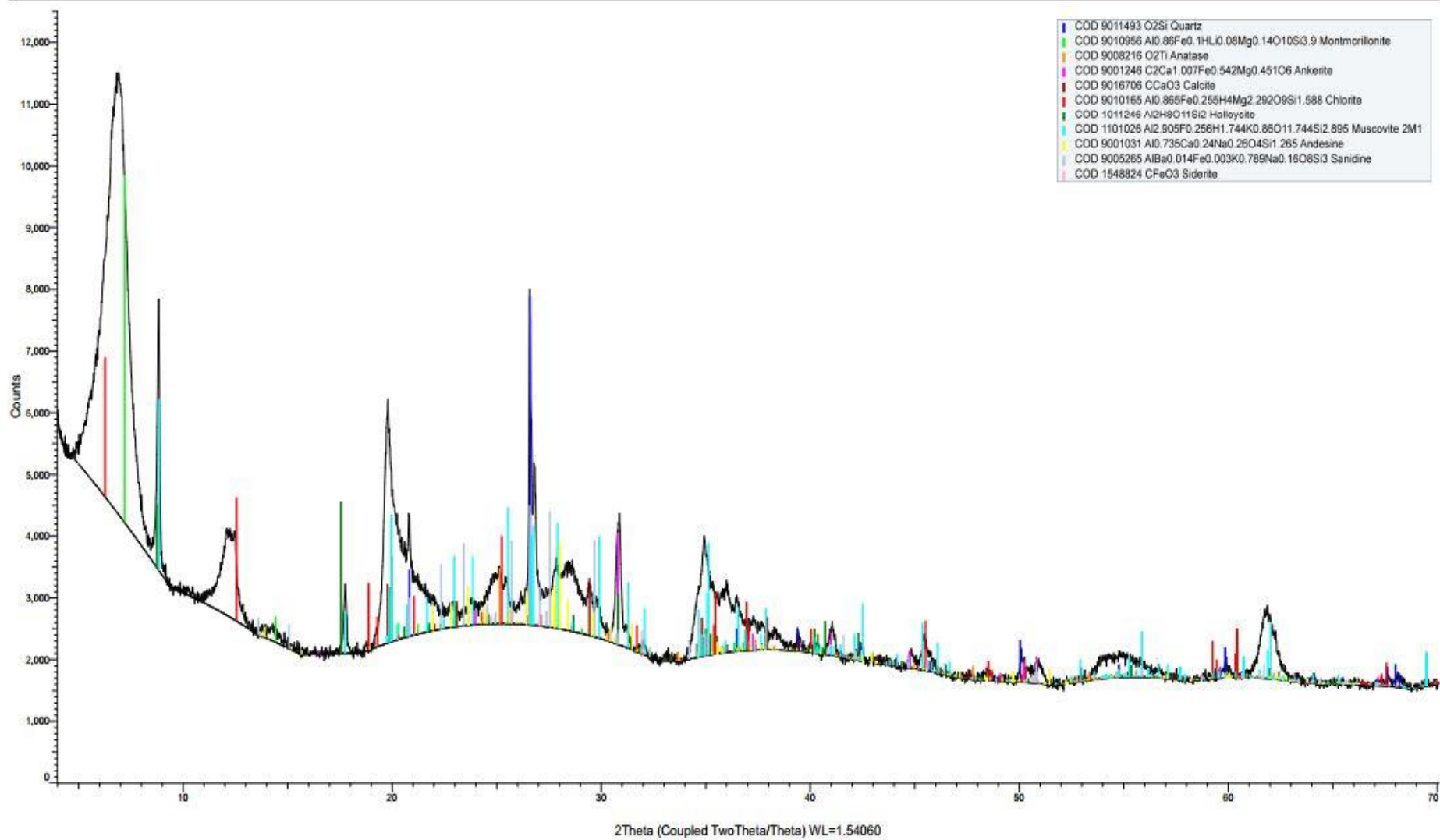
B03086/1 (Coupled TwoTheta/Theta)



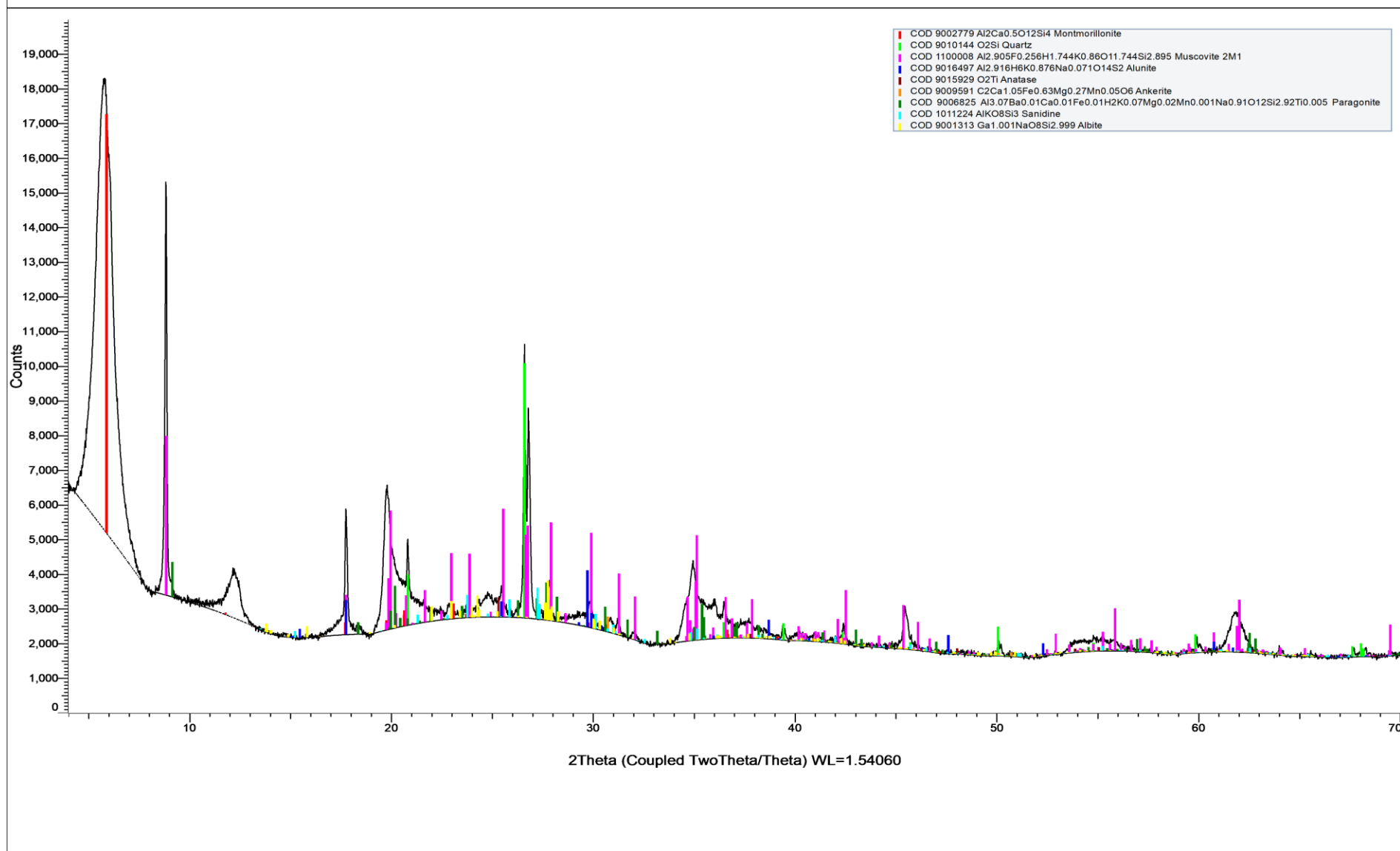
# B03086/4 (Coupled TwoTheta/Theta)



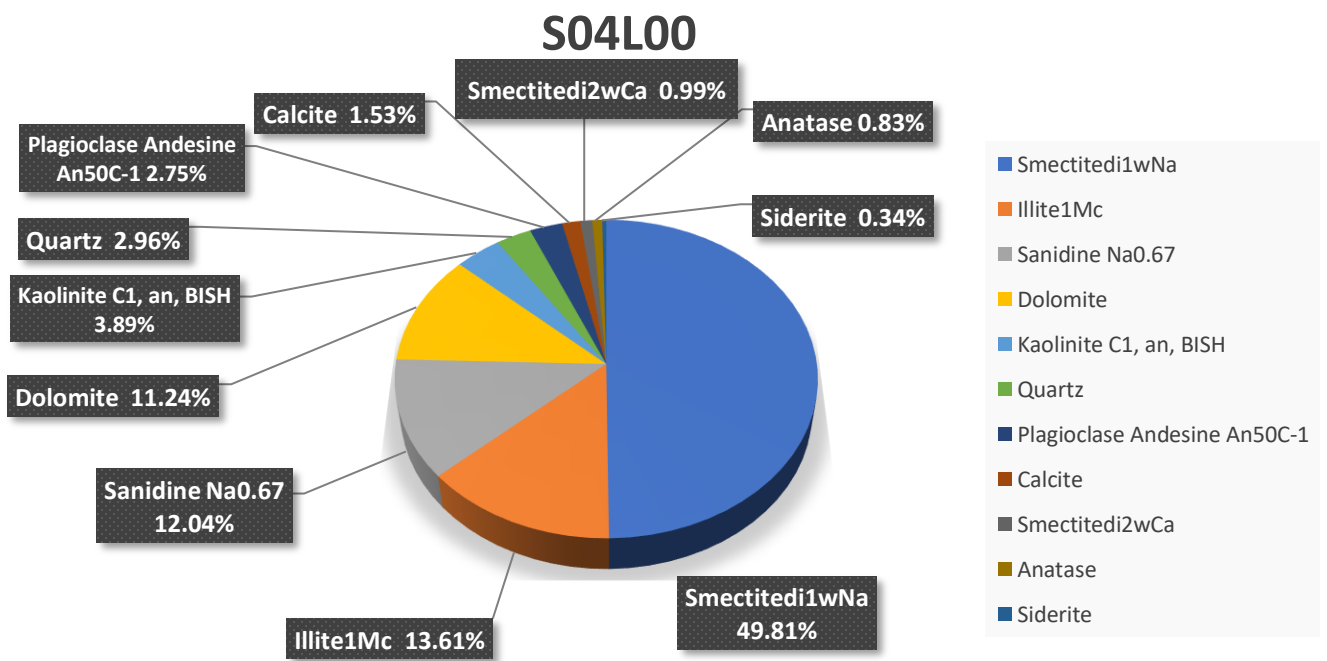
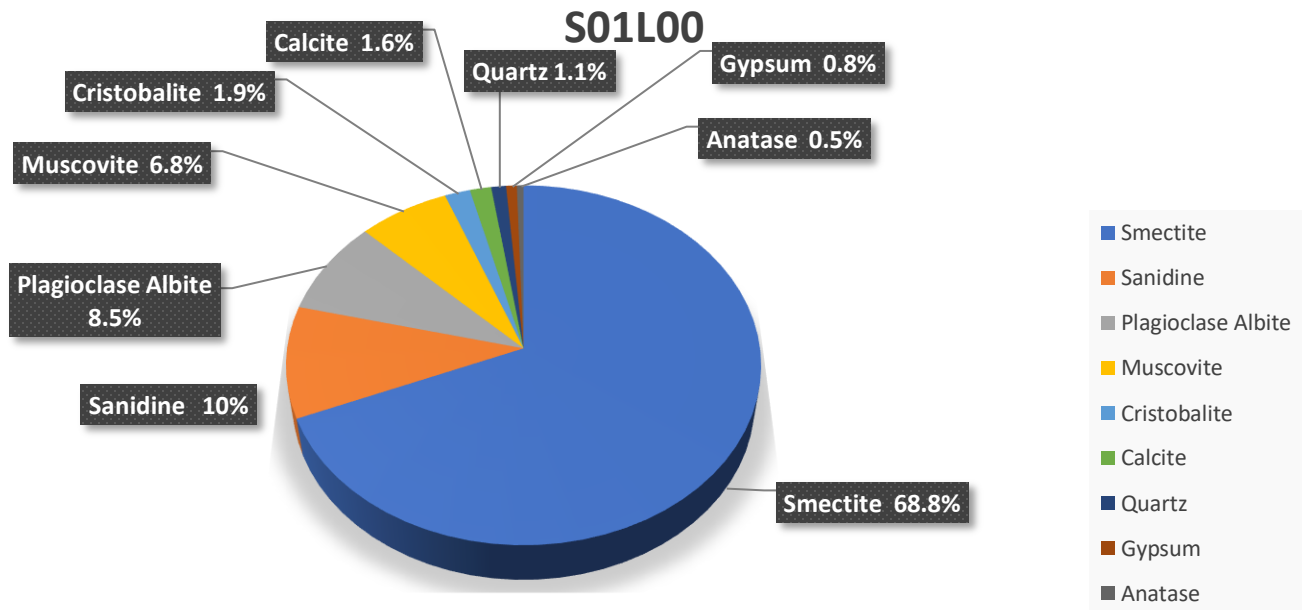
B03086/7 (Coupled TwoTheta/Theta)



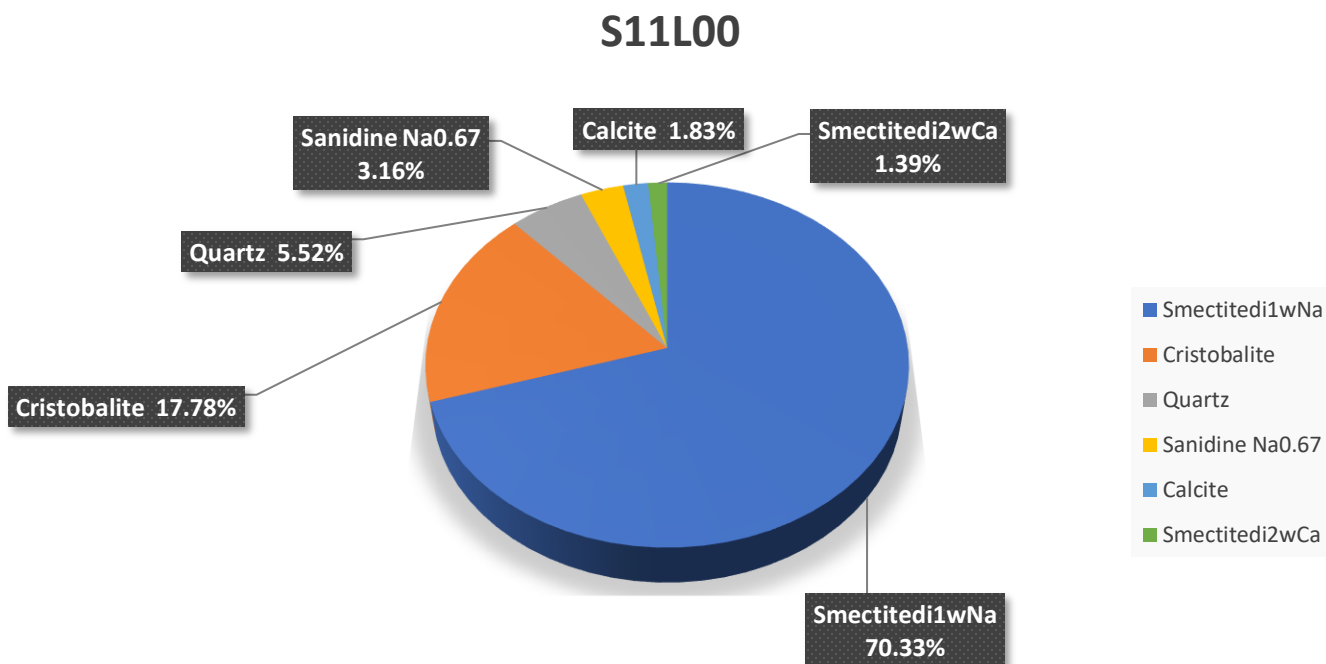
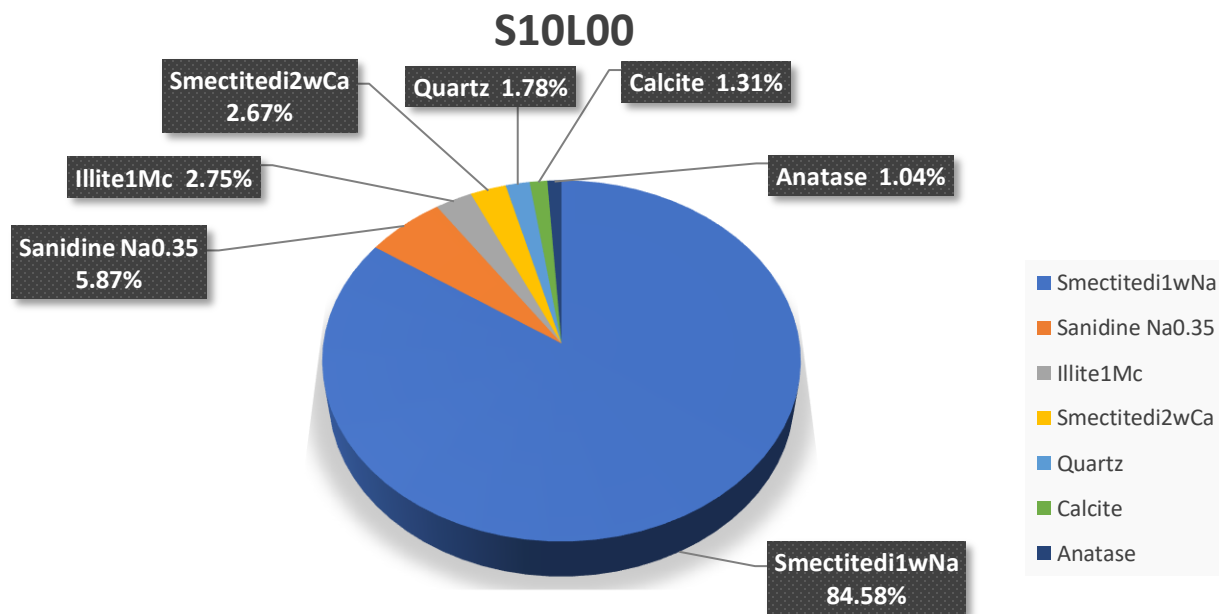
# B02323/3 (Coupled TwoTheta/Theta)

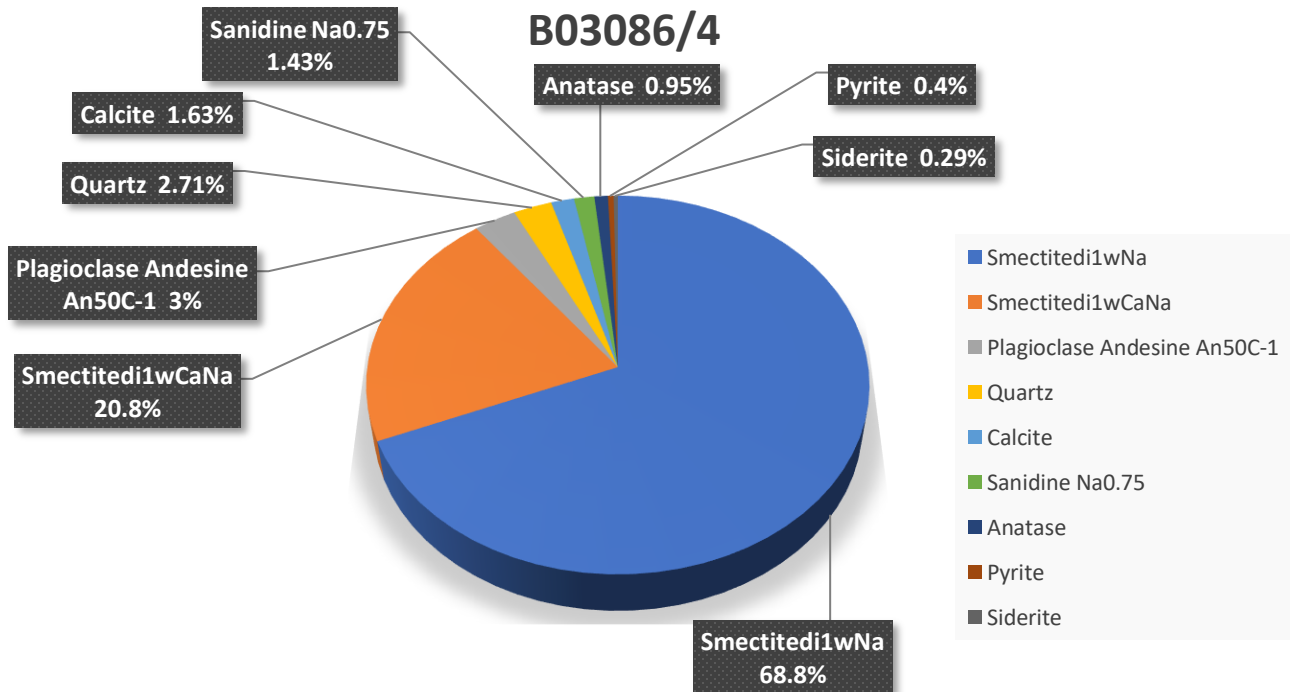
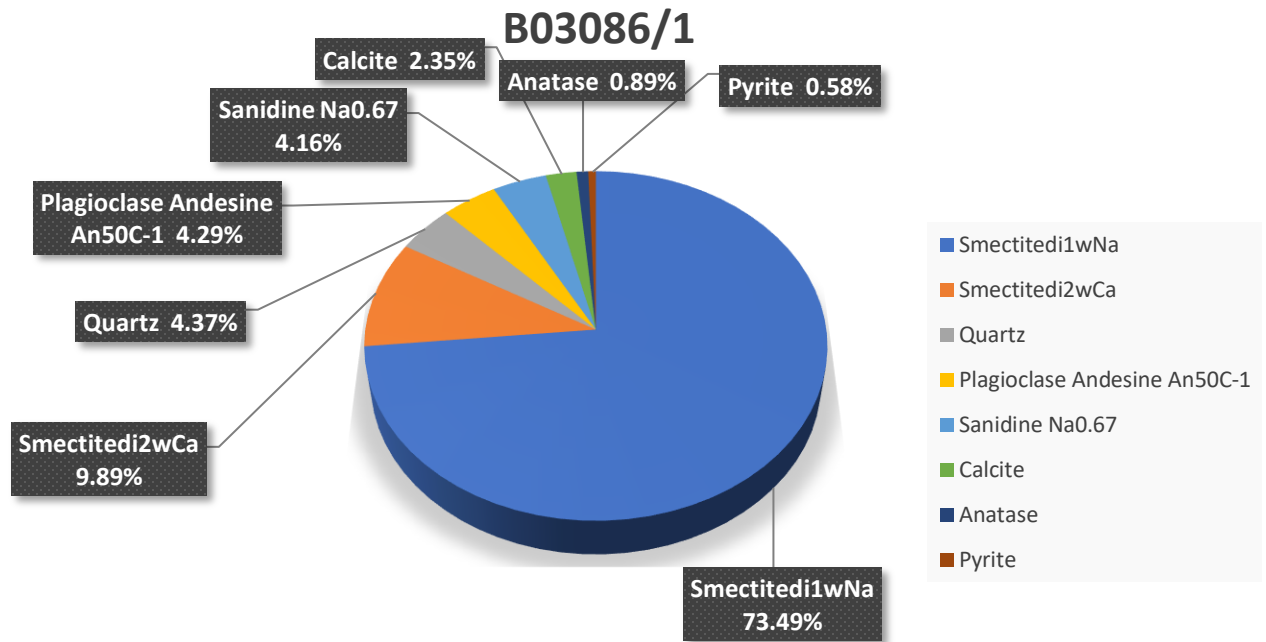


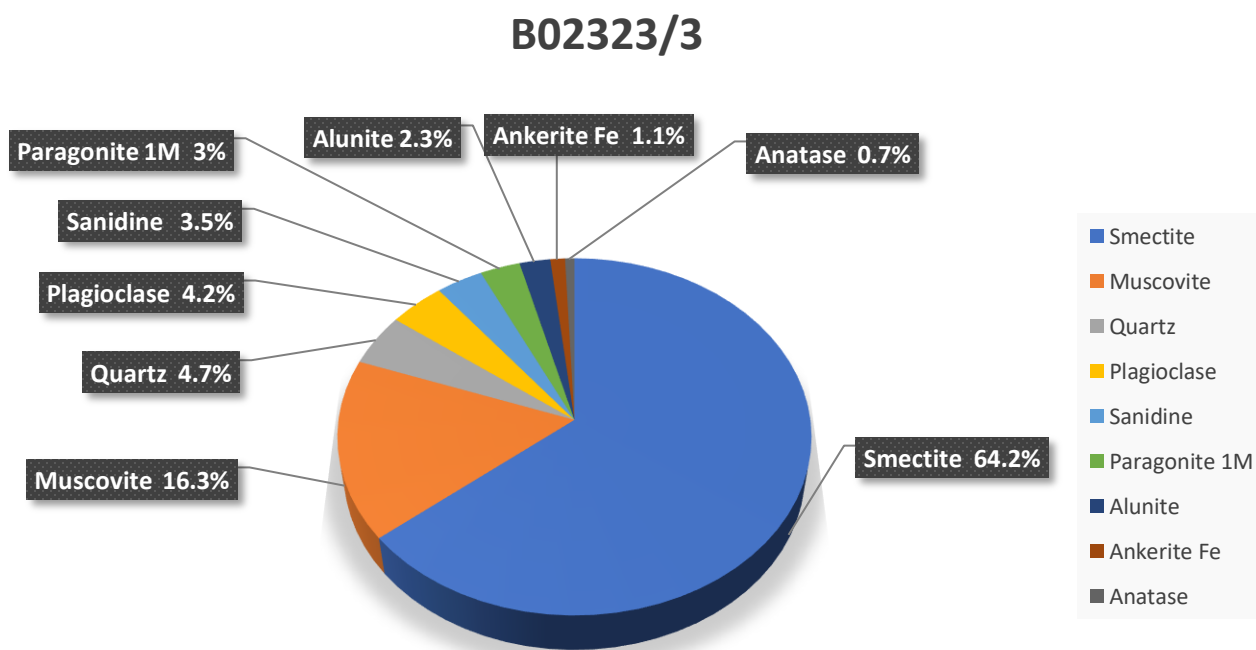
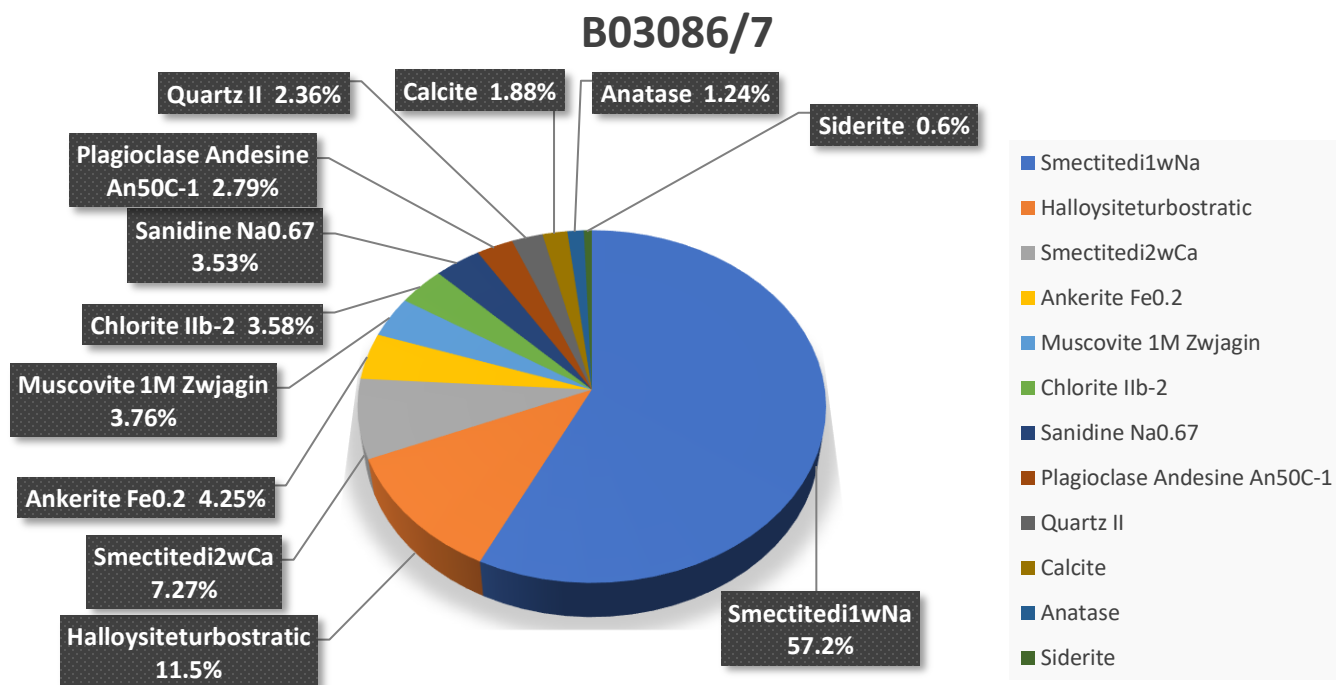
## Παράρτημα 2



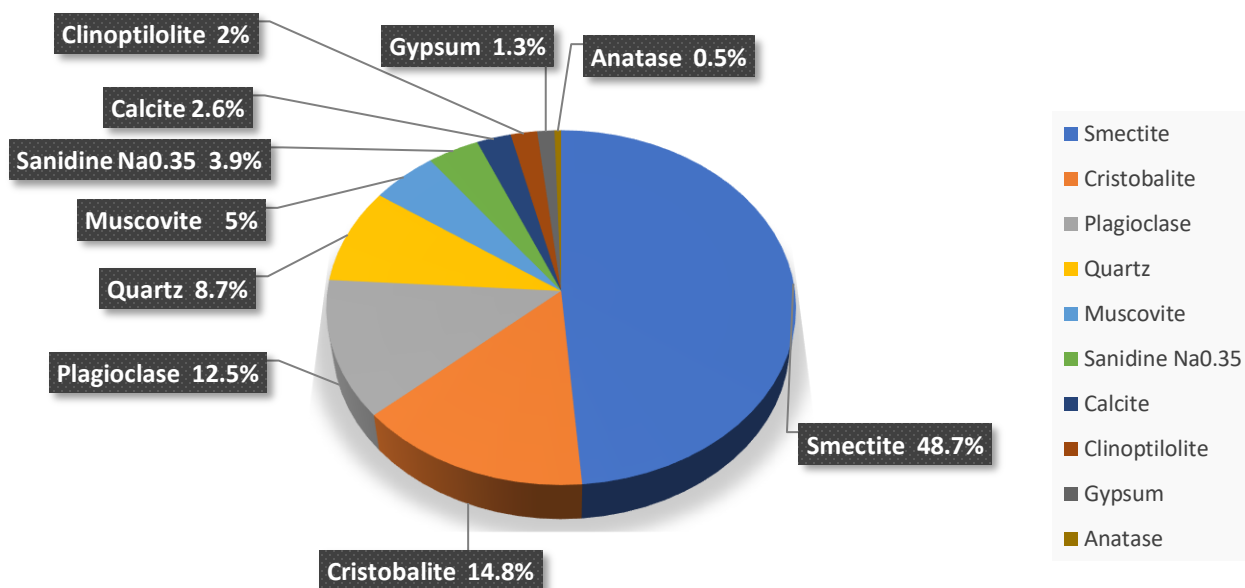




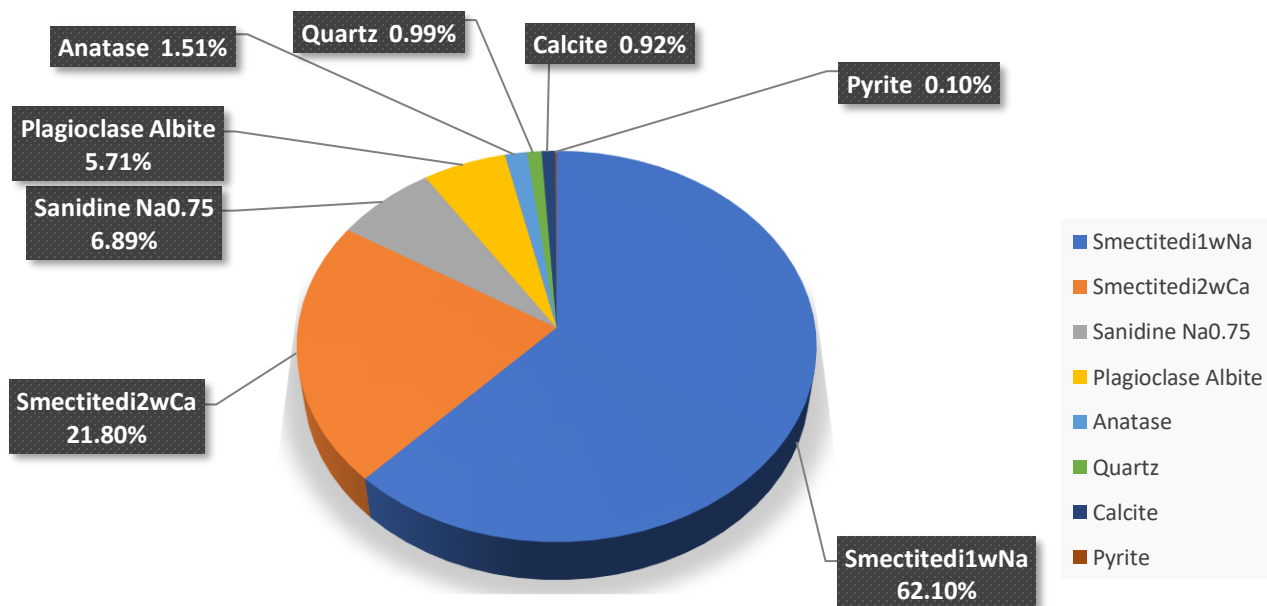




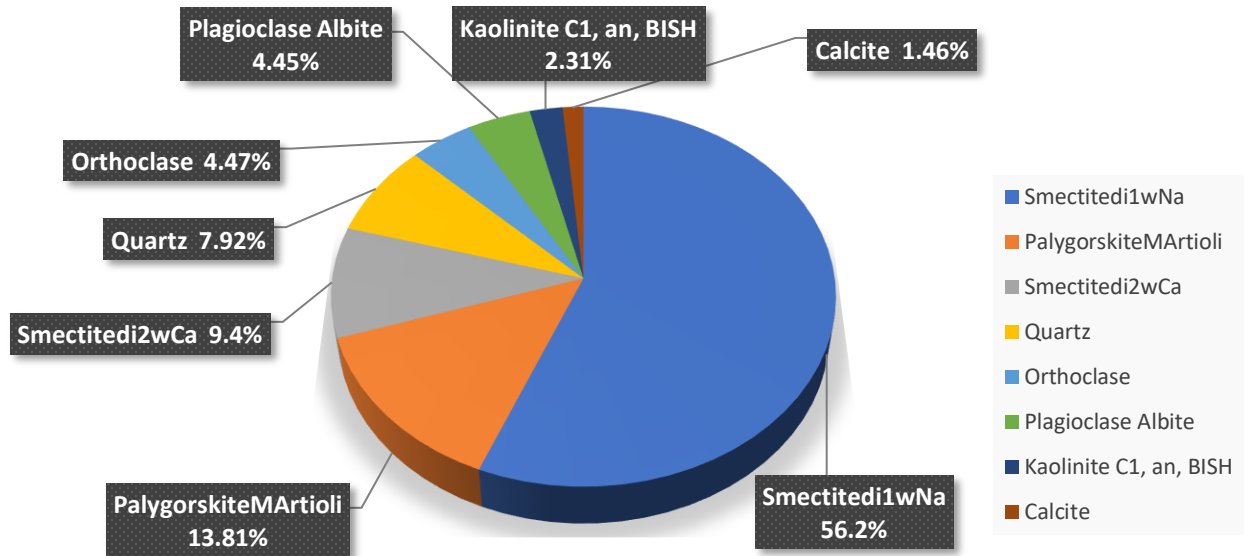
## B00268/2



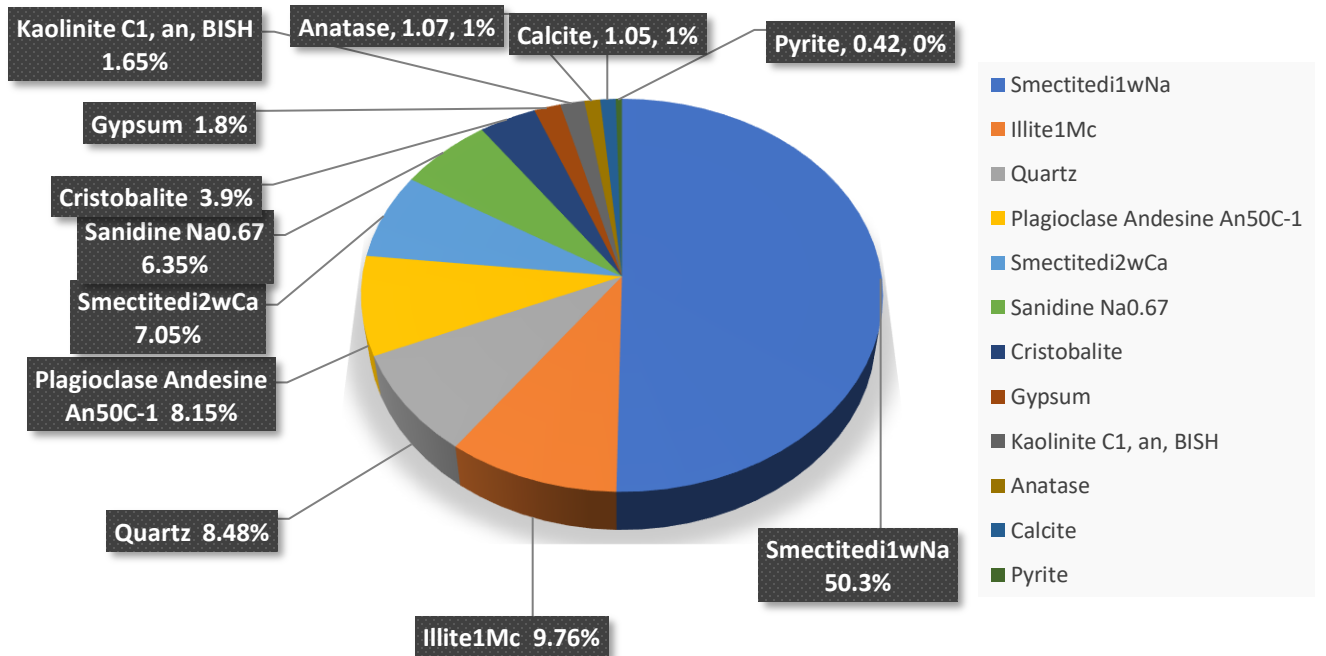
## Moroccan 2



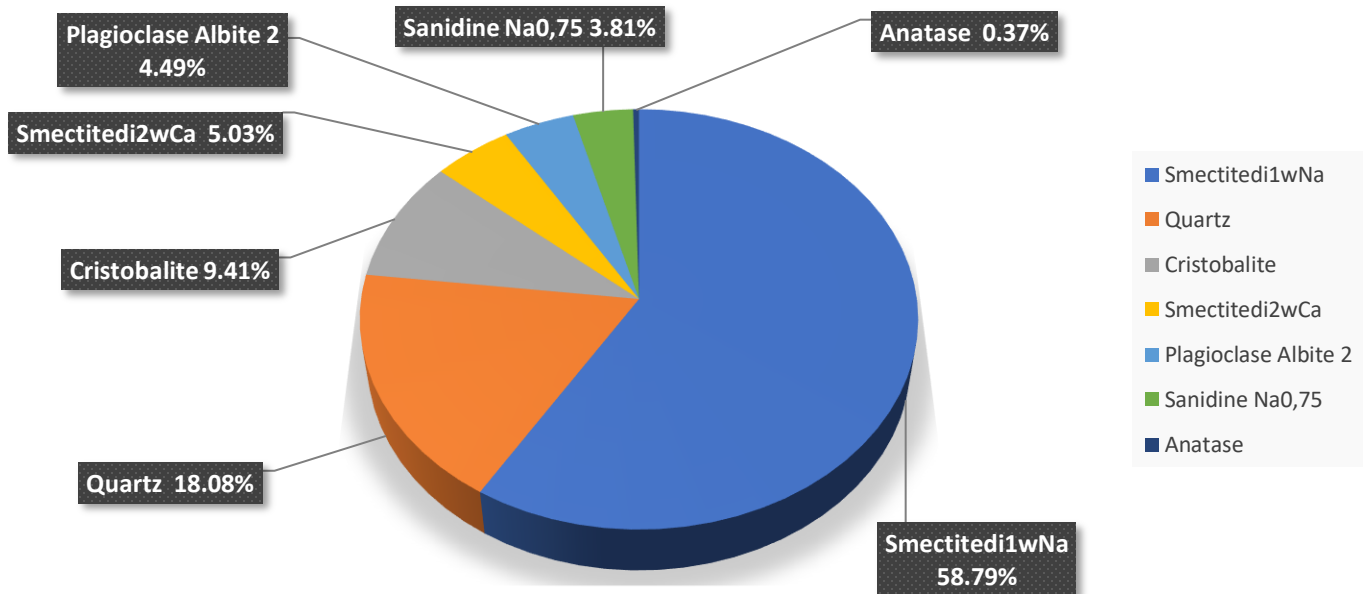
## DA9583-02



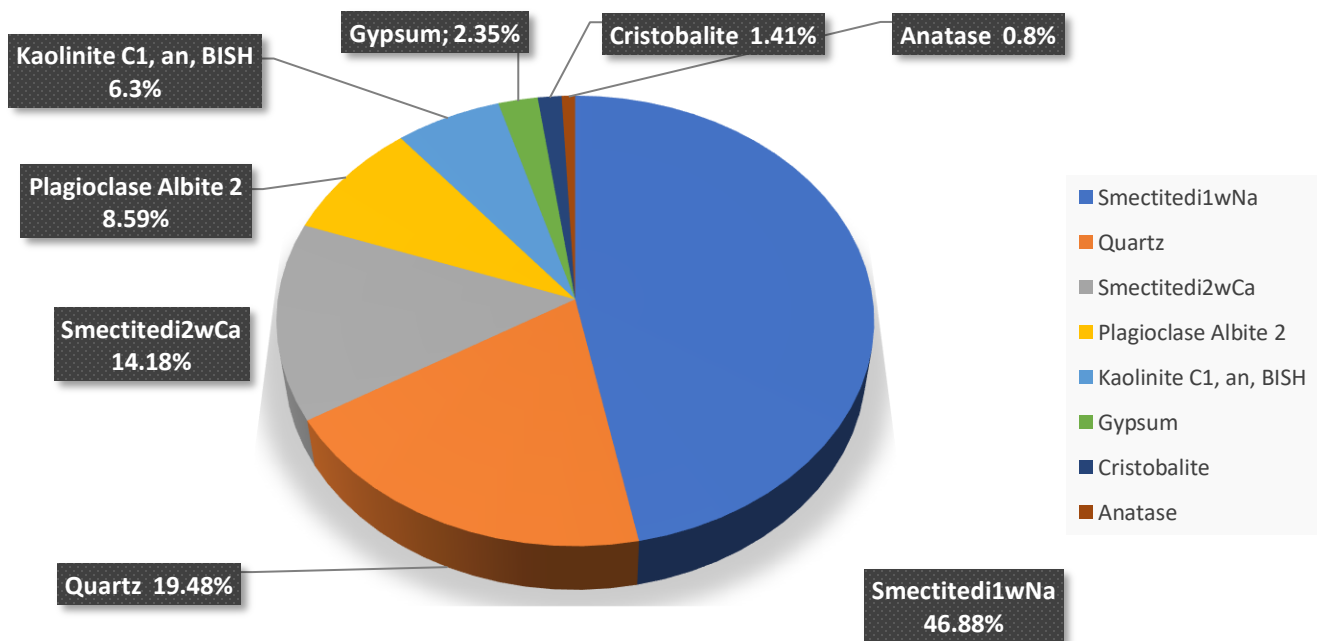
## Turkish 2



## Miles 1



## Miles 2



### Παράρτημα 3

Πίνακες αποτελεσμάτων από το τεστ με την μέθοδο της κεραμική πλάκας

1 <sup>η</sup> Μέτρηση							
A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμου (gr)	Βάρος δείγματος (gr)	Ολικό ξηρό (gr)	Ολικό μετά το test (gr)	Τιμή plate(%)	M.O. τιμής plate (%)
1	B.03086/7(1)	0,5994	0,5064	1,1058	4,1026	455,0553	<b>495,31765</b>
2	B.03086/7(2)	0,6420	0,5000	1,1420	4,4697	535,5800	
3	S01L00(1)	0,5945	0,5023	1,0968	4,7858	595,6002	<b>571,14203</b>
4	S01L00(2)	0,5913	0,5051	1,0964	4,5582	546,6838	
5	S10L00(1)	0,5866	0,5002	1,0868	5,2067	682,6669	<b>722,53872</b>
6	S10L00(2)	0,5890	0,5028	1,0918	5,6280	762,4105	
7	S11L00(1)	0,6179	0,5005	1,1184	5,4208	724,9750	<b>668,60712</b>
8	S11L00(2)	0,5904	0,5033	1,0937	4,8765	612,2392	

βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,633
Υγρό	1,2918

2 <sup>η</sup> Μέτρηση							
A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμου (gr)	Βάρος δείγματος (gr)	Ολικό ξηρό (gr)	Ολικό μετά το test (gr)	Τιμή plate(%)	M.O. τιμής plate (%)
1	B.03086/1(1)	0,6366	0,5038	1,1404	5,1466	670,7225	<b>683,0261</b>
2	B.03086/1(2)	0,5920	0,5032	1,0952	5,2658	695,3299	
3	B.03086/4(1)	0,6233	0,5029	1,1262	5,7987	801,7697	<b>794,3095</b>
4	B03086/4(2)	0,5882	0,5034	1,0916	5,7281	786,8494	
5	B-02323/3(1)	0,5862	0,5027	1,0889	2,5886	163,5568	<b>173,6568</b>
6	B-02323/3(2)	0,6291	0,5036	1,1327	2,6927	183,7569	
7	S04L00(1)	0,6232	0,5037	1,1269	4,0706	457,2563	<b>423,8189</b>
8	S04L00(2)	0,5900	0,5032	1,0932	3,7313	390,3816	

βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,6184
Υγρό	1,2637

3 <sup>η</sup> Μέτρηση							
A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμου (gr)	Βάρος δείγματος (gr)	Ολικό ξηρό (gr)	Ολικό μετά το test (gr)	Τιμή plate(%)	M.O. τιμής plate (%)
1	B.00268/2 (1)	0,6119	0,5026	1,1145	5,4580	726,7012	<b>729,6083</b>
2	B.00268/2 (2)	0,5845	0,5013	1,0858	5,4764	732,5155	
3	B.17010 (1)	0,6262	0,5023	1,1285	4,6195	560,2628	<b>540,2807</b>
4	B.17010 (2)	0,6014	0,5020	1,1034	4,4169	520,2988	
5	Moroccan 2 (1)	0,5988	0,5006	1,0994	4,1009	458,9093	<b>466,8902</b>
6	Moroccan 2 (2)	0,5756	0,5050	1,0806	4,2061	474,8713	
7	Turkish (1)	0,6274	0,5037	1,1311	4,2287	480,8418	<b>452,5704</b>
8	Turkish (2)	0,5770	0,5029	1,0799	3,9397	424,2991	

Βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,6290
Υγρό	1,3030

4 <sup>η</sup> Μέτρηση							
A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμου (gr)	Βάρος δείγματος (gr)	Ολικό ξηρό (gr)	Ολικό μετά το test (gr)	Τιμή plate(%)	M.O. τιμής plate (%)
1	Miles 2 (1)	0,6299	0,5024	1,1323	3,7078	373,2882	<b>372,1675</b>
2	Miles 2 (2)	0,6023	0,5015	1,1038	3,6923	371,0469	
3	Σαπωνίτης (1)	0,6023	0,5024	1,1047	3,5570	343,2723	<b>339,9622</b>
4	Σαπωνίτης (2)	0,5984	0,5042	1,1026	3,5316	336,6521	
5	Miles 1 (1)	0,6043	0,5039	1,1082	5,2174	671,4626	<b>669,7654</b>
6	Miles 1 (2)	0,6041	0,5042	1,1083	5,2026	668,0682	
7	Morocan 2 1% (1)	0,6114	0,5010	1,1124	5,1707	666,6068	<b>661,0060</b>
8	Morocan 2 1% (2)	0,6112	0,5032	1,1144	5,1312	655,4054	

Βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,6049
Υγρό	1,3300



5 <sup>η</sup> Μέτρηση							
A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμου (gr)	Βάρος δείγματος (gr)	Ολικό ξηρό (gr)	Ολικό μετά το test (gr)	Τιμή plate(%)	M.O. τιμής plate (%)
1	B.02323/3 4% (1)	0,6099	0,5037	1,1136	4,2080	466,0711	<b>466,5081</b>
2	B.02323/3 4% (2)	0,5972	0,5025	1,0997	4,2056	466,9453	
3	Miles 2 1% (1)	0,6072	0,5031	1,1103	4,3041	485,8477	<b>489,2934</b>
4	Miles 2 1% (2)	0,6091	0,5027	1,1118	4,3364	492,7392	

βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,6032
Υγρό	1,3567

6 <sup>η</sup> Μέτρηση							
A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμου (gr)	Βάρος δείγματος (gr)	Ολικό ξηρό (gr)	Ολικό μετά το test (gr)	Τιμή plate(%)	M.O. τιμής plate (%)
1	B.03086/4 1% (1)	0,6066	0,5051	1,1117	6,1029	844,9218	<b>866,4978</b>
2	B.03086/4 1% (2)	0,6060	0,5031	1,1091	6,3011	888,0739	
3	S04L00 1% (1)	0,6113	0,5045	1,1158	4,5430	536,8484	<b>535,1205</b>
4	S04L00 1% (2)	0,5951	0,5046	1,0997	4,5262	533,3928	
5	ΣΑΠΩΝΙΤΗΣ 2% (1)	0,6004	0,5042	1,1046	3,3292	296,4895	<b>299,0896</b>
6	ΣΑΠΩΝΙΤΗΣ 2% (2)	0,5973	0,5030	1,1003	3,3506	301,6899	
7	B.03086/7 1.5% (1)	0,6016	0,5033	1,1049	4,6440	558,4343	<b>546,9898</b>
8	B.03086/7 1.5% (2)	0,6012	0,5033	1,1045	4,5288	535,5454	

βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,6045
Υγρό	1,3301

7 <sup>η</sup> Μέτρηση							
A/A	Δείγμα	Βάρος ηθμου (gr)	Βάρος δείγματος (gr)	Ολικό ξηρό (gr)	Ολικό μετά το test (gr)	Τιμή plate(%)	M.O. τιμής plate (%)
1	B.17010 3% (1)	0,5972	0,5033	1,1005	5,3792	703,2188	<b>698,794018</b>
2	B.17010 3% (2)	0,5988	0,5026	1,1014	5,3291	694,3693	
3	B.03086/1 1% (1)	0,6027	0,5036	1,1063	5,8011	786,5171	<b>805,4239163</b>
4	B.03086/1 1% (2)	0,6098	0,5043	1,1141	5,9980	824,3308	
5	Turkish 2 1.5% (1)	0,6052	0,5009	1,1061	4,4955	530,6448	<b>517,187129</b>
6	Turkish 2 1.5% (2)	0,6082	0,5041	1,1123	4,3800	503,7294	

βάρος κενών ηθμών (gr)	
Ξηρό	0,5999
Υγρό	1,3366

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ahmed, A. A., Saaïd, I. M., Akhir, N. A. M., & Rashedi, M. (2016). *Influence of various cation valence, salinity, pH and temperature on bentonite swelling behaviour. In AIP Conference Proceedings (Vol. 1774, No. 1, p. 040005). AIP Publishing LLC.*
- Al-Ammar, E., Khan, Y., Malik, N. & Wani, N. (2010). *Development of low resistivity material for grounding resistance reduction. IEEE Int. Energy Conf. and Exhibition 700- 703.*
- Al-Qunaibit, M. H., Mekhemer, W. K. & Zaghloul, A. A. (2005). *The adsorption of Cu(II) ions on bentonite- a kinetic study. J. Colloid Interf. Sci., 283, 316-321.*
- Aradilla, D., Estrany, F., Casellas, F., Iribarren, J. I. & Aleman, C. (2014). *Allpolythiophene rechargeable batteries. Org. Electron., 15(1), 40–46.*
- Bahranowski, K., Klimek, A., Gawel, A., Serwika, M.E. (2021). *Rehydration Driven Na-activation of Bentonite-Evolution of the clay structure and composition.*
- Bailey, S. W. (1988). *Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy, Volume 19. Mineralogical Society of America. Washington.*
- Bergaya, F., Lagaly, G., Vayer, M. (2006). *Cation and anion exchange. Developments in Clay Science, Vol. 1, p. 979-1001.*
- Bergaya, F., Vayer, M., 1997. *CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. Applied Clay Science 12, p. 275–280.*
- Brigatti, M.F., Galan, E., Theng, B.K.G. (2006). *Structures and mineralogy of clay minerals. Chapter 2 in Handbook of Clay Science Developments of Clay Science 1. Elsevier, Amsterdam.*
- Bujdak, J., Madejova, J., Komadel, P. (2001). *Methylene blue interactions with reduced-charge smectites.*
- Bujdak, J., Janek, M., Madejova, J., Komadel, P. (1998). *Influence of the layer charge density of smectites on the interaction with methylene blue.*
- Choo, K., Y., Bai, K., (2016). *The effect of the mineralogical composition of various bentonites on CEC values determined by three different analytical methods.*
- Crocker, J., Poss, R., Hartmann, C. & Bhuthorndharaj, S. (2004). *Effects of recycled bentonite addition on soil properties, plant growth and nutrient uptake in a tropical sandy soil. Plant Soil, 267, 155-163.*

- Diblan, S. & Ozkan, M. (2013). *Effects of various clarification agents on the anthocyanins of red wines. GIDA - J. Food, 38(1), 47-54.*
- Foletto, E. L., Paz, D. S. & Gundel, A. (2013). *Acid-activation assisted by microwave of a Brazilian bentonite and its activity in the bleaching of soybean oil. Appl. Clay Sci., 83–84, 63–67.*
- Fratzl, P. & Weinkamer, R. (2007). *Nature's hierarchical materials. Prog. Mater. Sci., 52, 1263-1334.*
- Garzon, E., Sanchez-Soto, P. J. & Romero, E. (2010). *Physical and geotechnical properties of clay phyllites. Appl. Clay Sci., 48(3), 307–318.*
- Gast, R.G., (1977). *Surface and colloid chemistry. In: Dixon, J.B., Weed, S.B. (Eds.), Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 27–73.*
- Isabel Carretero, M. (2002). *Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. Appl. Clay Sci., 21, 155 – 163.*
- Karak, T., Das, D. K., Singh, U. K., & Maiti, D. (2005). *Influence of pH on soil charge characteristics and cadmium sorption in some noncontaminated soils of Indian subtropics. The Scientific World Journal, 5, 183–194.*
- Kawamata, J., Suzuki, Y., Tominaga, M. (2018). *From adsorbed dyes to optical materials.*
- Koch, D. (2002). *Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. Appl. Clay Sci., 21(1–2), 1–11.*
- Kumari, N., Chandra, M. (2021). *Basics of clay minerals and their characteristic properties.*
- Lacin, O., Sayan, E. & Kirali, E. G. (2013). *Optimization of acid-activated bentonites on bleaching of cotton oil. J. Chem. Soc. Pak, 35(4), 1053-1059.*
- Lagaly, G., Ogawa, M., Dekany, I. (2013). *Clay mineral-organic interactions. Chapter 10.3, p.437-474.*
- Lambri, M., Dordoni, R., Giribaldi, M., Violetta, M. R. & Giuffrida, M. G. (2012). *Heat-unstable protein removal by different bentonite labels in white wines. LWT-Food Sci. Technol., 46(2), 460-467.*
- Liu, X., Lu, X., Sprik, M., Cheng, J., Meijer, E. J., Wang, R. (2013). *Acidity of edge surface site of montmorillonite and kaolinite.*
- Lopez-Galindo, A., Viseras, C. & Cerezo, P. (2007). *Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. Appl. Clay Sci., 36, 51–63.*
- Madsen, F.T., Muller-Vonmoos, M. (1989). *The swelling behaviour of clays. Appl. Clay Sci., 4 : 143-156.*

- Mana, A., C., S., Hanafiah, M., M., Chowdhury, A., J., K. (2017). *Environmental characteristics of clay and clay-based minerals*.
- Mengpeng, C., Zhang, W., Sun, P. & Huang. L. (2013). *The Use of bentonite mud in the MTBM of the rock areas. In ICPTT 2012@ sBetter Pipeline Infrastructure for a Better Life, pp. 1665-1672*.
- Movahedi, M. M., Alipour, A., Mortazavi, S. A. R. & Tayebi, M. (2013). *Production of a novel mineral-based sun lotion for protecting the skin from biohazards of electromagnetic radiation in the UV region. J. Biomed. Physics Eng., 3(4), 1-4*.
- Murray, H.H. (2007). *Applied clay mineralogy "Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and common clays". Developments in clay science 2*.
- Novikova, L. (2016). *Adsorption of Industrial Pollutants by Natural and Modified Aluminosilicates. of clays and clay minerals. Clays and Clay Minerals: Geological Origin, Mechanical*
- Onal, M., (2006). *Determination of chemical formula of a smectite. Commun. Fac. Sci. Univ. Ank.B 52, 1–6*.
- Pateiro-Moure, M., Novoa-Munoz, J. C., Arias-Estévez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E. & Simal-Gandara, J. (2009). *Quaternary herbicides retention by the amendment of acid soils with a bentonite-based waste from wineries. J. Hazar. Mater., 164(2–3), 769–775*.
- Properties and Industrial Applications; Wesley, LR, Ed,p.380-395*.
- Ray, S. S. & Okamoto, M. (2003). *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog. Polym. Sci., 28, 1539–1641*.
- Savic, I., Stojiljkovic, S. I., Savic, M. I., & Gajic, D. (2014). *Industrial application*
- Scalia, J., Benson, I., Bohnhoff, C., Edil, G. & Shackelford, T. (2013). *Long-term hydraulic conductivity of a bentonite-polymer composite permeated with aggressive inorganic solutions. J. Geotech. Geoenviron. Eng., in press*.
- Schoonheydt, R.A., Johnston, C.T. (2011). *The surface properties of clay minerals. EMU Notes in Mineralogy, Vol. 11 (2011), Chapter 10, 337– 373*.
- Schoonheydt, R.A., Johnston, C.T. (2013). *Surface and interface chemistry of clay minerals. Handbook of Clay Science, Chapter 5, p.139-165*.
- Shira, P., Masters, J. & Sullivan, R. (2012). *Anti-erosion toothpaste composition. U.S. Patent No. 20,120,251,466*.

- Tian, L., Liu, J., Guo, X., Li, L. & Liu, X. (2013). *Effects of water saving materials on soil physical characters and maize yield in loess plateau*. *Adv. J. Food Sci. Technol.*, 5(2), 186-191.
- Tu, Y. P., He, J. L. & Zeng, R. (2006). *Lightning impulse performances of grounding devices covered with low-resistivity materials*. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 21, 1706-1713.
- Velde, B. (1995). Composition and mineralogy of clay minerals, in Velde, B., ed., *Origin and mineralogy of clays*. New York, Springer-Verlag, p. 8-42.
- Vhahangwele, M., (2015). *Remediation of acid mine drainage using magnesite and its bentonite clay composite*.
- Wang, S. W., Dong, Y. H., He, M. L., Chen, L. & Yu, X. J. (2009). *Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions*. *Appl. Clay Sci*, 43, 164-171.
- White, W.A., Pichler, E. (1959). *Water-Sorption Characteristics of clay Minerals*.
- Wilson, J. C. (2003). *The effect of iron on bentonite stability*. PhD Thesis, University of Bristol, UK.
- Yener, N., Bicer, C., Oanl, M., Sarikaya, Y. (2011). *Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders be methylene blue sorption*.

### **Ελληνική βιβλιογραφία**

- Μακρή, Π., (2011). *ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΛΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ ΣΕ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ ΤΗΝ ΝΗΣΟΥ ΜΗΛΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΜΠΕΤΟΝΙΤΩΝ*.

### **Ιστοσελίδες**

<http://skuld.bmsc.washington.edu/~meritt/bc530/bragg/>

