# ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

## ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**Εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων**


**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

# ¨ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΦΥΣΙΚΟ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΔΙΑΤΟΜΙΤΗ¨


**ΠΑΠΟΥΛΙΑΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ**


**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

κ. Ευάγγελος Γιδαράκος (επιβλέπων)

κ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

κ. Αλέξανδρος Κατσαούνης


**ΧΑΝΙΑ 2008**

# Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους, που ο καθένας με τον δικό του τρόπο με βοήθησε στην εκπόνηση της εργασίας μου.

Αρχικά θα ήθελε να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση του θέματος και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα. Καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας μου είχαμε μια άψογη συνεργασία και ήταν πάντα ένας πρόθυμος και ανεκτίμητος καθοδηγητής.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Μαρία Αϊβαλιώτη, που με την πολύτιμη εμπειρία και καθοδήγηση της, βοήθησε σημαντικά στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Ακόμα οφείλω να ευχαριστήσω το προσωπικό του εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης, στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις ειδικής επιφανείας και κατανομής εσωτερικών πόρων, το εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Πολύτεχνείου Κρήτης, στο οποίο πραγματοποιήθηκε η χημική ανάλυση καθώς και το προσωπικό του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολύτεχνείου Κρήτης, στο οποίο πραγματοποιήθηκε η ορυκτολογική ανάλυση.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Βασίλειο Γκέκα, που με ιδιαίτερη προθυμία μας παραχώρησε το εργαστήριο του, όταν αυτό χρειάστηκε, στο πλαίσιο της πειραματικής διαδικασίας.

# Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να ερευνηθεί η ικανότητα της διατομικής γης να προσροφά πετρελαϊκούς ρύπους και συγκεκριμένα BTEX και MtBE από υδατικό διάλυμα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε φυσική ακατέργαστη διατομική γη, καθώς και θερμικά τροποποιημένη διατομική γη στους 250, 350, 450 και 550$^oC$ (δείγματα Δraw, Δ250, Δ350, Δ450 και Δ550). Το φυσικό ακατέργαστο υλικό αναλύθηκε ορυκτολογικά και χημικά. Επίσης, τα πέντε δείγματα διατομικής γης εξετάστηκαν ως προς κάποια φυσικά χαρακτηριστικά τους, όπως η ειδική επιφάνεια, η κατανομή εσωτερικών πόρων, το pH και το μέγεθος των σωματιδίων.

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης εκτιμήθηκε ότι ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας είναι 25 ώρες. Ακόμα τα αποτελέσματα των πειραμάτων της κινητικής της προσρόφησης, για τα πέντε δείγματα διατομικής γης, εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και στο intraparticle μοντέλο διάχυσης. Διαπιστώθηκε ότι το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση BTEX και MtBE και στα πέντε δείγματα διατομικής γης, υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία: 20$^oC$, δόση προσροφητικού: 1gr/ 40mL, συγκέντρωση 5mg/ L).

Από τα αποτελέσματα της ισορροπίας της προσρόφησης διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα διατομικής γης Δ350 και Δ450 παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των ρύπων από το υδατικό διάλυμα για χαμηλές δόσεις προσροφητικού υλικού. Αντίθετα, το δείγμα διατομικής γης Δraw παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα απομάκρυνσης για υψηλές δόσεις προσροφητικού υλικού (4,6 gr). Ακόμα τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ισορροπίας της προσρόφησης, για τα πέντε δείγματα διατομικής γης, εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα μοντέλα Freundlich, Langmuir και στο μοντέλο γραμμικής ισόθερμης. Διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο Freundlich προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση BTEX και MtBE και στα πέντε δείγματα διατομικής γης, υπό συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας. Σε αρκετές περιπτώσεις και το μοντέλο Langmuir προσομοίαζε σε καλό βαθμό τα πειραματικά δεδομένα.

Τέλος τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν μια μειωμένη ικανότητα απομάκρυνσης του MtBE από τα υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης στα δείγματα της διατομικής γης. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι ο MtBE παρουσιάζει πολύ μεγάλη διαλυτότητα (42-54 g/L στους 20-25 °C) στην θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων αλλά και στην μικρή συγγένεια-προτίμηση των προσροφητικών υλικών της διατομικής γης προς την ουσία αυτή.

# Abstract

This study evaluats the efficiency of diatomaceous earth in the adsorption of petroleum pollutants -especially of methyl-tert-butyl ether (MtBE) and benzene, toluene, ethylbenzene, o-, m-, p-xylene (BTEX)- from aqueous solution. For this aim, natural raw diatomaceous earth was used, as well as thermally modified diatomaceous earth at 250, 350, 450 and 550 $^{o}$C. The code names Δraw, Δ250, Δ350, Δ450 and Δ550 were given to the samples respectively. The natural raw matter was analyzed both chemically and minerally. The five samples of diatomaceous earth were also examined for their natural characteristics, such as the surface area, the distribution of internal pores, pH and particle size. The results showed that the surface area of all five samples does not change significantly, mainly due to the low temperature treatment of diatomaceous earth.

By the results of the kinetic experiments of adsorption, the required time for the achievement of equilibrium was appreciated at 25 hours. These results were also examined for their adaptation in the kinetic models of pseudo-first order, pseudo-second order and the intraparticle model of diffusion. It was discovered that the kinetic model of pseudo-second order fits better to the adsorption of BTEX and MtBE for all five samples of diatomaceous earth, at the particular experimental conditions (temperature: 20$^{o}$C, dose of adsorbent: 1gr/40mL, pollutants concentration: 5mg/L).

The results of equilibrium of adsorption indicated that the samples of diatomaceous earth with the code name Δ350 and Δ450 presented greater efficiency in the removal of pollutants from the aqueous solution for low doses of absorbent. On the contrary, the Δraw sample of diatomaceous earth presents greater efficiency in their removal for high doses of absorbent (4,6 gr). The results of equilibrium experiments of adsorption for the five samples of diatomaceous earth were also examined as for their fitting in the models Freundlich, Langmuir and in the model of linear isothermal. It was realized that the Freundlich model fits better to the adsorption of BTEX and MtBE in all five samples of diatomaceous earth, under equilibrium conditions and steady temperature. However, in many cases, the Langmuir model also fitted adequately the experimental data.

Finally, the experimental data showed a diminished efficiency in the removal of MtBE from aqueous solutions through adsorption at the diatomaceous earth samples. This is mainly due to the fact that MtBE has great solubility (42-54 g/L στους 20-25 °C) at the process temperature of the experiments, but also to the small affinity-preference of the diatomaceous earth absorbents for this pollutant.

# **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

# 1. **Εισαγωγή**

Τα τελευταία χρόνια, με την ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνικών ανάλυσης μεγάλης ακρίβειας στον τομέα της περιβαλλοντικής ανάλυσης, έχουν συλλεχθεί σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα του περιβάλλοντος στο οποίο ζούμε, καθώς η ανίχνευση ουσιών σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις είναι πλέον δυνατή. Η κοινωνία μας παράγει και χρησιμοποιεί ένα μεγάλο αριθμό οργανικών χημικών ενώσεων, οι οποίες συνεχώς αυξάνονται. Λόγω της διαδεδομένης χρήσης τους και πάρα τους αυστηρούς κανονισμούς, που έχουν θεσπιστεί, ένα μεγάλο μέρος αυτών των χημικών ουσιών απελευθερώνεται στο έδαφος και στο υπόγειο νερό. Πολλές από τις ουσίες αυτές είναι τοξικές για τον άνθρωπο και παραμένουν στο έδαφος και τους υδάτινους αποδέκτες για πάρα πολλά χρόνια.

Η ρύπανση του εδάφους και του υπόγειου νερού από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες είναι ένα πολύ συχνό φαινόμενο, ειδικά σε περιοχές που έχουν εγκατασταθεί διυλιστήρια ή μονάδες αποθήκευσης πετρελαϊκών προϊόντων. Εντούτοις, τα τελευταία χρόνια γίνεται σταδιακά εμφανέστερο ότι πρόσθετα βενζίνης, όπως το MtBE και τα BTEX είναι πανταχού παρόντα στο παγκόσμιο περιβάλλον. Μάλιστα η συχνότητα ανίχνευσης του MtBE συναγωνίζεται άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), που παράγονται και χρησιμοποιούνται εδώ και πολύ περισσότερο καιρό, ενώ παράλληλα το μίγμα των BTEX βρίσκεται στις πρώτες 10 θέσεις των πιο συχνά εμφανιζόμενων ρύπων παγκοσμίως. Τέλος η παρουσία τους στα υδάτινα σώματα, που χρησιμοποιούνται ως δεξαμενές πόσιμου νερού (ποταμοί, λίμνες ή υπόγεια νερά), έχει ξυπνήσει την ανησυχία για τις πιθανές επιπτώσεις στους τελικούς χρήστες και στην υδρόβια ζωή.

Η απομάκρυνση BTEX και MtBE από τα υπόγεια νερά έχει μελετηθεί ευρέως και διάφορες διεργασίες έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς, συμπεριλαμβανομένης της βιοεξυγίανσης-βιοαποδόμησης, της εξάτμισης, της οξείδωσης, καθώς επίσης και της προσρόφησης. Εντούτοις, στην πράξη, η εφαρμογή αυτών των διεργασιών απομάκρυνσης των ρύπων, σε μεγάλη κλίμακα, παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα (εξάρτηση από την περιοχή, αποδοτικότητα και δαπάνες).

Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία που μπορεί να εφαρμοστεί είτε in-situ (με χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων) είτε ex-situ, είναι σχετικά απλή (έναντι άλλων) και μπορεί να επιτύχει αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις απομάκρυνσης. Ο ενεργός άνθρακας είναι ίσως το πιο ευρέως χρησιμοποιημένο προσροφητικό για τις οργανικές ενώσεις, είναι ένα σχετικά ακριβό υλικό και έχει επίσης ένα υψηλό κόστος αναγέννησης/επανενεργοποίησης. Επομένως, η έρευνα έχει στραφεί στην εύρεση νέων, κατά προτίμηση φυσικών, άφθονων και φτηνών υλικών για την αντικατάσταση του.

Ένα από αυτά τα φυσικά υλικά, στο οποίο έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση είναι η διατομική γη. Οι διατομίτες έχουν υψηλό πορώδες, υψηλή απορροφητικότητα και έχουν εξαιρετικές διηθητικές ιδιότητες, γεγονός που τους καθιστά ικανούς για την χρήση τους ως προσροφητικό υλικό.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να καθοριστεί η ικανότητα της διατομικής γης ως προσροφητικού υλικού για την απομάκρυνση πετρελαϊκών ρύπων (BTEX και MtBE) από υδατικό διάλυμα μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου.

# 2. Περιγραφή Ρύπων (pollutant)

## 2.1 Εισαγωγή

Κατά τη διάρκεια της προηγούμενης δεκαετίας, έγινε σταδιακά εμφανέστερο ότι πρόσθετα της βενζίνης, όπως το MtBE και τα BTEX είναι σχεδόν πανταχού παρόντα στο παγκόσμιο περιβάλλον. Μάλιστα η συχνότητα ανίχνευσης του MtBE συναγωνίζεται άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), που παράγονται και χρησιμοποιούνται εδώ και πολύ περισσότερο καιρό, (Ζαμπετάκης Α.Λ., Μανιός Β.Θ., Καρατζάς Γ., 2005). Από τους 40 πιο διαδεδομένους οργανικούς ρύπους, το μίγμα των BTEX βρίσκεται στις πρώτες 10 θέσεις των πιο συχνά εμφανιζόμενων παγκοσμίως (Βαμβασάκης Ι., 2007). Τέλος η παρουσία τους στα υδάτινα σώματα, που χρησιμοποιούνται ως δεξαμενές πόσιμου νερού (ποταμοί, λίμνες ή υπόγεια νερά) έχει ξυπνήσει την ανησυχία για τις πιθανές πηγές τους, την σταθερότητά τους και τις πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις (αισθητικές ή τοξικές) στους τελικούς χρήστες και στην υδρόβια ζωή.

## 2.2 BTEX

Το BTEX αποτελεί αρκτικόλεξο για τις ουσίες βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια (Benzene, Toluene, Ethyl-benzene, Xylenes). Οι ενώσεις αυτές αποτελούν μονοκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, είναι εξαιρετικά πτητικές, υδατοδιαλυτές και παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα.

### 2.2.1 Βενζόλιο (Benzene)

Το βενζόλιο (Benzene) είναι καρκινογόνο, ανήκει στους οργανικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, είναι διάφανο και εύφλεκτο υγρό, ενώ έχει χαρακτηριστική οσμή. Το βενζόλιο δεν χρησιμοποιείται πλέον ως πρόσθετο της βενζίνης και του αργού πετρελαίου, προστίθεται όμως στην παραγωγή φαρμάκων, πλαστικών και χρωμάτων, (Διαδικτυακή πηγή: [1]).

Το βενζόλιο ανακαλύφθηκε το 1825 από το Βρετανό Michael Faraday, ο οποίος το απομόνωσε από το πετρέλαιο και το ονόμασε "bicarburet of hydrogen". Το 1833, ο Γερμανός χημικός Eilhard Mitscherlich το κατασκεύασε με απόσταξη βενζοϊκού οξέος και ασβέστη. Το 1845, ο Βρετανός χημικός Charles Mansfield, σε συνεργασία με τον August Wilhelm von Hofmann, απομόνωσε το βενζόλιο από την πίσσα και 4 χρόνια αργότερα ξεκίνησε την πρώτη μαζική παραγωγή βενζολίου, βασιζόμενος στη μέθοδο απομόνωσης από πίσσα.

Ο μοριακός τύπος του βενζολίου ($C_6H_6$) αποτελούσε μυστήριο για αρκετό καιρό αφότου ανακαλύφθηκε, αφού δεν υπήρχε εξήγηση για τον αριθμό ατόμων άνθρακα και υδρογόνου. Ο χημικός Friedrich August Kekule von Stradonitz ήταν ο πρώτος που φαντάστηκε τη δομή του, δηλαδή την εναλλαγή της θέσης των διπλών δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα.

Με τη βοήθεια ακτινών Χ ανακαλύφθηκε, πως όλοι οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα έχουν το ίδιο μήκος, ενώ είναι γνωστό, πως ο απλός δεσμός είναι μεγαλύτερος από το διπλό δεσμό.

Επιπρόσθετα, η απόσταση ανάμεσα σε δύο ενωμένα άτομα του βενζολίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του διπλού δεσμού και ταυτόχρονα μικρότερη του μονού. Η περίπτωση αυτή ονομάζεται ηλεκτρονιακή μετακίνηση (electron delocalization).

Μέχρι και τις αρχές του 20$^{ου}$ αιώνα, το βενζόλιο χρησίμευε ως aftershave, εξαιτίας της ευχάριστης μυρωδιάς του. Μετά το 1920, χρησιμοποιήθηκε στη βιομηχανία, καθώς και στην παρασκευή του πρώτου καφέ decaffeinate, όμως οι προφανείς παρενέργειές του, οδήγησαν στην αντικατάστασή του και στις δύο περιπτώσεις.

Ως πρόσθετο της βενζίνης, το βενζόλιο αυξάνει τον αριθμό των οκτανίων, όμως η πιθανότητα να βρεθεί μέσω του καυσίμου στο υπόγειο νερό, οδήγησε τις Ηνωμένες Πολιτείες, καθώς και την Ευρωπαϊκή Ένωση να θεσπίσουν αυστηρούς νόμους, μειώνοντας τη συγκέντρωση βενζολίου στη βενζίνη στο 1%.

Η πλέον διαδεδομένη χρήση του είναι στην παραγωγή άλλων χημικών, όπως του στυρενίου, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή πλαστικών και άλλων πολυμερών, φαινολών για κόλλες και ρητίνες, καθώς και κυκλοεξανίου, το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή νάιλον. Λιγότερο συχνά χρησιμοποιείται στην παραγωγή ελαστικών, λιπαντικών, χρωμάτων, απορρυπαντικών, φαρμάκων, εκρηκτικών, εντομοκτόνων, καθώς επίσης και στον καπνό.

Η έκθεση σε βενζόλιο έχει πολύ σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία. Η εισπνοή πολύ μεγάλων ποσοτήτων μπορεί να προκαλέσει θάνατο, ενώ σε μικρότερες ποσότητες προκαλεί ζαλάδες, πονοκεφάλους και ταχυκαρδίες. Η κατανάλωση τροφών και ποτών, που περιέχουν μεγάλες ποσότητες βενζολίου, μπορεί να προκαλέσει εμετούς, ερεθισμούς στο στομάχι, υπνηλία και ενδεχομένως το θάνατο.

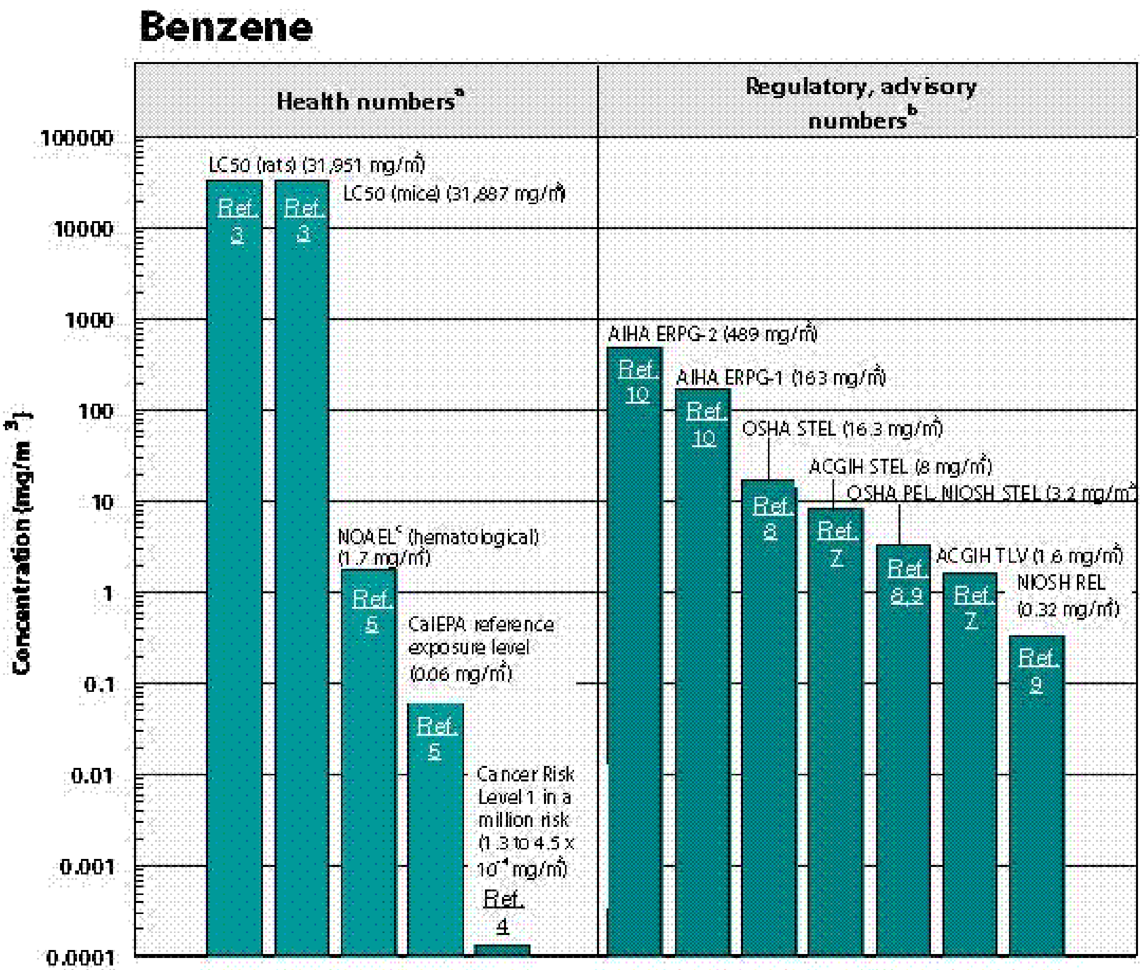
Η χειρότερη επίπτωση εξαιτίας συνεχούς έκθεσης σε βενζόλιο είναι στο αίμα, αφού μπορεί να προκαλέσει μείωση ερυθρών αιμοσφαιρίων, οδηγώντας σε αναιμία. Μπορεί επίσης να καταστρέφει το μυελό των οστών και να εξασθενεί το ανοσοποιητικό σύστημα. Υπάρχουν ακόμα περιπτώσεις διαταραχής του γυναικείου κύκλου, ενώ δεν είναι ακόμα γνωστό, εάν επηρεάζει τη γονιμότητα ή τις εγκύους. Πειράματα σε ζώα έδειξαν νεογνά μικρού βάρους, καθυστερημένη ανάπτυξη του σκελετού και καταστροφή του μυελού των οστών.

Το Υπουργείο Υγείας των Η.Π.Α. (D.H.H.S.) κατηγοριοποιεί το βενζόλιο ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο, αφού συνεχής έκθεση σε υψηλά επίπεδα στον αέρα μπορεί να προκαλέσει λευχαιμία και πιο συγκεκριμένα την Οξεία Μυελώδη Λευχαιμία.

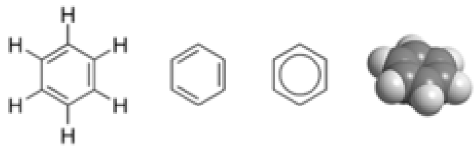
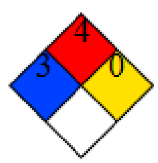
Για τον εντοπισμό της έκθεσης σε βενζόλιο, έχουν αναπτυχθεί αρκετά tests, με ανίχνευση στην αναπνοή και στο αίμα. Και στις δύο περιπτώσεις, η εξέταση θα πρέπει να γίνεται σχετικά σύντομα από την έκθεση, αφού το βενζόλιο εξαφανίζεται αμέσως από το αίμα, ενώ εξαιτίας του μεταβολισμού του, μπορεί να εντοπιστεί και στα ούρα.

Σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (us. Environmental Protection Agency - E.P.A.), το μέγιστο επιτρεπτό όριο βενζολίου στο πόσιμο νερό είναι 5 μg/l (0.005 mg/l). Επίσης για τον εισπνεόμενο αέρα η αμερικανική Υπηρεσία Ασφάλειας και Υγείας (OSHA) έχει θέσει ως επιτρεπτό όριο έκθεσης το  0,5 ppm για 8ωρη παραμονή στο χώρο εργασίας, για 40 ώρες την εβδομάδα.

Τέλος, η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος της Καλιφόρνιας (CalEPA) έχει καθιερώσει ένα χρόνιο επίπεδο έκθεσης αναφοράς 0,06 mg/m$^3$ για το βενζόλιο, βασισμένο σε αιματολογικά αποτελέσματα στους ανθρώπους (Διαδικτυακή πηγή: [6]).




**Γράφημα 1** Δεδομένα για την υγείας από την έκθεση μέσω εισπνοής. Λεπτομερής περιγραφή των παραπάνω παραμέτρων παρουσιάζεται στο Παράρτημα Ι (Διαδικτυακή πηγή: [6]).

| **Βενζόλιο** | |
|---|---|
|  | |
| Μοριακός Τύπος | $C_6H_6$ |
| Μοριακό Βάρος | 78.1121 g/mol |
| **Ιδιότητες** | |
| Πυκνότητα | 0.8786 g/cm³, liquid |
| Σημείο τήξης | 5.5 °C (278.6 K) |
| Σημείο βρασμού | 80.1 °C (353.2 K) |
| Διαλυτότητα στο ύδωρ | 1.79 g/L (25 °C) |
| Ιξώδες | 0.652 cP at 20 °C |
| Σταθερά Henry | 0.55 kPam$^3$/mol (25$^o$C) |
| Τάση ατμών | 95.2 mm Hg (20$^o$C) |
| Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού | 2.13 log$K_{ow}$ (20$^o$C) |
| **Επικινδυνότητα** | |
| Ευρωπαϊκή Ένωση | Εύφλεκτο |
| | Καρκινογενές |
| | Μεταλλαξιογόνο |
| | Τοξικό |
| NFPA 704 |   |
| Σημείο ανάφλεξης | -11$^o$C |
| Σημείο αυτανάφλεξης | 561 $^o$C |

**Πίνακας 1** Βασικές Ιδιότητες Βενζολίου (Benzene) (Διαδικτυακή πηγή: [1]).

### 2.2.2 Τολουόλιο (Toluene)

Το Τολουόλιο (Toluene), γνωστό και ως μεθυλο-βενζόλιο είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, σχεδόν αδιάλυτος στο νερό, με χαρακτηριστική οσμή. Χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλύτης στη βιομηχανία (Διαδικτυακή πηγή: [4]).

Το όνομα Τολουόλιο αρχικά προσδιόριζε την αρωματική ουσία, που προέρχεται από το δέντρο «Myroxylon balsam», από το οποίο απομονώθηκε η συγκεκριμένη ουσία για πρώτη φορά. Το όνομά του εμπνεύσθηκε ο Jons Jakob Berzelius.

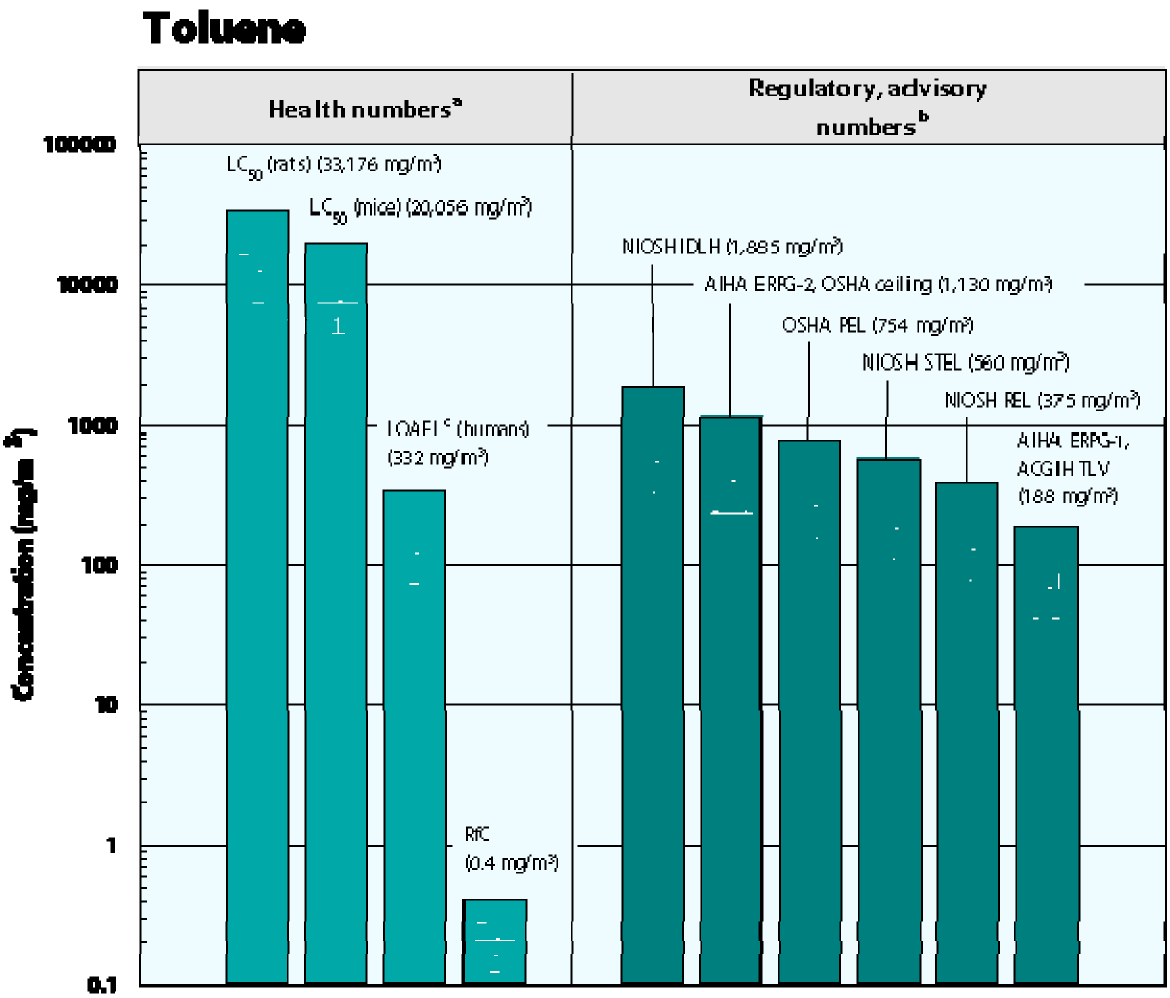
Το Τολουόλιο αντιδρά ως απλός αρωματικός υδρογονάνθρακας, ως ηλεκτρονιόφιλος αρωματικός υποκαταστάτης. Η μεθυλομάδα είναι περίπου 25 φορές πιο δραστική από το απλό Βενζόλιο σε παρόμοιες αντιδράσεις. Σε περίπτωση νιτροποίησής του δίνει τα όρθο- και πάρα-νιτρο- τολουόλιο ισομερή, ενώ σε περίπτωση θέρμανσης προκύπτει το δι-νιτρο-τολουόλιο και τελικά το τρι-νιτρο-τολουόλιο, το οποίο κοινώς αποκαλείται TNT και αποτελεί εκρηκτική ύλη.

Το Τολουόλιο αποτελεί κοινό διαλύτη για χρώματα, πλαστικό, μελάνι, κόλλες, δέρματα και άλλα χημικά παράγωγα. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή του αφρού της πολυουρεθάνης, φαινολών και, όπως ήδη αναφέρθηκε, στην παραγωγή TNT. Όπως και το βενζόλιο, μπορεί να αυξήσει τα οκτάνια σε καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης.

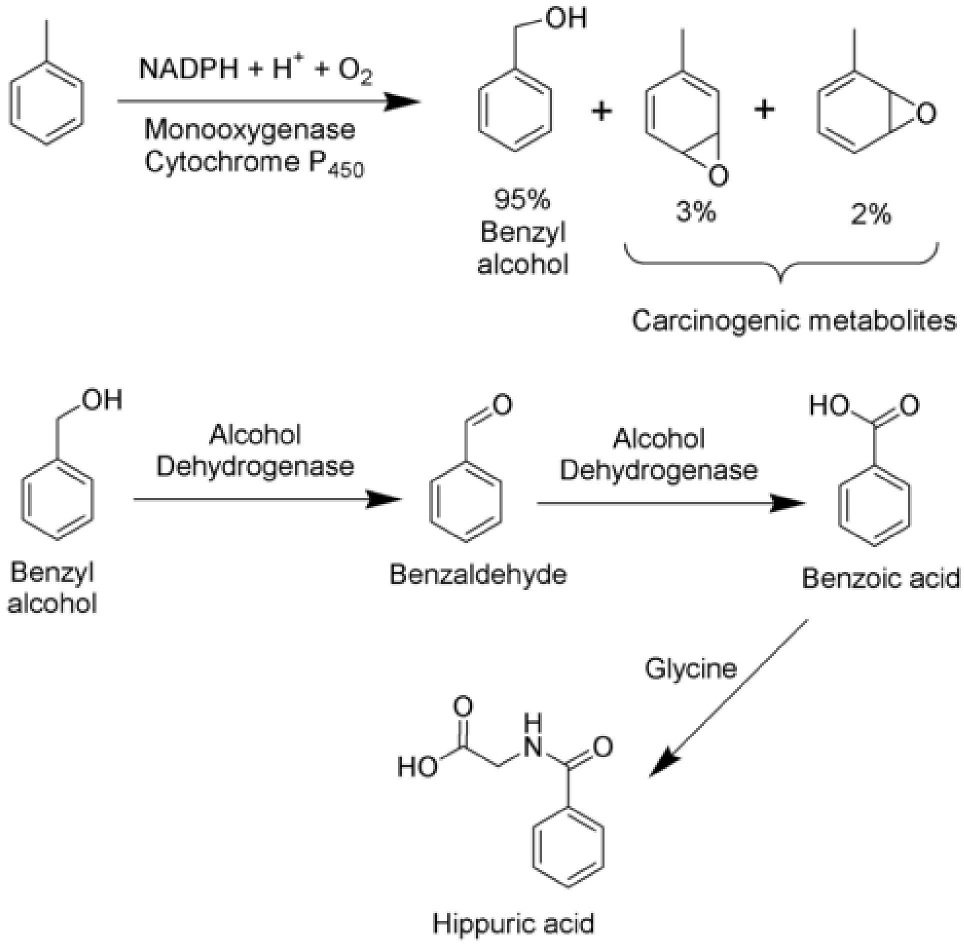
Η εισπνοή μικρών ποσοτήτων ατμών τολουολίου μπορεί να μην αποδεικνύεται τοξική, όμως σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί ναυτίες, ενώ συχνή και διαρκής εισπνοή του για μεγάλα χρονικά διαστήματα μπορεί να προκαλέσει μη αναστρέψιμες εγκεφαλικές βλάβες. Το τολουόλιο δεν εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα μόνο μέσω της εισπνοής, αλλά και μέσω της επαφής του ανθρώπου με το έδαφος.

Η πολύ μικρή διαλυτότητα του τολουολίου στο νερό επηρεάζει και το μεταβολισμό του στο ανθρώπινο σώμα, αφού δεν μπορεί να εξαχθεί από αυτό μέσω των ούρων ή των κοπράνων. Έτσι, κατά το μεταβολισμό του, 95% οξειδώνεται σε βενζοϊκή αλκοόλη, ενώ το υπόλοιπο 5% είναι υπεύθυνο για τις σοβαρές βλάβες των κυττάρων.

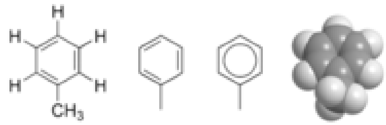
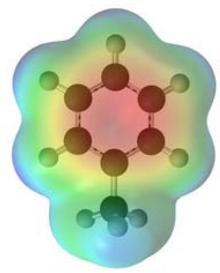
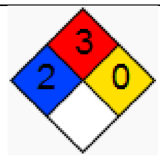
Σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (us. Environmental Protection Agency - E.P.A.), το μέγιστο επιτρεπτό όριο τολουολίου στο πόσιμο νερό είναι 0,8 mg/l. Επίσης σύμφωνα με την E.P.A., η συγκέντρωση αναφοράς (RfC) για το τολουόλιο είναι 0,4 $mg/m^3$, βασισμένο σε νευρολογικά αποτελέσματα στους ανθρώπους και σε εκφυλισμό του ρινικού επιθηλίου που έχει παρατηρηθεί σε αρουραίους. Τέλος, η δόση αναφοράς (RfD) για το τολουόλιο είναι 0,2 mg/kg/d (mg ουσίας/kg σώματος/d), βασισμένο στις αλλαγές στο βάρος συκωτιού και νεφρών στους αρουραίους (Διαδικτυακή πηγή: [9]).




**Γράφημα 2** Δεδομένα για την υγείας από την έκθεση μέσω εισπνοής. Λεπτομερής περιγραφή των παραπάνω μεγεθών παρουσιάζεται στο Παράρτημα Ι (Διαδικτυακή πηγή: [9]).




**Εικόνα 1** Μεταβολισμός Τολουολίου (Toluene) (Διαδικτυακή πηγή: [4]).

| **Τολουόλιο** | |
|---|---|
|  | |
|  | |
| Μοριακός Τύπος | $C_7H_8$ ($C_6H_5CH_3$) |
| Μοριακό Βάρος | 92.14 g / mol |
| **Ιδιότητες** | |
| Πυκνότητα | 0.8669g/cm$^3$, liquid |
| Σημείο τήξης | -93 ° C |
| Σημείο βρασμού | 110.6 ° C |
| Διαλυτότητα στο ύδωρ | 0.053 g/100 mL (20-25 ° C) |
| Ιξώδες | 0.590 cP (20 ° C) |
| **Επικινδυνότητα** | |
| Ευρωπαϊκή Ένωση | Εύφλεκτο |
| NFPA 704 |   |
| Σημείο ανάφλεξης | 4$^o$C |

**Πίνακας 2** Βασικές Ιδιότητες για το Τολουόλιο (Toluene) (Διαδικτυακή πηγή: [4]).

### 2.2.3 Αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl-benzene)

Το Αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl-benzene) είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, διάφανος, σχετικά αδιάλυτος στο νερό με χαρακτηριστική οσμή, ενώ χρησιμοποιείται κυρίως στην πετροχημική βιομηχανία (Διαδικτυακή πηγή: [2]).

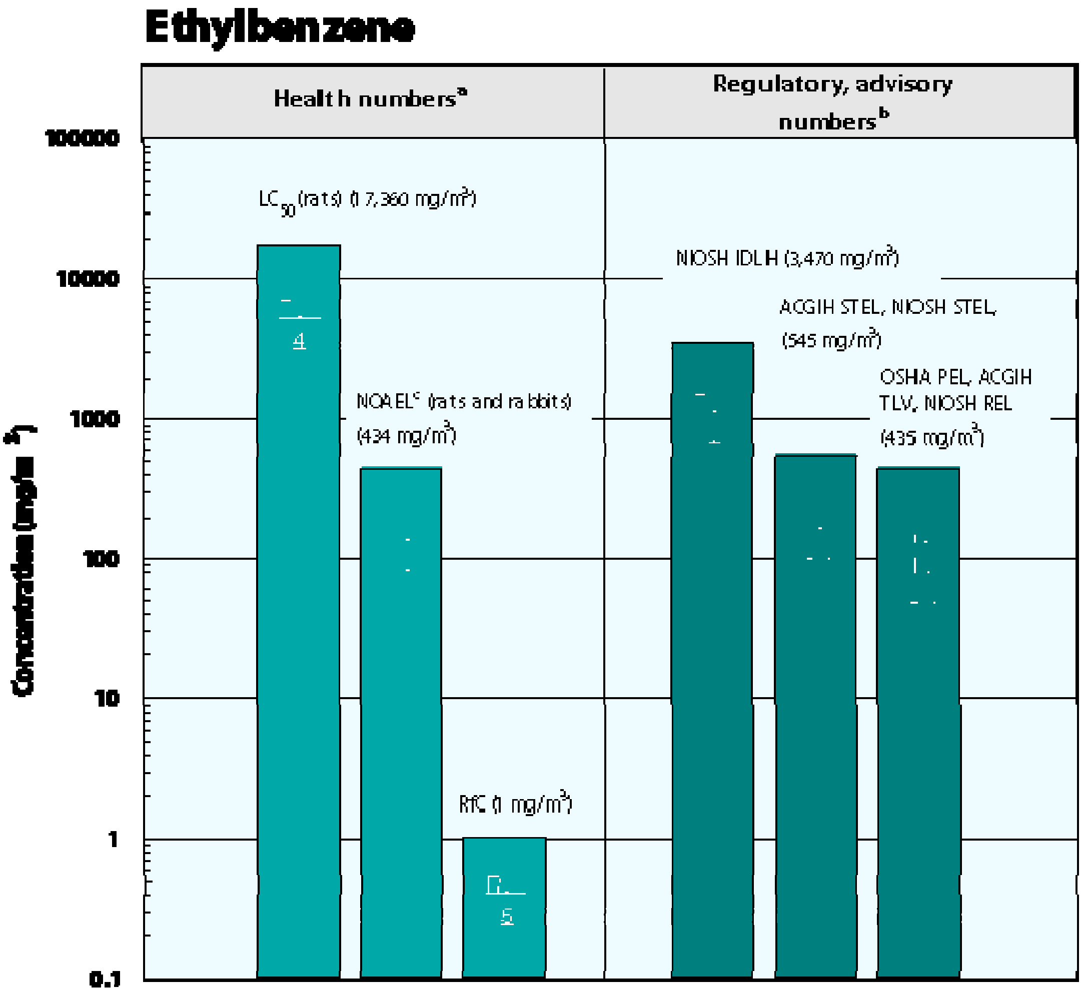
Το αιθυλο-βενζόλιο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στην πετροχημική βιομηχανία ως ενδιάμεσο συστατικό της παραγωγής στυρενίου, το οποίο αν πολυμεριστεί δίνει το πολυστυρένιο, που συνήθως χρησιμοποιείται ως πλαστικό.

Το Αιθυλο-βενζόλιο είναι ένα εύφλεκτο και εκρηκτικό υγρό, οι ατμοί του είναι βαρύτεροι από τον αέρα, ενώ σε υγρή μορφή, επιπλέει στην επιφάνεια του νερού και μπορεί να προκαλέσει ανάφλεξη και φωτιά. Σε ανάφλεξη, μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς και να απελευθερώσει τοξικά αέρια, ενώ μπορεί και να αντιδράσει με οξειδωτικά υλικά. Είναι διαλυτό σε αλκοόλ και αιθέρες, εξατμίζεται σε θερμοκρασία δωματίου και καίγεται εύκολα. Επίσης, βρίσκεται κυρίως ως ατμός, αφού μεταφέρεται εύκολα στον αέρα από το νερό και το έδαφος.

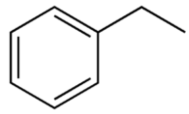
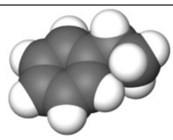
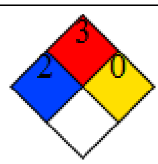
Το αιθυλο-βενζόλιο βρίσκει κυρίως χρήση στην παραγωγή στυρενίου και συνθετικών πολυμερών, καθώς επίσης και ως διαλύτης, ως συστατικό της ασφάλτου, συνθετικών ελαστικών, καυσίμων, χρωμάτων, μελανιών και καπνού. Επιπλέον, αποτελεί συστατικό άλλων χημικών, όπως η ακετοφαινόλη, το δι-αιθυλο-βενζόλιο, τα θειικά οξέα του αιθυλο-βενζολίου, όπως και η άλφαμεθυλο-βενζοϊκή αλκοόλη.

Η έκθεση σε αιθυλο-βενζόλιο μπορεί να ερεθίσει τα μάτια, το συκώτι και το αναπνευστικό σύστημα. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλούνται ζαλάδες και λιποθυμίες, ενώ σε ακόμη υψηλότερα επίπεδα, μπορεί να προκαλέσει παράλυση και ενδεχομένως θάνατο. Καθώς εισπνέεται αέρας, που περιέχει αιθυλο-βενζόλιο, αυτό εισέρχεται στο σώμα άμεσα, μέσω των πνευμόνων, ενώ το ίδιο συμβαίνει και μέσω του στομαχιού κατά την κατάποση φαγητού και ποτού. Στην υγρή φάση, μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό μέσω του δέρματος, χωρίς να συμβαίνει το ίδιο με ατμούς αιθυλοβενζολίου.

Σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (us. Environmental Protection Agency - E.P.A.), το μέγιστο επιτρεπτό όριο αιθυλο-βενζολίου στο πόσιμο νερό είναι 0,3 mg/l. Επίσης σύμφωνα με την E.P.A., η συγκέντρωση αναφοράς (RfC) για το αιθυλοβενζόλιο είναι 1 $mg/m^3$, βασισμένο στην ανάπτυξη τοξικότητας σε αρουραίους και κουνέλια. Τέλος, η δόση αναφοράς (RfD) για το αιθυλοβενζόλιο είναι 0,1 mg/kg/d (mg ουσίας/kg σώματος/d), βασισμένο στην τοξικότητα συκωτιού και νεφρών σε αρουραίους (Διαδικτυακή πηγή: [7]).




**Γράφημα 3** Δεδομένα για την υγείας από την έκθεση μέσω εισπνοής. Λεπτομερής περιγραφή των παραπάνω μεγεθών παρουσιάζεται στο Παράρτημα Ι (Διαδικτυακή πηγή: [7]).

| | |
|---|---|
| **Αιθυλο-βενζόλιο** | |
|  | |
|  | |
| Μοριακός Τύπος | $C_8H_{10}$ |
| Μοριακό Βάρος | 106.167 g/mol |
| **Ιδιότητες** | |
| Πυκνότητα | 0.867 g/cm$^3$, liquid |
| Σημείο τήξης | -95 °C (188 K) |
| Σημείο βρασμού | 136 °C (409 K) |
| Διαλυτότητα στο ύδωρ | 0.015 g/100 ml (20 °C) |
| Ιξώδες | 0.669 cP (20 °C) |
| Σταθερά Henry | 0.80 kPam$^3$/mol (25$^o$C) |
| Τάση ατμών | 9.5 mm Hg (20$^o$C) |
| Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού | 3.15 log$K_{ow}$ (20$^o$C) |
| **Επικινδυνότητα** | |
| Ευρωπαϊκή Ένωση | Εύφλεκτο |
| NFPA 704 |  |
| Σημείο ανάφλεξης | 15-20 $^o$C |

**Πίνακας 3** Βασικές Ιδιότητες για το Αιθυλο-Βενζόλιο (Διαδικτυακή πηγή: [2]).

### 2.2.4 Ξυλόλια ή Ξυλένια (Xylenes)

Με τον όρο Ξυλόλια ή Ξυλένια (Xylenes) περιγράφεται μια ομάδα τριών συστατικών της βενζίνης, η οποία περιλαμβάνει τα όρθο- (o), μετά- (m), πάρα- (p) ισομερή του δι-μεθυλο-βενζολίου. Τα γράμματα o, m, p συμβολίζουν αντίστοιχα το άτομο άνθρακα του μορίου του βενζολίου, στο οποίο συνδέεται το κάθε μεθύλιο (Διαδικτυακή πηγή: [5]).

Για να αριθμησθούν τα άτομα άνθρακα, ξεκινώντας από έναν από αυτούς που συνδέονται με το μεθύλιο, αριθμείται με φορά προς το δεύτερο άτομο άνθρακα, που φέρει μεθύλιο. Το όρθο-ξυλόλιο είναι το ισομερές, όπου το δεύτερο μεθύλιο συνδέεται με το αμέσως επόμενο άτομο άνθρακα από το πρώτο, έτσι κατά IUPAC ονομάζεται 1,2-δι-μεθυλο-βενζόλιο. Αντίστοιχα, τα ισομερή μετά- και πάρα-ξυλόλια ονομάζονται κατά IUPAC 1,3-δι-μεθυλοβενζόλιο και 1,4-δι-μεθυλο-βενζόλιο.

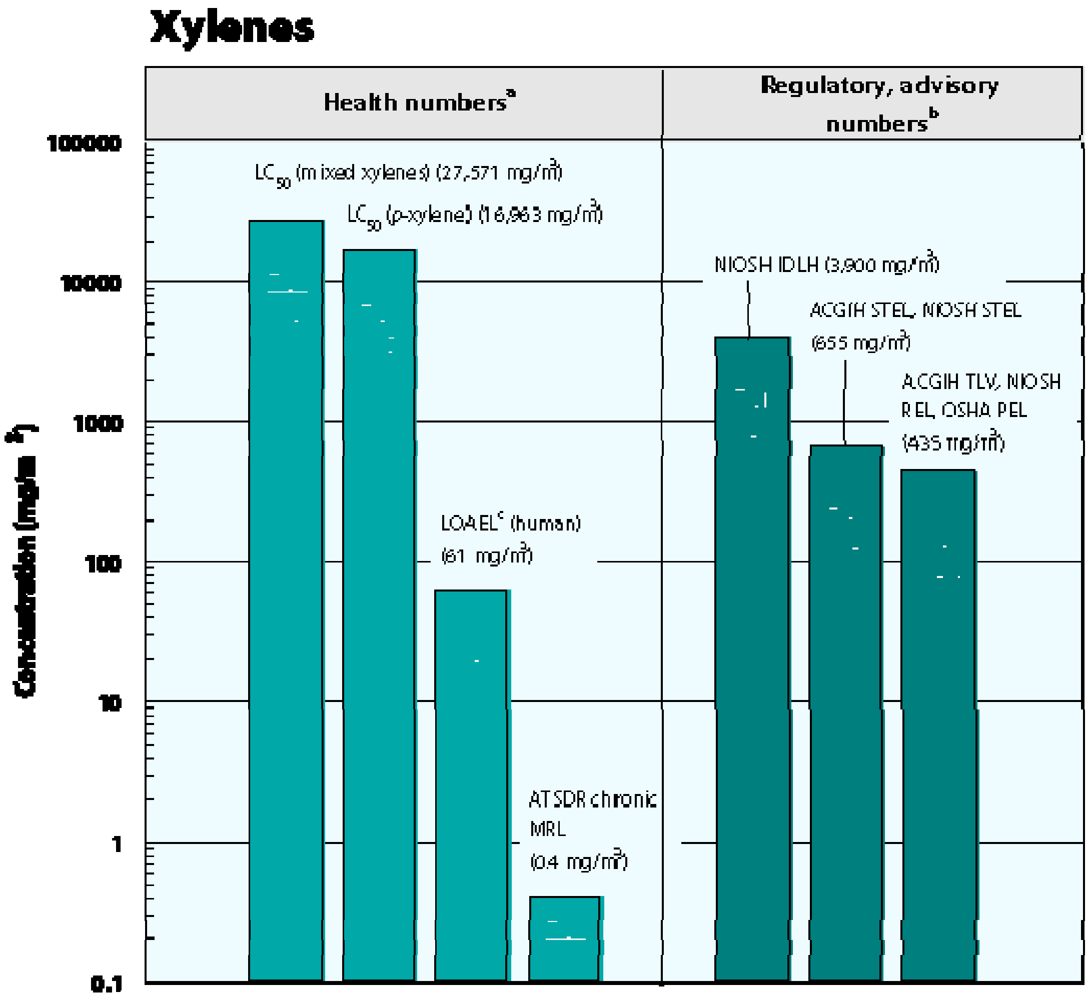
Τα ξυλόλια είναι διαφανή και εύφλεκτα υγρά με χαρακτηριστική οσμή, τα οποία εμφανίζονται στο πετρέλαιο και στο κάρβουνο, ενώ σχηματίζονται κατά τη διάρκεια πυρκαγιών σε δάση. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4 που ακολουθεί, οι χημικές ιδιότητες από ισομερές σε ισομερές διαφέρουν ελάχιστα.

Οι χημικές βιομηχανίες παράγουν ξυλόλια από πετρέλαιο, αφού αποτελούν ένα από τα 30 πρώτα σε παραγωγή χημικά στις Η.Π.Α. και χρησιμοποιούνται ως διαλύτες σε βιομηχανίες εκτύπωσης, ελαστικών και δερμάτων. Πιο συγκεκριμένα, το πάρα-ξυλόλιο συμβάλει στην παραγωγή τετραθαλικού οξέος, το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή άλλων πολυμερών. Επιπλέον, βρίσκει εφαρμογή ως γυαλιστικό του χάλυβα, εντομοκτόνο, πρόσθετο χρωμάτων, βερνικιών, ενώ ανιχνεύεται σε μικρές ποσότητες σε καύσιμα αυτοκινήτων και αεροπλάνων.

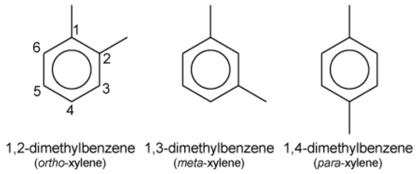
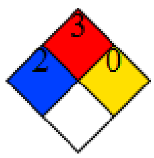
Τα ξυλόλια επηρεάζουν κυρίως τον εγκέφαλο, αφού για μικρές περιόδους έκθεσης (έως και 14 μέρες) σε μεγάλο επίπεδο προκαλούνται πονοκέφαλοι, αδυναμία των μυών, ζαλάδες και χάσιμο ισορροπίας, ενώ είναι επίσης υπεύθυνα για ερεθισμούς σε δέρμα, μάτια και αναπνευστικό σύστημα, δηλαδή δυσκολία στην αναπνοή, μειωμένες αντιδράσεις, κενά μνήμης, πόνους στο στομάχι και σε πολύ υψηλά επίπεδα προκαλείται θάνατος.

Εκτός από την απευθείας έκθεση σε αυτά, ο άνθρωπος μπορεί να επηρεαστεί ερχόμενος σε επαφή με ρυπασμένο - λόγω διαρροών πετρελαϊκών προϊόντων – έδαφος και ενδεχομένως παρουσίας ρυπασμένου υπόγειου νερού.

Σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (us. Environmental Protection Agency - E.P.A.), το μέγιστο επιτρεπτό όριο ξυλένιων στο πόσιμο νερό είναι 0,6 mg/l. Επίσης, η δόση αναφοράς (RfD) για τα μικτά ξυλόλια είναι 2 mg/kg/d (mg ουσίας/kg σώματος/d), βασισμένο στην υπερδραστηριότητα, το μειωμένο βάρος σώματος και την αυξανόμενη θνησιμότητα στε αρουραίους (Διαδικτυακή πηγή: [10]).




**Γράφημα 4** Δεδομένα για την υγείας από την έκθεση μέσω εισπνοής. Λεπτομερής περιγραφή των παραπάνω μεγεθών παρουσιάζεται στο Παράρτημα Ι (Διαδικτυακή πηγή: [10]).

| **Ξυλένιο** | | | | |
|---|---|---|---|---|
|  | | | | |
| Κοινό όνομα | Xylenes | *o*-Xylene | *m*-Xylene | *p*-Xylene |
| Συστηματικό όνομα | Dimethylbenzenes | 1,2-Dimethylbenzene | 1,3-Dimethylbenzene | 1,4-Dimethylbenzene |
| Μοριακός Τύπος | $C_8H_{10}$ ($C_6H_4C_2H_6$) | | | |
| Μοριακό Βάρος | 106.16 g/mol | | | |
| **Ιδιότητες** | | | | |
| Πυκνότητα | 0.864 g/mL, (liquid) | 0.88 g/mL, (liquid) | 0.86 g/mL, (liquid) | 0.86 g/mL, (liquid) |
| Σημείο τήξης | -47.4°C (226 K) | −25°C (248 K) | −48°C (225 K) | 13°C (286 K) |
| Σημείο βρασμού | 138.5°C (412 K) | 144°C (417 K) | 139°C (412 K) | 138°C (411 K) |
| Διαλυτότητα στο ύδωρ | - | 175 mg/l (25 °C) | 157 mg/l (25 °C) | 198mg/l (25 °C) |
| Σταθερά Henry | - | 0.50kPa$m^3$/mol (25$^o$C) | - | 0.71kPa$m^3$/mol (25$^o$C) |
| Τάση ατμών | - | 6.6 mm Hg (20$^o$C) | - | - |
| Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού | - | 2.77 log$K_{ow}$ (20$^o$C) | 3.20 log$K_{ow}$ (20$^o$C) | 3.15 log$K_{ow}$ (20$^o$C) |
| **Επικινδυνότητα** | | | | |
| Ευρωπαϊκή Ένωση | | Εύφλεκτο<br>Επιβλαβή | | |
| NFPA 704 | |  | | |
| Σημείο ανάφλεξης | 24 °C (75 °F) | 17 °C (63 °F) | 25 °C (77 °F) | 25 °C (77 °F) |

**Πίνακας 4** Βασικές Ιδιότητες για τα Ξυλόλια ή Ξυλένια (Xylenes) (Διαδικτυακή πηγή: [5]).

## 2.3 MtBE

Ο MtBE (Methyl tert-Butyl Ether) αποτελεί ένα ευδιάλυτο χημικό συστατικό, το οποίο παράγεται από τη χημική αντίδραση της μεθανόλης και του ισοβουτυλενίου και χρησιμοποιείται κυρίως ως πρόσθετο οξυγόνου καυσίμων μηχανών εσωτερικής καύσης. Στην οργανική χημεία συναντάται ως φτηνός διαλύτης με ιδιότητες παραπλήσιες του δι-αιθυλ-αιθέρα, αλλά με υψηλότερο σημείο βρασμού και μικρότερη διαλυτότητα στο νερό (Διαδικτυακή πηγή: [3]).

Το MtBE χρησιμοποιήθηκε στις Η.Π.Α. ως πρόσθετο στη βενζίνη από το 1979, όταν και αντικατέστησε τον τετρααιθυλικό μόλυβδο, προκειμένου να προσθέσει επιπλέον οκτάνια και να αποτραπούν ζημιές στους κινητήρες. Το 1992 άρχισε να χρησιμοποιείται εντατικότερα, όμως το 1999 για πρώτη φορά απαγορεύτηκε εξαιτίας κατηγοριών για προκλήσεις προβλημάτων υγείας. Η πρώτη παρατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων MtBE έγινε το 1995 στην Santa Monica και στον έλεγχο που ακολούθησε βρέθηκαν δεκάδες χιλιάδων περιοχές επιβαρυμένες από το ρύπο αυτό.

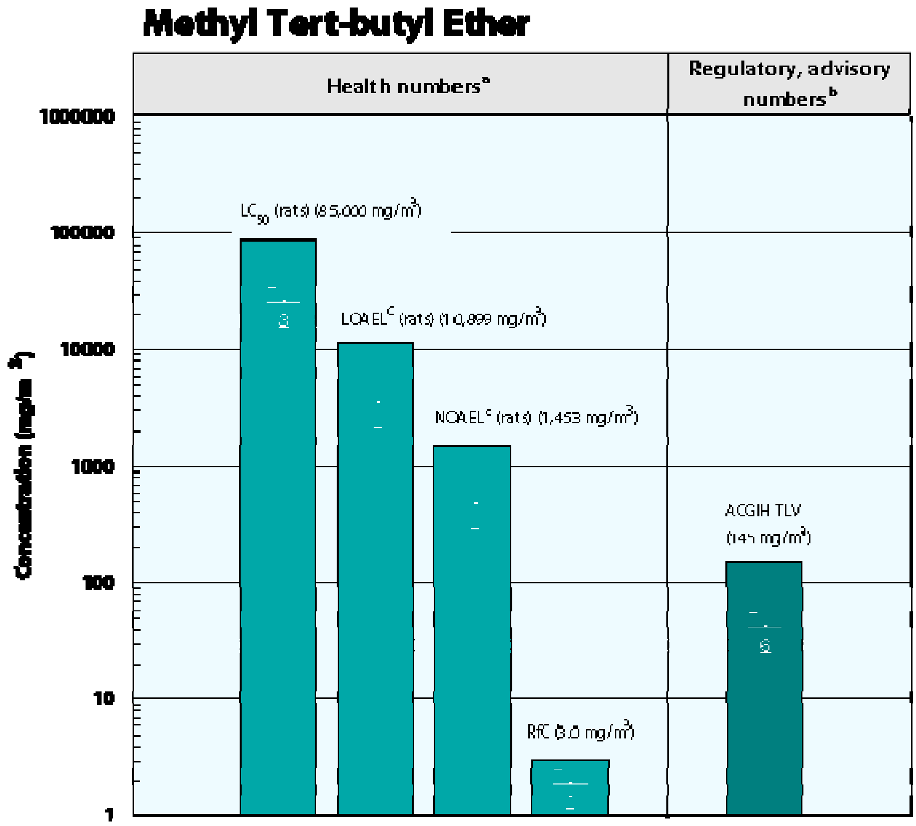
Υπάρχουν άλλες ουσίες, που προσθέτουν οξυγόνο στα καύσιμα, όπως η αιθανόλη και άλλοι αιθέρες. Ο λόγος που χρησιμοποιείται το MtBE είναι κυρίως οικονομικός, λόγω της χαμηλής τιμής του, αφού συντίθεται ως παραπροϊόν από την προσθήκη μεθανόλης σε ισοβουτιλένιο.

Ο κύριος περιβαλλοντικός κίνδυνος από MtBE είναι ότι δίνει στο νερό μια δυσάρεστη γεύση ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και μπορεί έτσι εύκολα να καταστήσει μεγάλες ποσότητες υπόγειων υδάτων μη-πόσιμες. Ο MtBE εισέρχεται συχνά στους υδροφορείς, λόγω διαρροής από υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης βενζίνης. Παρόλο που τώρα, οι υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης είναι πολύ καλύτερα κατασκευασμένες απ' ό,τι στη δεκαετία του '80, οι τυχαίες απελευθερώσεις-διαρροές πραγματοποιούνται ακόμα, λόγω του πολύ μεγάλου αριθμού υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης βενζίνης. Η υψηλή διαλυτότητα και η εμμονή του MtBE αποτελούν αιτία ώστε να κυκλοφορεί πιο γρήγορα και πιο μακριά από πολλά άλλα συστατικά της βενζίνης, όταν κυκλοφορεί στον υδροφόρο ορίζοντα.

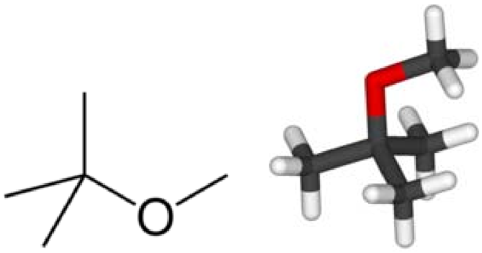
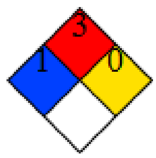
Το IARC, μια υπηρεσία έρευνας για τον καρκίνο του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, υποστηρίζει ότι ο MtBE δεν είναι ταξινομημένος ως καρκινογόνος ουσία για τον άνθρωπο. Ωστόσο, η έκθεση σε μεγάλες δόσεις MtBE εγκυμονεί σημαντικούς κινδύνους για την υγεία. Οι επιπτώσεις από την παρατεταμένη παρουσία του δεν είναι πλήρως κατανοητές.

Οι ερευνητές διαθέτουν περιορισμένα στοιχεία σχετικά με τις επιπτώσεις στην υγεία της κατάποσης MtBE. Η Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (us. EPA), κατέληξε στο συμπέρασμα ότι, τα διαθέσιμα στοιχεία δεν επαρκούν για την ποσοτικοποίηση των κινδύνων για την υγεία του MtBE, σε χαμηλά επίπεδα έκθεσης και σε πόσιμο νερό, αλλά ότι τα στοιχεία οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο MtBE είναι ένα πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο, σε υψηλές δόσεις.

Σύμφωνα πάντα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (us. Environmental Protection Agency - E.P.A.), η συγκέντρωση αναφοράς (RfC) για το μεθυλικό τερτ-βουτυλικό αιθέρα είναι 3,0 $mg/m^3$, βασισμένο στο αυξανόμενο βάρος συκωτιού και νεφρών, αυξανόμενη εξασθένιση σε θηλυκά και τους πρησμένους περιοφθαλμικούς ιστούς σε αρσενικούς και θηλυκούς αρουραίους (Διαδικτυακή πηγή: [8]).




**Γράφημα 5** Δεδομένα για την υγείας από την έκθεση μέσω εισπνοής. Λεπτομερής περιγραφή των παραπάνω μεγεθών παρουσιάζεται στο Παράρτημα Ι (Διαδικτυακή πηγή: [8]).

| | |
|---|---|
| **Methyl tertiary-butyl ether MTBE** | |
|  | |
| Μοριακός Τύπος | $C_5H_{12}O$ |
| Μοριακό Βάρος | 88.15 g/mol |
| **Ιδιότητες** | |
| Πυκνότητα | 0.7404 g/cm³ |
| Σημείο τήξης | −109 °C |
| Σημείο βρασμού | 55.2 °C |
| Διαλυτότητα στο ύδωρ | 42-54 g/L (20-25 °C) |
| Ιξώδες | 0.652 cP (20 °C) |
| Σταθερά Henry | 0.04053 kPam$^3$/mol (20$^o$C) |
| Τάση ατμών | 249 mm Hg (25$^o$C) |
| Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού | 1.059 log$K_{ow}$ (25$^o$C) |
| **Επικινδυνότητα** | |
| Ευρωπαϊκή Ένωση | Εύφλεκτο |
| NFPA 704 |  |
| Σημείο ανάφλεξης | -28$^o$C |

**Πίνακας 5** Βασικές Ιδιότητες για το MTBE (Διαδικτυακή πηγή: [3]).

## 2.4 Δυνατότητα Προσρόφησης των BTEX και MtBE

Η αφαίρεση BTEX από τα υπόγεια νερά έχει μελετηθεί ευρέως και διάφορες διεργασίες έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς, συμπεριλαμβανομένης της βιοαποδόμισης, της εξάτμισης, της οξείδωσης, καθώς επίσης και της προσρόφησης. Εντούτοις, στην πράξη, η εφαρμογή αυτών των διεργασιών απομάκρυνσης των ρύπων, σε μεγάλη κλίμακα, παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα (εξάρτηση από την περιοχή, αποδοτικότητα και δαπάνες). Ο MtBE επίσης έχει μελετηθεί ευρέως και οι κύριοι μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την απομάκρυνση του από το νερό περιλαμβάνουν τη βιοαποκατάσταση, την εξάτμιση, τη χημική οξείδωση, καθώς επίσης και την προσρόφηση.

Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία, που μπορεί να εφαρμοστεί, είτε in-situ (με χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων), είτε ex-situ, είναι σχετικά απλή (έναντι άλλων) και μπορεί να επιτύχει αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις απομάκρυνσης. Ο ενεργός άνθρακας είναι ίσως το πιο ευρέως χρησιμοποιημένο προσροφητικό για τις οργανικές ενώσεις, είναι ένα σχετικά ακριβό υλικό και έχει επίσης υψηλό κόστος αναγέννησης/επανενεργοποίησης. Επομένως, η έρευνα έχει στραφεί στην εύρεση νέων, κατά προτίμηση φυσικών, άφθονων και φτηνών υλικών για την αντικατάσταση του.

Στην προσπάθεια αυτή της αντικατάστασης του ενεργού άνθρακα έχουν γίνει διάφορες μελέτες. Η αφαίρεση BTEX από υδατικό διάλυμα μέσω προσρόφησης σε ρητίνες (Lin, H.S. and Huang, 1999) και οργανική άργιλο (Carmody et al., 2007) έχει αποδειχθεί ήδη ότι παρουσιάζει μια ενδιαφέρουσα προοπτική. Επιπλέον ορυκτά διοξειδίου του πυριτίου, μοντερνίτης, ζεόλιθος-β (Yazaydin, A.O. and Thompson W.R., 2006), καθώς επίσης και πολυμερή (Annesini, M.C. et Al, 2000), συνθετικές (Bi, E. et al., 2005) και ανθρακούχες (Hung, H. and Lin, T., 2006) ρητίνες έχουν εξεταστεί επιτυχώς για την απομάκρυνση MtBE από υδατικά διαλύματα.

# 3. Διατομίτης

## 3.1 Βασικά Χαρακτηριστικά και Ιδιότητες

### 3.1.1 Γενικά

Ο διατομίτης είναι ένα χαλαρό ή ψαθυρό ιζηματογενές πέτρωμα, που σχηματίστηκε από μικροσκοπικά κελύφη φυκιών, τα οποία ονομάζονται διάτομα, από οργανικής προέλευσης συστατικά και άλλα συστατικά, όπως αργιλικά ορυκτά, πηλό και άμμο. Το χρώμα της μάζας του κυμαίνεται συνήθως από κιτρινωπό, υπόλευκο έως καφέ, (Κωστάκης Γ., 2003).

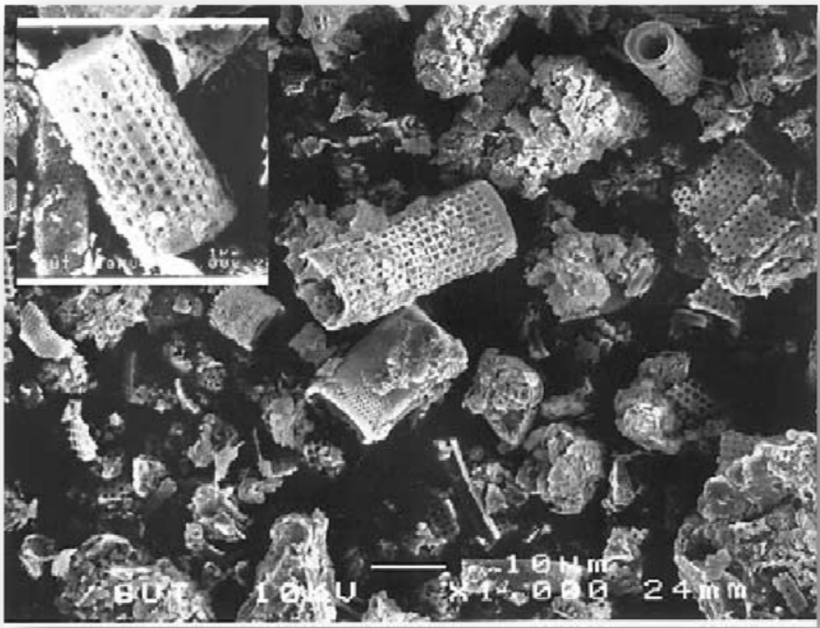
Τα κελύφη των διατόμων αποτελούνται από άμορφο $SiO_2.nH_2O$ και έχουν πολυποίκιλες πορώδεις μορφές. Πάνω από 10.000 είδη από αυτά τα μικροσκοπικά άλγη έχουν αναγνωριστεί, καθένα με την ευδιάκριτη μορφή του. Το μέγεθος τους μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ < 10μm και περίπου 1mm, συνήθως όμως είναι μεταξύ 10μm και 150μm (Κωστάκης Γ., 2003).

Πολλές φορές ο όρος ¨διατομίτης¨ χρησιμοποιείται και για στρώματα που περιέχουν μικρότερο αριθμό διατόμων. Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται επιθετικοί προσδιορισμοί, όπως αργιλούχος ή αργιλομιγής διατομίτης ή διατομική άργιλος (για μικρά και μεγάλα ποσά διατόμων, αντίστοιχα) για να προσδιοριστούν οι προσμίξεις και η σχετική καθαρότητα του υλικού. Συνώνυμα του όρου διατομίτης είναι οι όροι διατομική γη και πυριτική άλευρος (Kieselgur) (Χρηστίδης Γ., 2002).

Τα διάτομα έχουν τη μοναδική ικανότητα να απορροφήσουν υδροδιαλυτό πυρίτιο, που συναντάται στο φυσικό περιβάλλον τους και να διαμορφώνουν ιδιαίτερα υψηλό πορώδες, όμως άκαμπτο, σκελετικό πλαίσιο του άμορφου πυριτίου. Στις μέρες μας, διάτομα ζουν σε υδατικά οικοσυστήματα παγκοσμίως, τα οποία αποτελούν πηγή τροφής για τους θαλάσσιους οργανισμούς, καθώς επίσης και σημαντική πηγή ατμοσφαιρικού οξυγόνου μέσω της φωτοσύνθεσης.

Κατά τη διάρκεια των αιώνων, τα υπολείμματά τους κατακάθισαν και ενώθηκαν μεταξύ τους και σχημάτισαν ένα παχύ στρώμα κοιτάσματος στο βυθό ωκεανών και λιμνών, μερικά από τα οποία αναδύθηκαν πριν από περίπου δεκαπέντε εκατομμύρια χρόνια για να γίνουν μέρος του παρόντος εδάφους. Σε μερικές περιοχές, τα κοιτάσματα διατομικής γης είναι διαμορφωμένα σε ικανοποιητικό πάχος και με κατάλληλη καθαρότητα, που εξάγονται για πολλές ευεργετικές για την ανθρωπότητα χρήσεις. Τα κοιτάσματα διατομικής γης είναι συνήθως ταξινομημένα βάσει της προέλευσης του γλυκού ή υφάλμυρου νερού τους.

Τόσο η χημική σύνθεση, όσο και η φυσική δομή της διατομικής γης, την καθιστά υλικό μεγάλης εμπορικής αξίας για ένα ευρύ φάσμα χρήσεων, συμπεριλαμβανομένων των ενισχύσεων φίλτρων, λειτουργικών υλικών πληρώσεως, μεταφορέων για τα ενεργά συστατικά και διαλυτικών (Διαδικτυακή πηγή [11]).



**Εικόνα 2** Φυσικός, μη τροποποιημένος διατομίτης (Πηγή: A. Chaisena et al., 2004).

### 3.1.2 Ιδιότητες Διατομιτών

Πριν το τέλος του 19ου αιώνα, τα κοιτάσματα διατομικής γης προσέλκυσαν την προσοχή του ανθρώπου ως πιθανό βιομηχανικό υλικό. Εκείνη την περίοδο, οι χημικές και φυσικές ιδιότητες της διατομικής γης (π.χ. ως υλικό μόνωσης) είχαν είδη αναγνωριστεί.

Αργότερα, η εξόρυξη και η επεξεργασία της διατομικής γης θα μπορούσε να θεωρηθεί βιομηχανία με προβλέψιμο μέλλον.

Οι *μοναδικές* ιδιότητες της διατομικής γης συμπεριλαμβάνουν:

• Χαμηλό ειδικό βάρος

• Υψηλό πορώδες

• Υψηλή απορροφητικότητα

• Υψηλή καθαρότητα

• Ακαμψία

• Αδράνεια

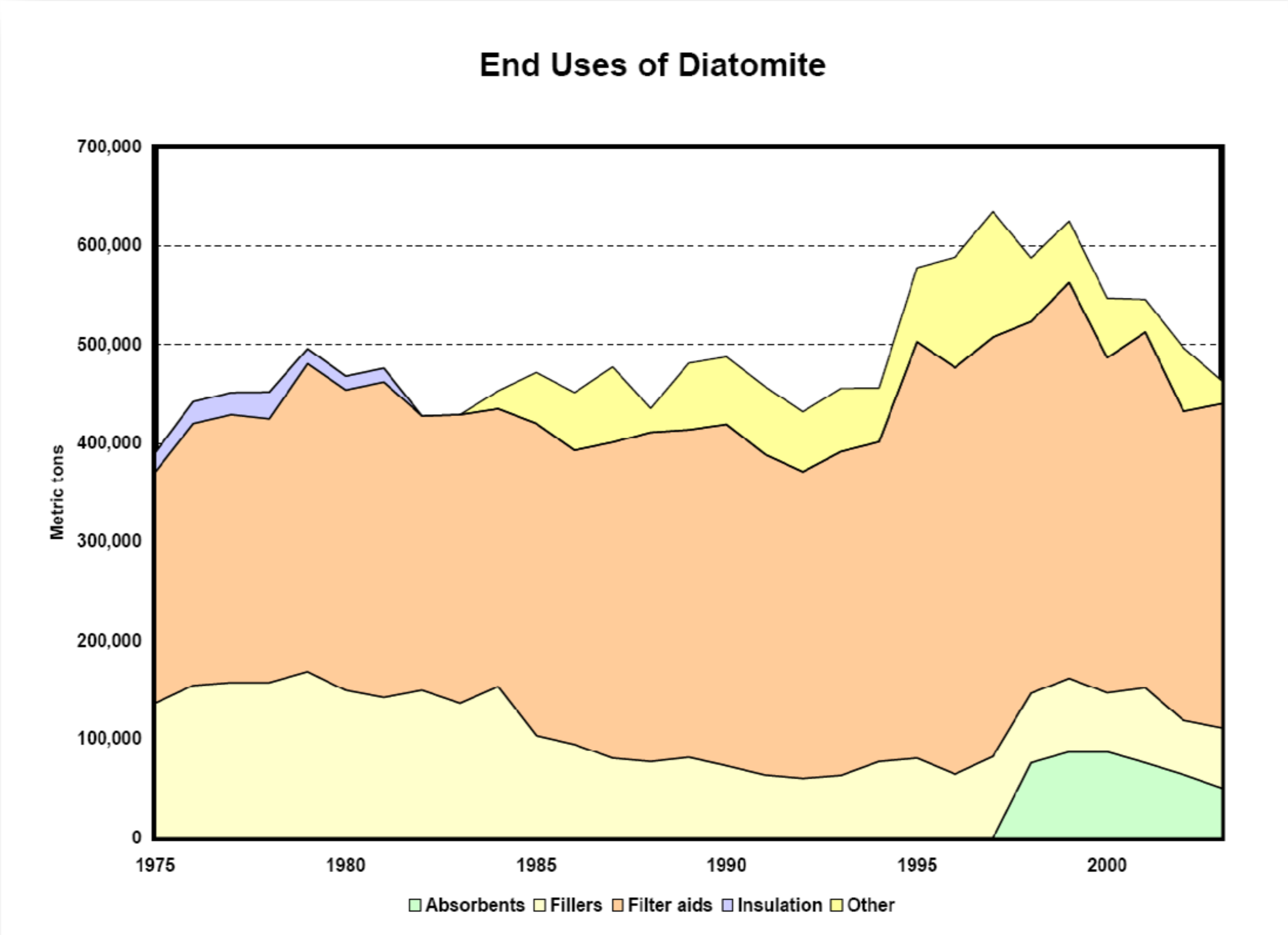
Η οικονομική αξιολόγηση των διατομιτών στηρίζεται στην χημική και ορυκτολογική τους σύσταση, το μέγεθος των κόκκων, το σχήμα των διατόμων και, κατά κανόνα, στα δευτερεύοντα συστατικά τους.

| **Περιοχή** | **$SiO_2$** | **$Al_2O_3$** | **$TiO_2$** | **$Fe_2O_3$** | **CaO** | **MgO** | **$K_2O$** | **$Na_2O$** | **$H_2O$** | **Οργανικά** | **SK** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Vogelsberg (Γερμανία)** | 90.08 | 0.97 | 0.50 | 2.68 | Ίχνη | 0.30 | 0.41 | 0.51 | 3.50 | 1.03 | 30 |
| **Καλιφόρνια** | 85-92 | 4-10 | | 0.8-2.0 | 0.1-2.0 | 0.1-0.2 | 0.2-1.5 | | 5.8 | 0.3 | 13 |
| **Κάτω Σαξωνία:** | | | | | | | | | | | |
| **Λευκός διατ.** | 89.17 | 1.89 | 0.12 | 0.35 | Ίχνη | 0.22 | 0.39 | 0.69 | 3.49 | 3.58 | - |
| **Γκρίζος διατ.** | 81.25 | 1.82 | 0.15 | 1.24 | 0.18 | 0.20 | 0.69 | 0.68 | 5.26 | 8.43 | - |
| **Πράσινος διατ.** | 71.22 | 4.09 | 0.14 | 2.22 | Ίχνη | Ίχνη | 0.79 | 0.54 | 4.83 | 16.17 | - |

**Πίνακας 6** Χημική σύσταση εκμεταλλεύσιμων διατομιτών, (Πηγή: Κωστάκης Γ., 2003).

Οι διατομίτες έχουν υψηλό πορώδες, πολύ μικρό ειδικό βάρος, πολύ μικρή θερμική αγωγιμότητα και εξαιρετικές διηθητικές ιδιότητες.

Οι ιδιότητες αυτές της διατομικής γης την καθιστούν βιομηχανικά χρήσιμο υλικό για ένα πλήθος εφαρμογών που θα αναλυθούν διεξοδικά στο ακόλουθο υποκεφάλαιο.




**Γράφημα 6** Στατιστική για την χρήση Διατομικής γης (Πηγή: G.R. Matos & A. Founie, 2005).

### 3.1.3 Χρήσεις Διατομιτών

Οι αρχικές εφαρμογές των διατομιτών αφορούσαν στην προσρόφηση, τη λείανση και τη μόνωση. Σήμερα οι σπουδαιότερες χρήσεις της διατομικής γης (εκτός των προαναφερθέντων), κατά σειρά σπουδαιότητας, είναι οι ακόλουθες, (Κωστάκης Γ., 2003):

- Βοηθητικά φίλτρα: για βιομηχανίες ποτών, ζάχαρης, για το φιλτράρισμα του πόσιμου ύδατος και των αποβλήτων υδάτων, για την χημική και φαρμακευτική βιομηχανία, την παραγωγή ελαίων κ.ά.
- Πληρωτικό και μονωτικό υλικό: Μονωτικά και οικοδομικά υλικά, μέσα καθαρισμού και στίλβωσης, συνθετικά υλικά, πρώτη ύλη της βιομηχανίας ελαστικών, χάρτου, χρωμάτων, εμαγιέ, σπίρτων, φαρμακευτικών και καλλυντικών.
- Στη βιομηχανία λιπασμάτων ως αντιπηκτική μάζα.
- Στη βιομηχανία καταλυτών, εντομοκτόνων, απολυμαντικών (π.χ. ως φορείς του DDT), κ.α.

### 3.1.4 Επεξεργασία Διατομιτών

Κατά τη διάρκεια της πρόωρης περιόδου ανάπτυξής της, η διατομική γη ήταν επεξεργασμένη σχεδόν αποκλειστικά με το χέρι. Ο πρώτος μύλος ή οι εγκαταστάσεις για την επεξεργασία φυσικής διατομικής γης κατασκευάστηκαν στις αρχές του 20ου αιώνα.

Σήμερα, οι διατομίτες δεν διατίθενται στο εμπόριο στην μορφή που εξορύσσονται. Αντιθέτως, λόγω της παρουσίας των δευτερευόντων συστατικών, οι διατομίτες υφίστανται συνήθως εξευγενισμό με διάφορες μεθόδους επεξεργασίας.

Η διατομική γη εξορύσσεται και μεταφέρεται έπειτα σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Εκεί, χρησιμοποιούνται τρεις διαφορετικές διαδικασίες για να κατασκευαστούν πολλά διαφορετικά προϊόντα διατομικής γης, ανάλογα με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά (Διαδικτυακή πηγή: [11]).

- Φυσικός Διατομίτης

Το ακατέργαστο μετάλλευμα αλέθεται, ξηραίνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και ταξινομείται για να αφαιρεθεί η ξένη ύλη και για να παραχθεί ποικιλία από διαφορετικά σε μέγεθος σωματίδια. Αυτές οι φυσικές σκόνες, που αποτελούνται κυρίως από άμορφο πυρίτιο, είναι γενικά υπόλευκες στο χρώμα.

- Πυρωμένος Διατομίτης

Αυτά τα προϊόντα παράγονται από το φυσικό υλικό με πύρωση ή συμπύκνωση, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, συνήθως πάνω από $900^oC$, που γενικά κυμαίνονται από $400\text{-}1200^oC$ σε απλό κλίβανο ή περιστροφικό κλίβανο. Μετά την πύρωση, η διατομική γη υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία για τη δημιουργία προϊόντων με επιλεγμένα μεγέθη σωματιδίων, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως ενισχύσεις διηθητικών φίλτρων, ως πολυλειτουργικά υλικά πληρώσεως και ως συσσωματώματα για απορρόφηση υγρών από διαρροές, κτλ. Κατά τη διάρκεια της πύρωσης οποιεσδήποτε οργανικές ουσίες και πτητικές ουσίες απομακρύνονται και το χρώμα αλλάζει χαρακτηριστικά από υπόλευκο σε σκούρο ροζ, λόγω της οξείδωσης μετάλλων και κυρίως σιδήρου που περιέχονται στο φυσικό υλικό ως προσμίξεις.

- Flux-calcined Διατομίτης

Αυτά τα προϊόντα παράγονται επίσης από το φυσικό υλικό με πύρωση σε περιστροφικό κλίβανο. Εφαρμόζονται θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 900$^oC$, με την παρουσία όμως χημικών αλάτων, συνήθως σόδας (ανθρακικό άλας νατρίου). Κατά τη διάρκεια της flux-πύρωσης, το μέγεθος των σωματιδίων των διατομιτών αυξάνεται περαιτέρω λόγω συσσώρευσης και σε πολλές περιπτώσεις αποκτά ανοικτό λευκό χρώμα, ανάλογα με τις συνθήκες, που επιλέγονται. Η περαιτέρω άλεση και ο διαχωρισμός αέρα ελέγχουν την τελική κατανομή μεγέθους για να παραχθούν ενισχυμένα διηθητικά φίλτρα σχετικά υψηλής διαπερατότητας και εκλεπτυσμένα λευκά πολυσύνθετα υλικά πληρώσεων.

Γενικά ισχύουσες προδιαγραφές δεν υπάρχουν. Ενδεικτικά αναφέρονται στη συνέχεια χαρακτηριστικά ορισμένων εμπορεύσιμων διατομιτών, που έχουν υποστεί πύρωση (πύρωση έως τους 750$^oC$ για την απομάκρυνση του νερού και του οργανικού μέρους), (Κωστάκης Γ., 2003):

| **Συστατικό** | **Περιεκτικότητα %** |
|---|---|
| Άμμο-(χαλαζία) | < 1% |
| $Fe_2O_3$ | < 5% |
| $Al_2O_3$ | < 2-5% |
| $MnO+TiO_2$ | < 1% |
| CaO | < 1-2% |
| Τιμές διήθησης 70-700ml/min<br>Συμπύκνωμα (εμπλουτισμένο κλάσμα των διατόμων) 80-90%<br>$SiO_2$ (συνολικό) τουλάχιστον 80% | |

**Πίνακας 7** Χαρακτηριστικά εμπορεύσιμου διατομίτη που έχει υποστεί πύρωση έως τους 750$^oC$, (Πηγή: Κωστάκης Γ., 2003).

Οι παραπάνω τιμές, μπορούν εν τούτοις, αναλόγως με την χρήση, να είναι υψηλότερες ή χαμηλότερες. Αποφασιστικής σημασίας είναι στις περιπτώσεις αυτές οι φυσικές ιδιότητες, που απαιτεί ο καταναλωτής.

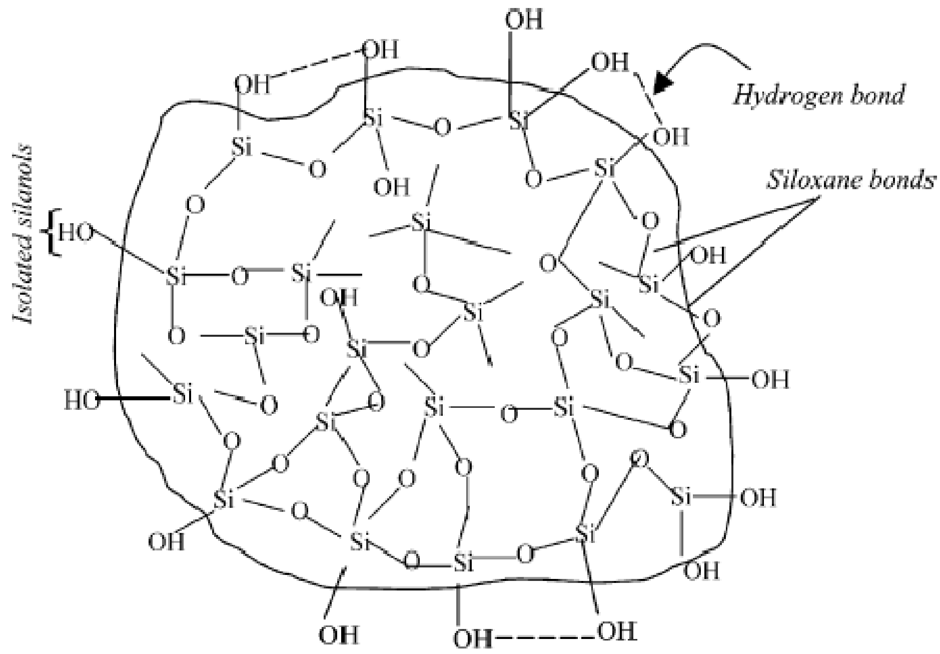
### 3.1.5 Φυσικός και Θερμικά Τροποποιημένος Διατομίτης

Ο κύριος όγκος των διατομιτών αποτελείται κυρίως από οπαλιοειδής πτυχές διατόμων. Από ορυκτολογική πλευρά, οι κόκκοι του ορυκτού αποτελούνται συνήθως από χαλαζία, άστριο, σμεκτίτη, μοσχοβίτη, μοντμοριλλονίτη, καολινίτη και ένυδρο μαρμαρυγία. Επίσης, στην συνολική μάζα περιέχονται σημαντικά ποσοστά άμορφου οξειδίου του πυριτίου, αργιλικά ορυκτά και νερό (Yuan et al., 2004).

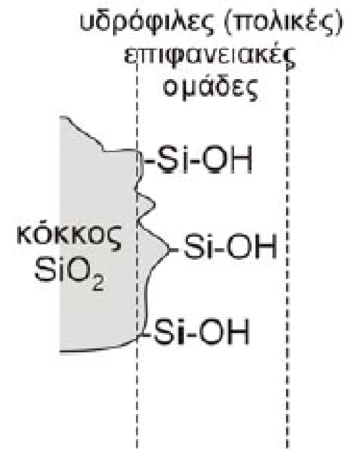
Σε σύγκριση με συνθετικούς άμορφους χαλαζίες (silicas), η δραστικότητα των διατομιτών συνδέεται κυρίως με την παρουσία ενεργών θέσεων στην επιφάνειά τους. Οι ενεργές αυτές θέσεις ρυθμίζουν το φορτίο, την οξύτητα, την διαλυτότητα, την υδροφιλικότητα και τις διάφορες δεσμευτικές και ανταλλακτικές ικανότητες της επιφάνειας.

Το νερό κατέχει ιδιαίτερη θέση στην οπάλια δομή. Ένα μικρό μέρος του είναι δομικά συνδεδεμένο στο κρυσταλλικό πλέγμα κρυστάλλων χριστοβαλίτη, που συνθέτουν το οπάλιο. Ένα μεγάλο μέρος όμως του νερού είναι προσροφημένο ή απορροφημένο από τριχοειδή αγγεία και απομακρύνεται εύκολα κατά τη διάρκεια θέρμανσης. Η διαδικασία αφαίρεσης του νερού είναι πολυσταδιακή, γεγονός που οφείλεται στη διαφορετική φύση των δεσμών, που σχηματίζει με την οπάλια δομή (Βαμβασάκης Ι., 2007).

Γενικά, στους διατομίτες, το δεσμευμένο με την οπάλια δομή νερό βρίσκεται και υπό την μορφή ενεργών ομάδων υδροξυλίου. Αυτές οι υδροξυλικές ομάδες αποτελούν πρωταρχικές ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του άμορφου οξειδίου του πυριτίου με το οποίο σχηματίζουν (i) απλούς δεσμούς -SiOH (silanol groups), (ii) δίδυμους δεσμούς $-Si(OH)_2$ (geminal silanol proups), καθώς επίσης και (iii) γειτονικούς δεσμούς υδρογόνου, (Muster et al., 2001). Επίσης, οι διατομίτες αποτελούνται από ομάδες -Si-O-Si- (siloxane groups) με τα άτομα οξυγόνου στην επιφάνεια (Εικόνα 3). Έτσι, οι ενεργές αυτές ομάδες προσδίδουν στο σύνολό τους ιονανταλλακτικές, καθώς και πολικές-υδρόφιλες ιδιότητες στην επιφάνεια (Εικόνα 4).




**Εικόνα 3** Δεσμοί των ομάδων –ΟΗ στην επιφάνεια του διατομίτη (Πηγή: Al-Ghouti et al., 2003).

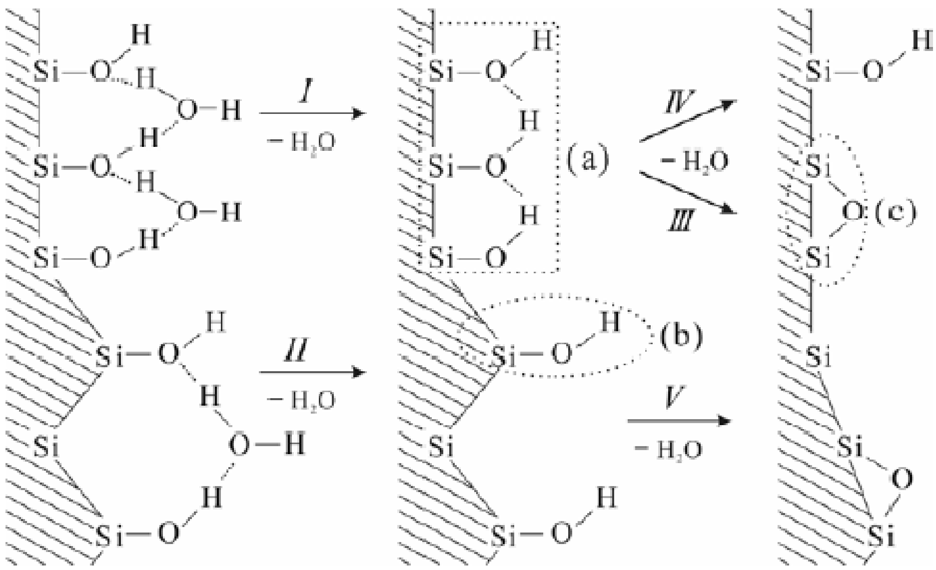



**Εικόνα 4** Υδρόφιλες ιδιότητες της επιφάνειας οξειδίου του πυριτίου (Πηγή: "Ενόργανη Ανάλυση Ι - Συμπληρωματικές σημειώσεις σε θέματα διαχωρισμών", Αθήνα, 2005).

Με την θερμική επεξεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες (400-850 $^{o}$C) απομακρύνεται το ροφημένο στην μάζα του διατομίτη νερό και σπάει μέρος των δεσμών υδρογόνου που συγκρατούν τις ομάδες ΟΗ στην επιφάνεια, οι οποίες απομακρύνονται μαζί με άλλες πτητικές ουσίες και οργανικά υπολείμματα. Με την πύρωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες ( 900$^{o}$ C –

1250 $^{o}$C) η δομή του διατομίτη ανακατατάσσεται, λόγω της ολικής αφαίρεσης του νερού και των ομάδων υδροξυλίου από το οπάλιο και της αποκρυσταλλοποίησής του (Zhuravlev et al., 2000). Στους 1100-1250 $^{o}$C παρατηρείται θραύση του οπαλιοειδούς πυριτίου, σπάσιμο των δεσμών Si–O-Si και δημιουργία νέων (Εικόνα 5), καθώς και δημιουργία διαφόρων μεταλλικών οξειδίων από την αποσύνθεση άλλων δευτερευόντων ορυκτών, που υπάρχουν στην μάζα του φυσικού υλικού. Αυτό σημαίνει ότι η θερμική επεξεργασία οδηγεί σε χημικά μη ομογενείς επιφάνειες σωματιδίων του διατομίτη.

Με την θερμική επεξεργασία σε σχετικά υψηλές και υψηλές θερμοκρασίες, αυξάνεται η φαινόμενη πυκνότητα της διατομικής γης, η αυτό-προσκόλληση των κόκκων, η μηχανική αντοχή και παρατηρείται μείωση της απορρόφησης νερού, γεγονός που σημαίνει αύξηση της υδροφοβικότητας του υλικού, (Muster et al., 2001). Επίσης, το pH του υδατικού διαλύματος διατομίτη αυξάνεται από περίπου 8 σε 9,5 (> 950 $^{o}$C).



**Εικόνα 5** Διαδικασία αφυδάτωσης της διατομικής γης (Πηγή: Yuan, P. et al., 2004).

## 3.2 Χρήση ως Προσροφητικό Υλικό

Μια από τις διεργασίες απορρύπανσης των υδάτων είναι η προσρόφηση. Η προσρόφηση λόγω του σχετικά μικρού της κόστους, αλλά και λόγω της μη παραγωγής επικινδύνων παραπροϊόντων, έχει καθιερωθεί ως μια ασφαλής και σχετικά οικονομική διεργασία.

Το πιο δημοφιλές προσροφητικό είναι ο ενεργός άνθρακας. Το γεγονός όμως της υψηλής τιμής του στο εμπόριο έχει εντείνει τις προσπάθειες για την αντικατάσταση του από άλλα πιο οικονομικά υλικά, σε μια προσπάθεια περεταίρω μείωσης του κόστους επεξεργασίας των υγρών και αέριων αποβλήτων. Για το λόγω αυτό η έρευνα έχει στραφεί στην εύρεση νέων, κατά προτίμηση φυσικών, άφθονων και φτηνών υλικών για την αντικατάσταση του.

Ένα από αυτά τα φυσικά υλικά, στο οποίο έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση είναι η διατομική γη. Οι διατομίτες έχουν υψηλό πορώδες, υψηλή απορροφητικότητα και έχουν εξαιρετικές διηθητικές ιδιότητες, γεγονός που τους καθιστά ικανούς για την χρήση τους ως προσροφητικό υλικό. Έτσι, έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μελέτες, που σκοπό έχουν τον προσδιορισμό της ικανότητας προσρόφησης διαφόρων χημικών ουσιών από τη διατομική γη.

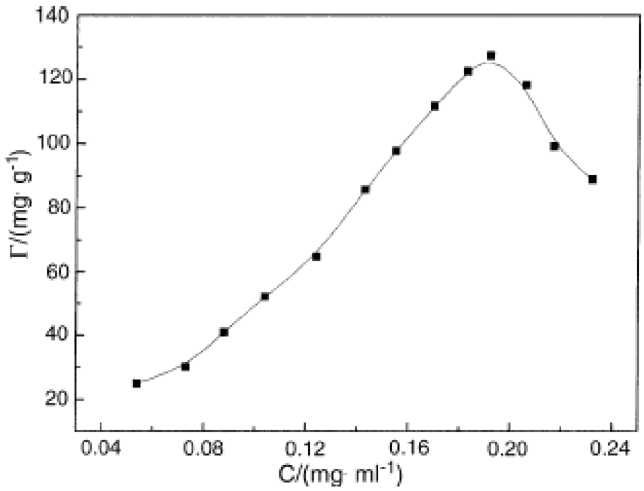
Στη συνέχεια, ακολουθεί ένας πίνακας, που παρουσιάζει συνοπτικά ορισμένες μελέτες, που έχουν εκπονηθεί για την αξιολόγηση της διατομικής γης ως προσροφητικό υλικό, καθώς και μια σύντομη περιγραφή των σημαντικότερων εξ' αυτών.

| Μελέτη No. | Ακατέργαστος | Χημικά τροποποιημένος | Θερμικά τροποποιημένος | Προέλευση | Ειδική επιφάνεια ($m^2/g$) | Προσροφημένη ουσία | Αναφορές |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | ◙ | | | Rif Mountain, Morocco | 14.3 (BET) | Ag+ | Ridha et al., 1998 |
| **2** | | ◙ (polyethyleneimene) | | Shanghai | - | Phenol | Gao et al., 2005 |
| **3** | | ◙ ($MnCl_2$- NaOH) | | | - | Dyes | Yuan et al., 2004 |
| **4** | ◙ | | | Al-Azraq basin, Jordan | - | Dyes | Shawabkeh and Tununji, 2003 |
| **5** | ◙ | | | Al-Azraq basin, Jordan | 27,80 (Shears Method) | Dyes | Al-Ghouti at al., 2003 |
| **6** | ◙ | ◙ (HCl) | | Zheng, China ChangbaiShan, China | 64.70 (BET)<br>19.11 (BET)<br>(Modif. Zheng) 40.01 (BET) | Urokinase | Yang et al., 2003 |
| **7** | ◙ | | | Kutahya-Alayunt, Turkey | - | Benzidine<br>2,2΄-bipyridyl<br>4,4΄-bipyridyl | Akyuz et al., 2001 |
| **8** | | ◙ ($MnCl_2$- NaOH) | | | - | Dyes | Al-Ghouti et al., 2007 |
| **9** | ◙ (+Fe 25%) | | | - | - | As | Jang et al., 2007 |
| **10** | | ◙ ($MnCl_2$- NaOH) | | Al-Azraq basin, Jordan | | Cd, Zn, Pb | Al-Ghouti et al., 2004 |
| **11** | ◙ | | | Kayseri, Turkey | - | Cs-137, Cs-134 Co-60 | Osmanlioglu, 2007 |
| **12** | | ◙ ($MnCl_2$- NaOH) | | Al-Azraq basin, Jordan | | Pb, Cu, Cd | Khraisheh et al., 2004 |
| **13** | | ◙ ($H_2SO_4$) | ◙ (900$^o$C, 3h) | Al-Azraq basin, Jordan | 572.9 (Shears Method) | Dyes | Al-Qodah et al., 2007 |
| **14** | ◙ | | ◙ (980$^o$C, 4h) | Al-Azraq basin, Jordan | 54,38 (BET)<br>0.35 (BET) | Dyes | Khraisheh et al., 2005 |
| **15** | ◙ | | | Saraykoy basin, Turkey | - | Textile dyes | Erdem et al., 2005 |
| **16** | ◙ | ◙ ($MnCl_2$- NaOH) | | Al-Azraq basin, Jordan | (raw) 33 ($Zn^{+2}$ adsorption method)<br>(modified) 80 ($Zn^{+2}$ adsorption method) | Pb+2 | Al-Degs et al., 2001 |

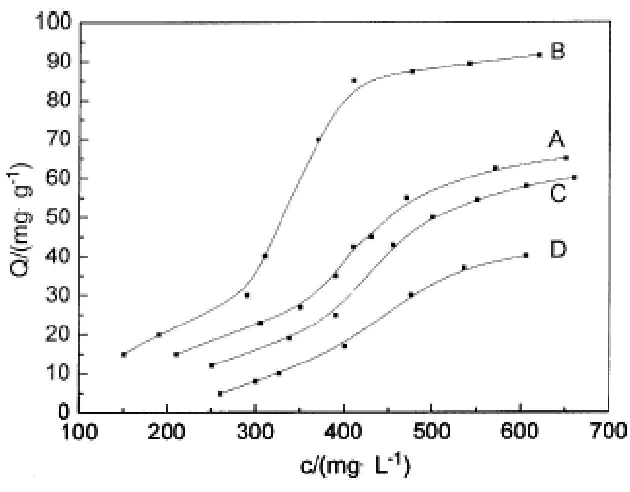
| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **17** | | ◙ (microemulsion) | | Ceara-Mirim, Brazil | - | Cr | De Castro Dantas et al., 2001 |
| **18** | ◙ | ◙ ($Al_2(SO_4)_3$ - CaO) | ◙ (450$^oC$, 2h) | China | - | $NH_4$-N, TN, TP, As, Cd, Pb, Cu, Zn | Wu et al., 2005 |
| **19** | | ◙ (NaOH) | | Taiwan | (spent*) 0.29 ± 0.13 (BET) (treated) 96.4 ± 2.4 (BET) | Herbicide | Tsai et al., 2005 |
| **20** | ◙ | | | Ras-Traf, Morocco | - | Herbicides Insecticide | Agdi et al., 2000 |
| **21** | ◙ | | | USA | 3.8 (BET) | Bisphenol-A | Tsai et al., 2006 |
| **22** | | | ◙ (200$^oC$, 3h) | | - | Pesticides | Katsumata et al., 2006 |
| **23** | ◙ | | | | - | Pesticide | Katsumata et al., 2006 |

**Πίνακας 8** Πρόσφατες μελέτες για την χρήση της ακατέργαστης και τροποποιημένης διατομικής γης ως προσροφητικό συγκεκριμένων χημικών στοιχείων και ουσιών από νερό και υγρά απόβλητα *(*Spent diatomaceous earth, απόβλητα που παράγονται από την παραγωγή της μπύρα).*

Οι Patricia Baojiao Gao et al. (2005) μελέτησαν την ισόθερμη προσρόφησης της πολυαιθυλενιμίνης (PEI) σε διατομίτη και σε τροποποιημένο διατομίτη με πολυαιθυλενιμίνη με τη βοήθεια της μεθόδου κορεσμού. Επίσης μελέτησαν την εξάρτηση της προσρόφησης από το pH του διαλύματος. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η ισόθερμη προσρόφησης ακολουθεί την εξίσωση Freundlich και ότι ο τροποποιημένος διατομίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης, ιδιαίτερα σε βασικό pH, όπου η κορεσμένη ικανότητα προσρόφησης μπορεί να επιτύχει σε 92 mg $g^{-1}$.

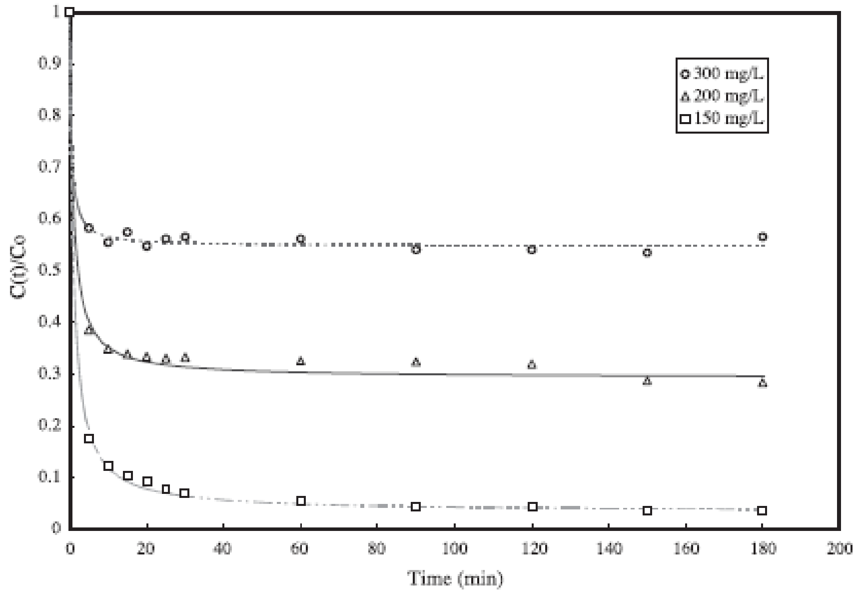



**Γράφημα 7** Ισόθερμη προσρόφησης PEI στη διατομική γη σε θερμοκρασία 20$^o$C (Πηγή: Patricia Baojiao Gao et al., 2005).

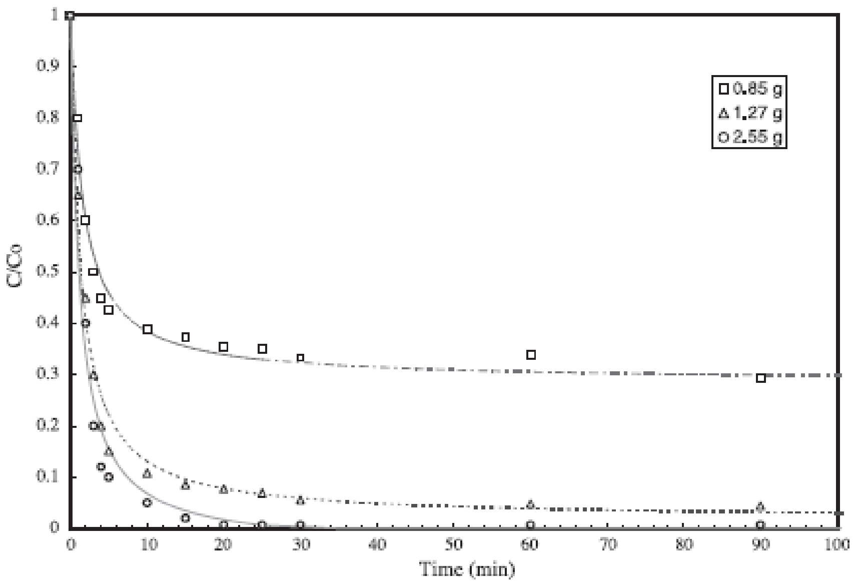



**Γράφημα 8** Ισόθερμη προσρόφησης της φαινόλης στη διατομική γη υπό τους διαφορετικούς όρους στους 20$^o$C: (A) pH 3.0 (B) pH 6.5 (C) pH 10.0 (D) χωρίς επεξεργασία του διατομίτη (Πηγή: Patricia Baojiao Gao et al., 2005).

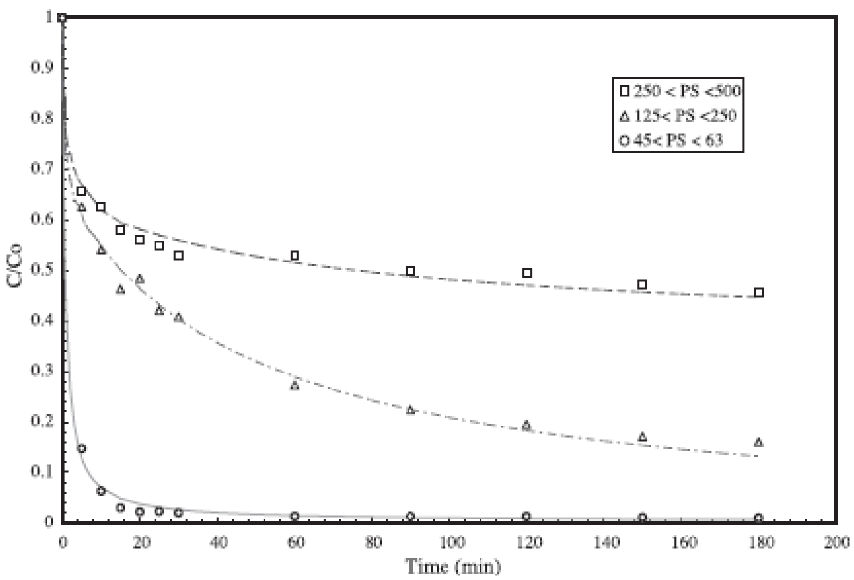
Οι Reyad A. Shawabkeha and Tutunji (2003) μελέτησαν την προσρόφηση της βασικής χρωστικής ουσίας κυανού του μεθυλενίου (methylene blue, MB) σε διατομική γη. Μελετήθηκε η επίδραση των αρχικών συγκεντρώσεων της χρωστικής ουσίας, το μεγέθους των προσροφητικών μορίων και η συγκέντρωσής τους. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια αμετάκλητη προσρόφηση με ικανότητα 42 mmol βαφής/100 g διατομίτη, που επιτεύχθηκε μέσα σε 10 λεπτά. Αυτή η τιμή αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η ισόθερμη προσρόφησης ακολουθεί την εξίσωση Freundlich και Langmuir και διαπιστώθηκε ότι οι κινητικές της προσρόφησης περιγράφονται καλύτερα από το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης.




**Γράφημα 9** Επιρροή της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου (MB) (Πηγή: Reyad A. Shawabkeha and Tutunji, 2003).

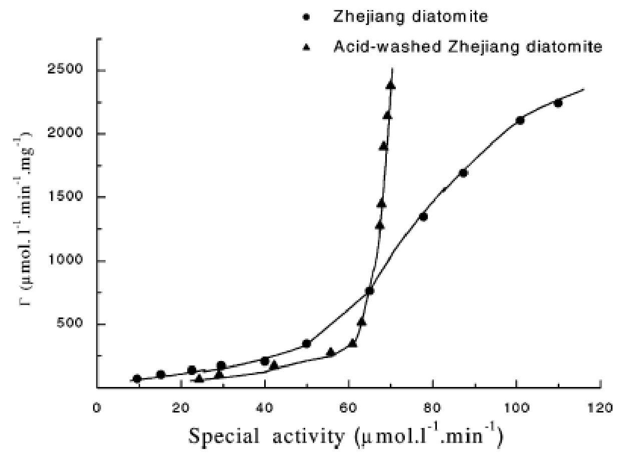



**Γράφημα 10** Επιρροή της μάζας του διατομίτη στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου (Πηγή: Reyad A. Shawabkeha and Tutunji, 2003).

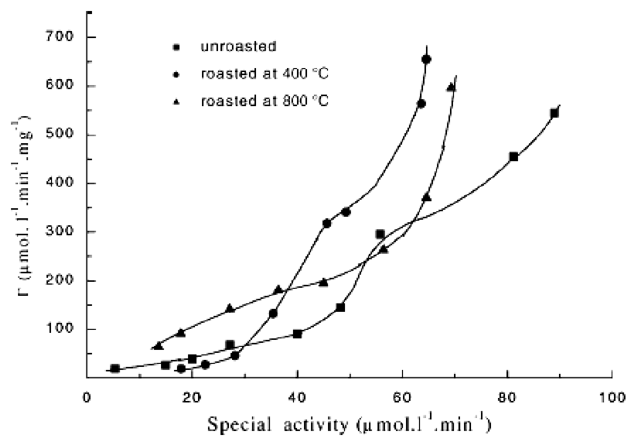



**Γράφημα 11** Επιρροή του μεγέθους σωματιδίων του διατομίτη στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου (MB) (Πηγή: Reyad A. Shawabkeha and Tutunji, 2003).

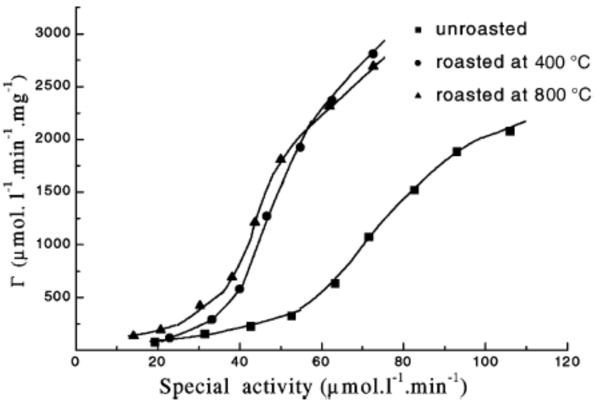
Οι Yuxiang Yang et al. (2003) μελέτησαν την προσρόφηση της ουροκινάσης σε δύο τοπικούς (από τις περιοχές Zhejiang και Jilin της Κίνας) διατομίτες. Οι δύο διατομίτες υπέστησαν θερμική επεξεργασία στους 400, 800, 900 και 1150$^{o}$C, ενώ ένας εξ αυτών (από τη περιοχή Zhejiang) υπέστη και τροποποίηση με πλύση οξέος (υδροχλωρικού οξέος) για εξευγενισμό. Διαπιστώθηκε ότι η θέρμανση του διατομίτη σε υψηλές θερμοκρασίες >900$^o$C, προκαλεί μείωση της επιφάνειάς του και μηδενισμό του μικροπορώδους, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση της προσροφητικής του ικανότητας. Τέλος παρατηρήθηκε ότι η προσροφηθείσα ποσότητα της ουροκινάσης έφτασε την μέγιστη τιμή της όταν ο διατομίτης είχε επεξεργαστεί θερμικά στους 400$^o$C.



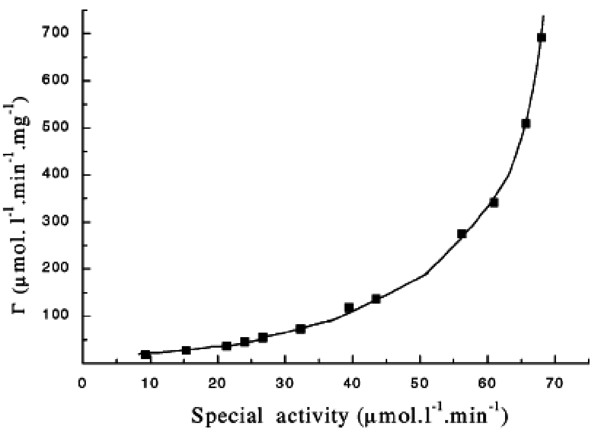

**Γράφημα 12** Ισόθερμες προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια των διατομιτών (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).



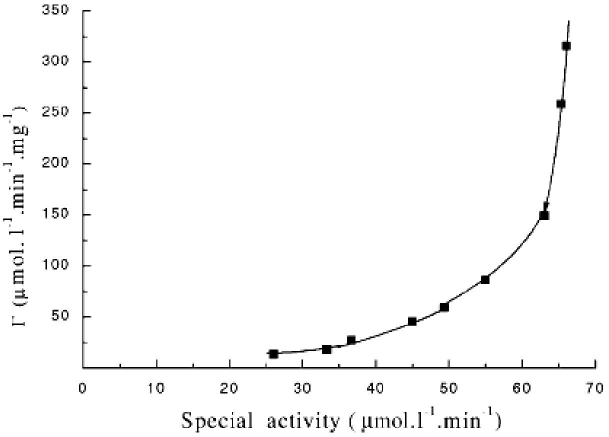

**Γράφημα 13** Ισόθερμες προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Jilin διατομίτη (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).




**Γράφημα 14** Ισόθερμες προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Zhejiang διατομίτη (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).

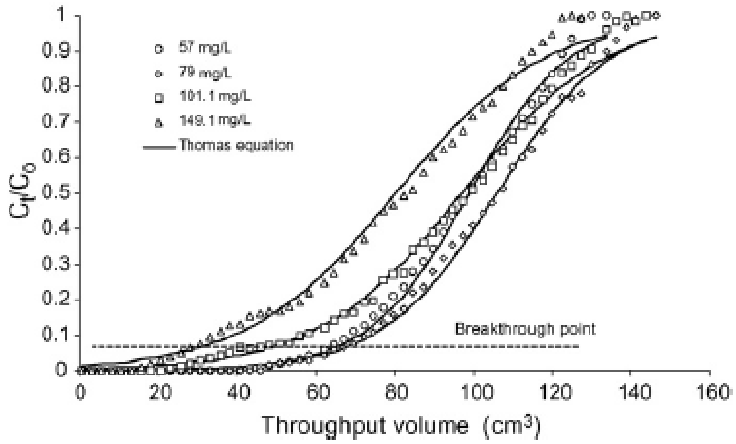



**Γράφημα 15** Ισόθερμη προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Zhejiang διατομίτη πυρωμένου στους 950$^{o}$C (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).

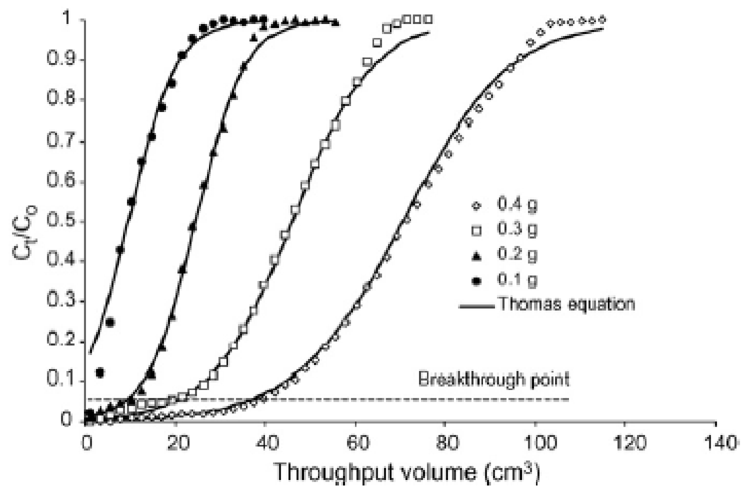



**Γράφημα 16** Ισόθερμη προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Jilin διατομίτη πυρωμένου στους 950$^{o}$C (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).

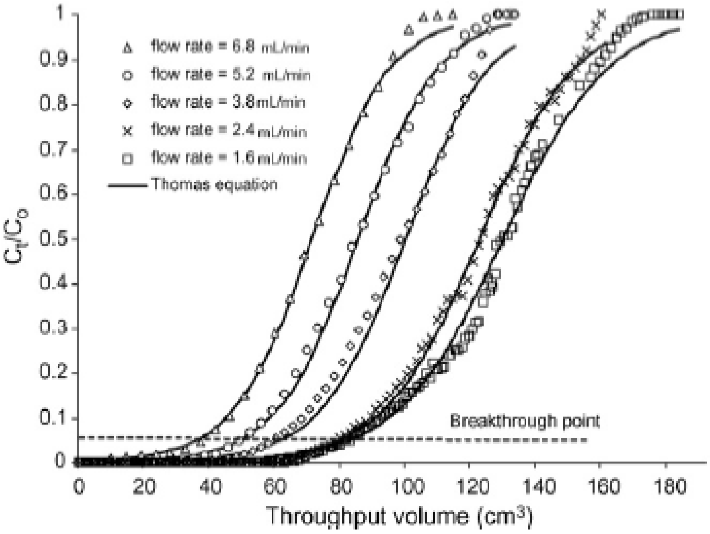
Οι M.A. Al-Ghouti et al., (2007) μελέτησαν την προσρόφηση χρωστικών ουσιών επάνω σε τροποποιημένο με οξείδια μαγγανίου διατομίτη (MOMD). Προσδιορίστηκε η απόδοση του κυανού του μεθυλενίου (MB), μιας βασικής χρωστικής ουσίας, του ενεργού μαύρου Cibacron reactive black (RB) και του ενεργού κίτρινου Cibacron reactive yellow (RY) και καταδείχθηκε η επιρροή της αρχικής συγκέντρωσης χρωστικών ουσιών και άλλων παραμέτρων προσρόφησης στη συμπεριφορά της όλης διαδικασίας.



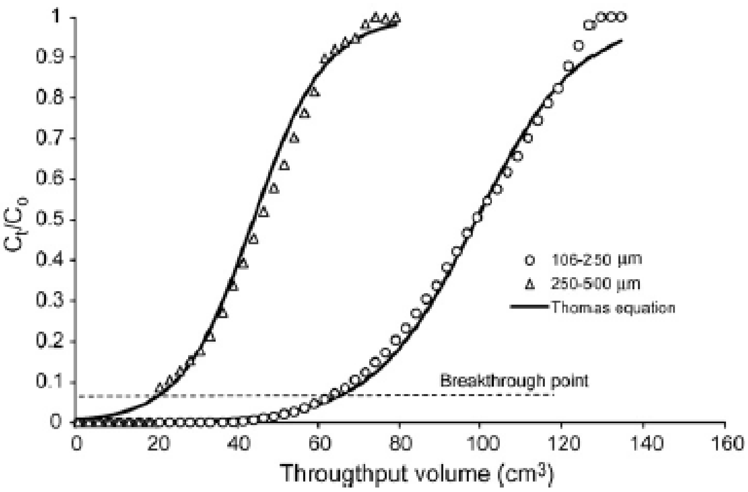

**Γράφημα 17** *Breakthrough* καμπύλη προσρόφησης RY επάνω σε MOMD στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρωστικών ουσιών. Πειραματικοί όροι: μάζα MOMD= 0,4 gr, μέγεθος μορίων = 106-250μm, εσωτερική διάμετρος = 3,35 mm, ροή = 3,77 mL/min, pH = 2, θερμοκρασία = 21$^o$C (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).



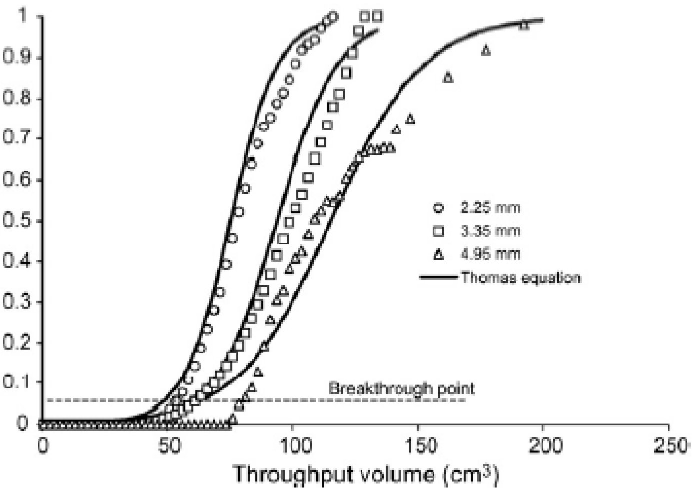

**Γράφημα 18** *Breakthrough* καμπύλη προσρόφησης RY επάνω σε MOMD στις διάφορες μάζες MOMD. Πειραματικοί όροι: αρχική αντιδραστική συγκέντρωση χρωστικών ουσιών = 57,24 mg/l, μέγεθος μορίων = 106-250μm, εσωτερική διάμετρος = 3,35 mm, ροή = 3,77 mL/min, pH = 2, θερμοκρασία = 21$^o$C (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).



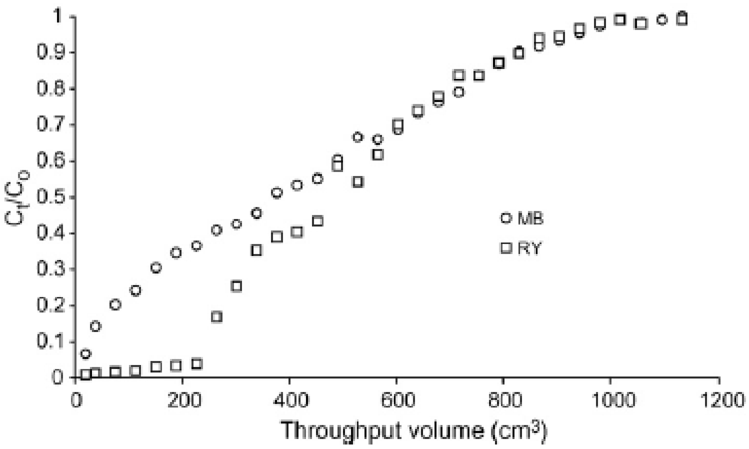

**Γράφημα 19** *Breakthrough* καμπύλη προσρόφησης RY επάνω σε MOMD στα διάφορα ποσοστά ροής. Πειραματικοί όροι: μάζα MOMD = 0,40gr, αρχική αντιδραστική συγκέντρωση χρωστικών ουσιών = 56,30 mg/l, μέγεθος μορίων = 106-250μm, εσωτερική διάμετρος = 3,35 mm, pH = 2, θερμοκρασία = 21°C (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).




**Γράφημα 20** *Breakthrough* καμπύλη προσρόφησης RY επάνω σε MOMD στα διάφορα μεγέθη μορίων. Πειραματικοί όροι: μάζα MOMD = 0,40gr, αρχική αντιδραστική συγκέντρωση χρωστικών ουσιών 56,30 mg/l, εσωτερική διάμετρος = 3,35 mm, ροή = 3,77 mL/min , pH = 2, θερμοκρασία = 21°C (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).

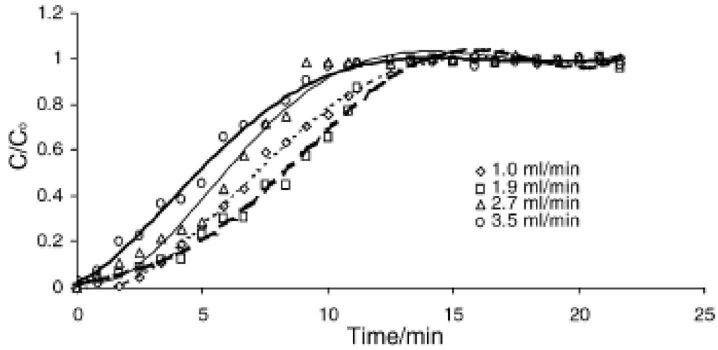



**Γράφημα 21** *Breakthrough* καμπύλη προσρόφησης RY επάνω σε MOMD στις διάφορες εσωτερικές διαμέτρους. Πειραματικοί όροι: μάζα MOMD = 0,40gr, αρχική αντιδραστική συγκέντρωση χρωστικών ουσιών 60,30 mg/l, μέγεθος μορίων = 106-250μm, ροή = 3,77 mL/min , pH = 2, θερμοκρασία = 21$^o$C (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).

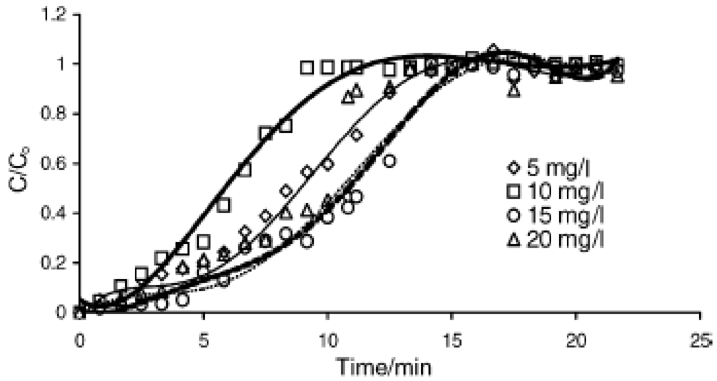



**Γράφημα 22** *Breakthrough* καμπύλη προσρόφησης MB και RY επάνω σε MOMD χρησιμοποιώντας μεγάλη στήλη. Πειραματικοί όροι: μάζα MOMD = 1,0gr, ροή = 3,77 mL/min, μέγεθος μορίων = 106-250μm, pH = 2, θερμοκρασία = 21$^o$C, εσωτερική διάμετρος = 1,10 cm, αρχικές συγκεντρώσεις χρωστικών ουσιών 46 και 51 mg/l για MB και RY αντίστοιχα (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).

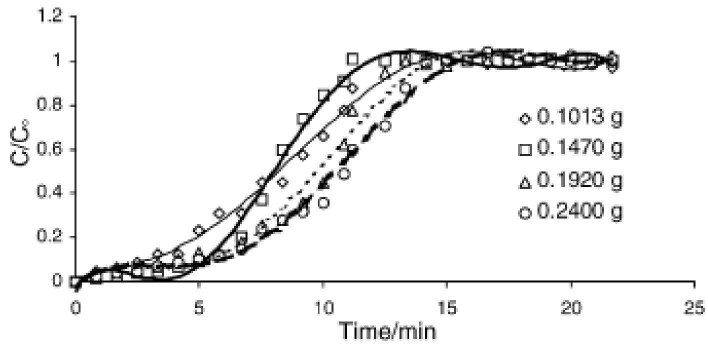
Οι Mohammad A. Al-Ghouti et al. (2004) μελέτησαν την προσρόφηση ιόντων Pb (II), Cd (II) και Zn (II) σε διατομική γη, που τροποποιήθηκε με οξείδια μαγγανίου. Εξετάστηκε δε η επιρροή της αρχικής συγκέντρωσης ιόντων, του ρυθμού ροής, της μάζας και του μεγέθους κόκκων του προσροφητικού υλικού και της εσωτερική διαμέτρου της στήλης στη συμπεριφορά προσρόφησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο τροποποιημένος με μαγγάνιο διατομίτης ήταν αποδοτικός στην απομάκρυνση των ιόντων βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα (Cd(II) > Zn(II)≈Pb(II)).



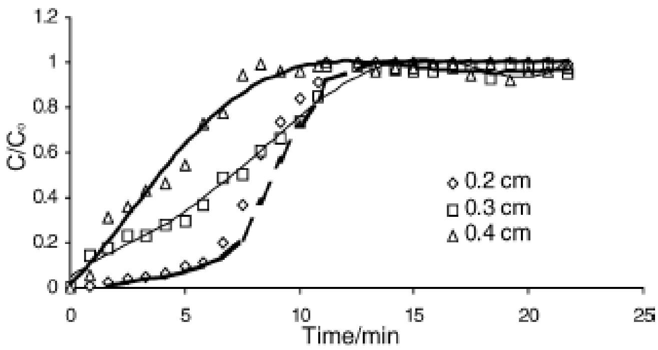

**Γράφημα 23** Επιρροή της ροής στην προσρόφηση μόλυβδου επάνω στην ΜΝ-διατομική γη (*Breakthrough*) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004).



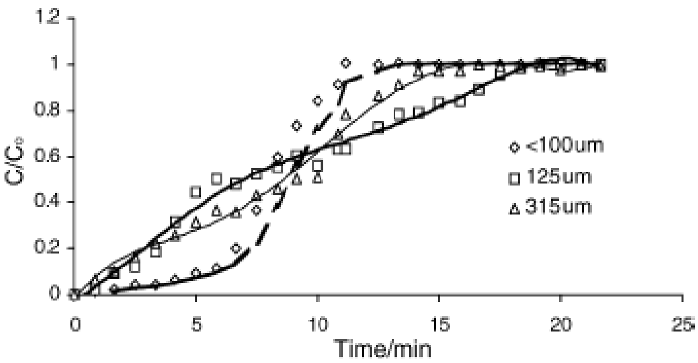

**Γράφημα 24** Επιρροή των συγκεντρώσεων μόλυβδου στην προσρόφηση μόλυβδου επάνω στην ΜΝ-διατομική γη (*Breakthrough*) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004).



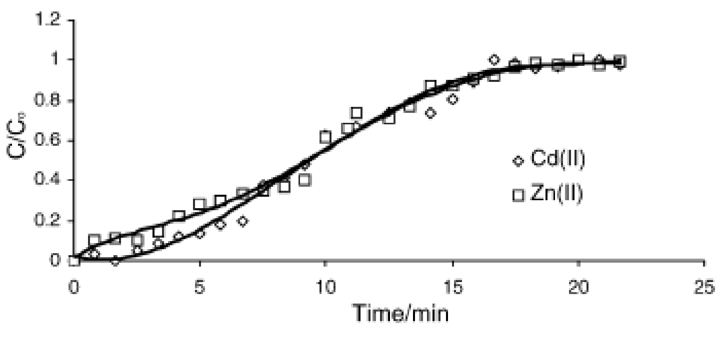

**Γράφημα 25** Επιρροή της μάζας της ΜΝ-διατομικής γης στην προσρόφηση μόλυβδου επάνω στην ΜΝ-διατομική γη (*Breakthrough*) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004).




**Γράφημα 26** Επιρροή της εσωτερικής διαμέτρου των στηλών στην προσρόφηση μόλυβδου επάνω στην MN-διατομική γη (*Breakthrough*) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004).

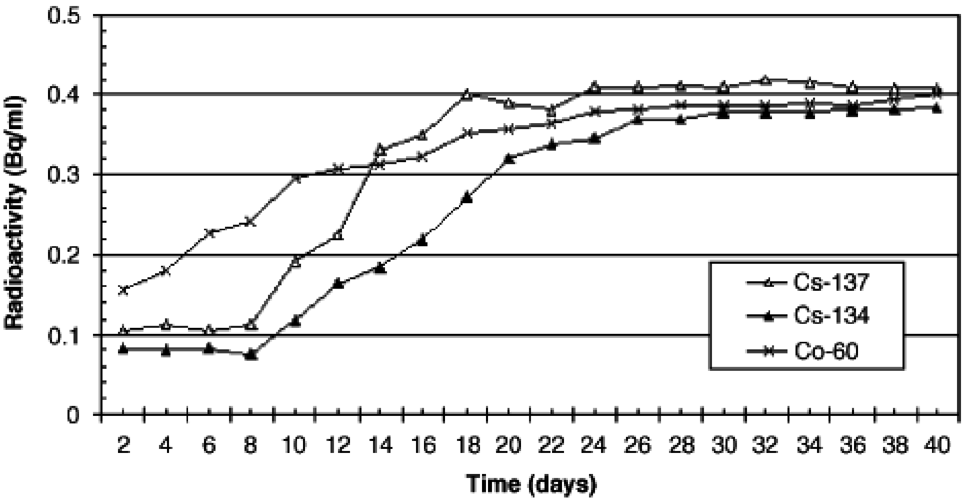



**Γράφημα 27** Επιρροή του μεγέθους σωματιδίων του MN-διατομίτη στην προσρόφηση μόλυβδου επάνω στην MN-διατομική γη (*Breakthrough*) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004).



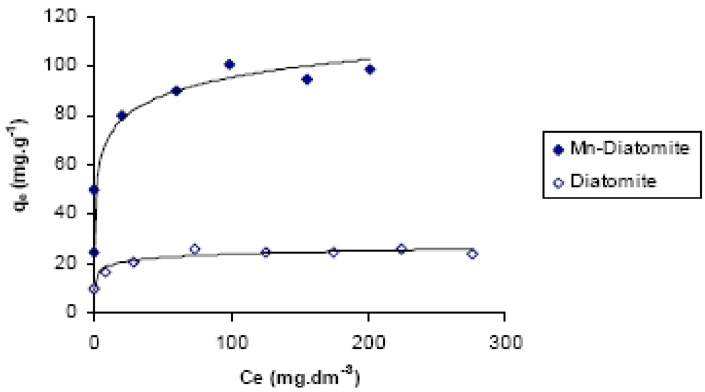

**Γράφημα 28** *Breakthrough* καμπύλες προσρόφησης του Cd (II) και του ZN (II) επάνω σε MN-διατομική γη (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004).

O Ahmet Erdal Osmanlioglu (2007) παρουσίασε μια μελέτη σκοπός της οποίας ήταν να εξεταστεί η φυσική διατομική γη ως εναλλακτικό υλικό για την απομάκρυνση της ραδιενέργειας από τα υγρά απόβλητα. Μετά την επεξεργασία με τον διατομίτη, η ραδιενέργεια των υγρών αποβλήτων μειώθηκε από αρχικά 2,60 Bq/ml σε λιγότερο από 0,40 Bq/ml. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης δείχνουν ότι το μεγαλύτερη μέρος της ραδιενέργειας αφαιρέθηκε από το διάλυμα με την επεξεργασία του με διατομίτη.

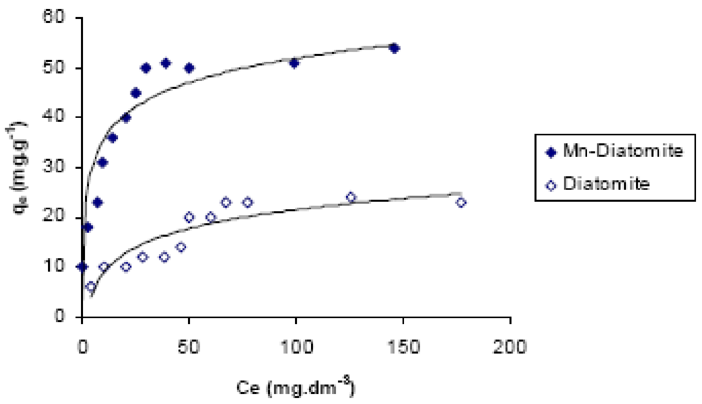



**Γράφημα 29** *Breakthrough* καμπύλη απομάκρυνσης ραδιενέργειας μέσω προσρόφησης σε διατομική γη σε σχέση με το χρόνο (Πηγή: Ahmet Erdal Osmanlioglu, 2007).

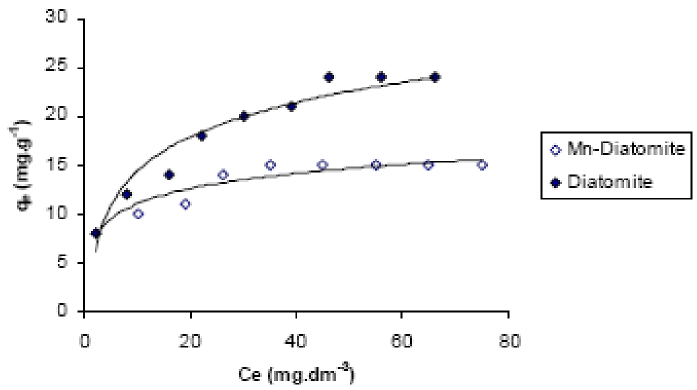
Οι Majeda A.M. Khraisheh et al (2004) μελέτησαν την αποκατάσταση απόβλητου ύδατος, που περιέχει βαρέα μέταλλα, χρησιμοποιώντας ακατέργαστο και τροποποιημένο με οξείδια του μαγγανίου διατομίτη. Οι μελέτες ισορροπίας κατέδειξαν ότι η τροποποιημένη διατομική γη έχει μια υψηλότερη ικανότητα απομάκρυνσης για $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$και $Cd^{2+}$ από το ύδωρ σε σχέση με τη μη επεξεργασμένη διατομική γη.




**Γράφημα 30** Ισόθερμη προσρόφησης $Pb^{2+}$ στον διατομίτη και Mn-διατομίτη. Πειραματικές συνθήκες: Μάζα=0.050 g, Όγκος διαλύματος=50 ml, *T*=23 °C, Χρόνος ισορροπίας =21 h, pH(αρχικό)=4 (Πηγή: Majeda A.M. Khraisheh et al., 2004).




**Γράφημα 31** Ισόθερμη προσρόφησης $Cu^{2+}$ στον διατομίτη και Mn-διατομίτη. Πειραματικές συνθήκες: Μάζα=0.050 g, Όγκος διαλύματος=50 ml, $T$=23 °C, Χρόνος ισορροπίας =21 h, pH(αρχικό)=4 (Πηγή: Majeda A.M. Khraisheh et al., 2004).

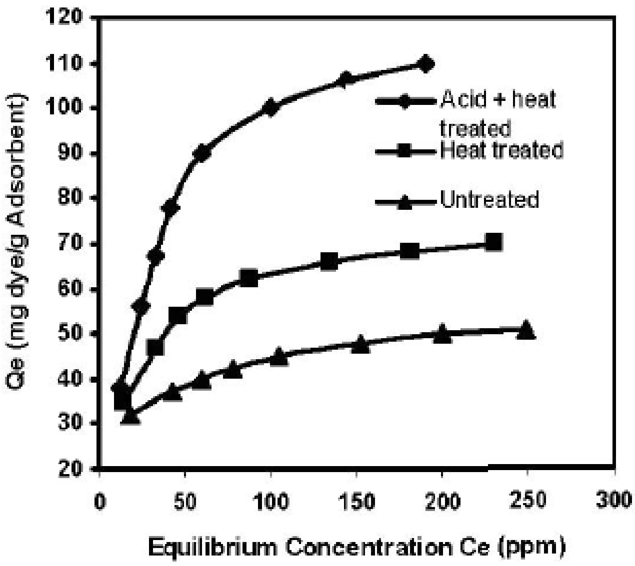



**Γράφημα 32** Ισόθερμη προσρόφησης $Cd^{2+}$ στον διατομίτη και Mn-διατομίτη. Πειραματικές συνθήκες: Μάζα=0.050 g, Όγκος διαλύματος=50 ml, $T$=23 °C, Χρόνος ισορροπίας =21 h, pH(αρχικό)=4 (Πηγή: Majeda A.M. Khraisheh et al., 2004).

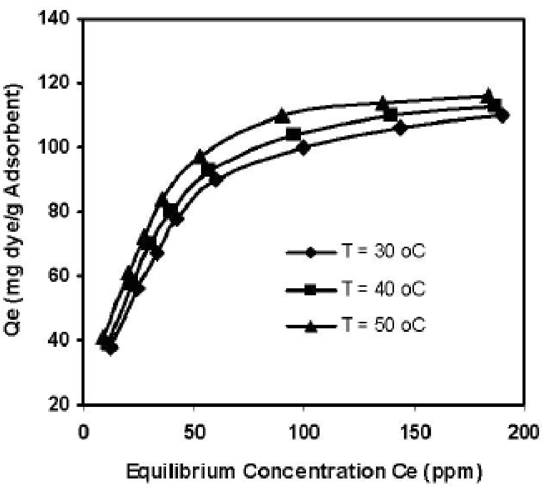
| Metal | $Q$ (mg g$^{-1}$) | $a$ (dm$^3$ mg$^{-1}$) | $K_L$ (dm$^3$ g$^{-1}$) | $R_l$ ($\times10^{-3}$) | $r^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Diatomite | | | | | |
| $Pb^{2+}$ | 24.94 | 1.04 | 25.91 | 0.13 | 0.997 |
| $Cu^{2+}$ | 27.55 | 0.04 | 1.03 | 4.8 | 0.940 |
| $Cd^{2+}$ | 16.08 | 0.22 | 3.56 | 2.8 | 0.993 |
| Mn-diatomite | | | | | |
| $Pb^{2+}$ | 99.00 | 0.52 | 51.28 | 0.065 | 0.998 |
| $Cu^{2+}$ | 55.56 | 0.18 | 9.88 | 0.51 | 0.996 |
| $Cd^{2+}$ | 27.86 | 0.10 | 2.64 | 4.2 | 0.979 |

**Πίνακας 9** Σταθερές ισόθερμης Langmuir για την προσρόφηση $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$ and $Cd^{2+}$ στον διατομίτη και Mn-διατομίτη (Πηγή: Majeda A.M. Khraisheh et al., 2004).

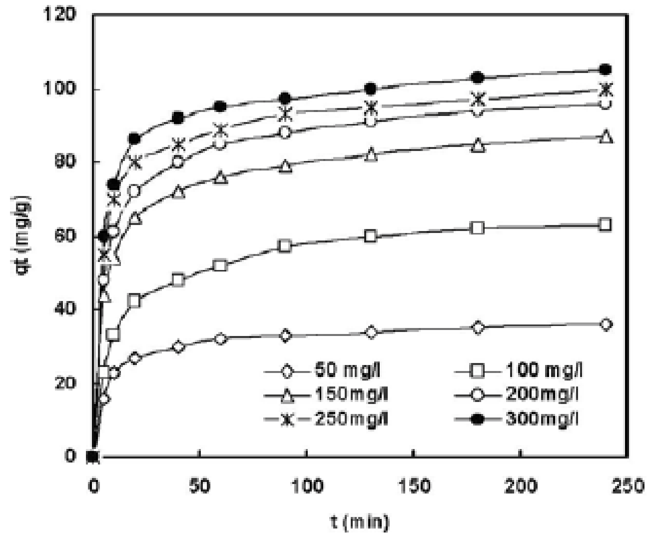
Οι Z. Al-Qodah et al. (2007) μελέτησαν την προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου από όξινη και θερμικά επεξεργασμένη διατομική γη πυριτίου. Τα στοιχεία ισορροπίας προσαρμόστηκαν σε διαφορετικές ισόθερμες προσρόφησης και η πιο κατάλληλη προέκυψε χρησιμοποιώντας την ισόθερμη Langmuir. Τα στοιχεία κινητικών περιγράφηκαν καλύτερα από το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης. Τέλος η μέγιστη ικανότητα φόρτωσης, Qmax βρέθηκε 126,6 mg/g στους 30$^{o}$C και αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ μελετήθηκε και η επίδραση των αρχικών συγκεντρώσεων του κυανού του μεθυλενίου στην προσρόφηση.




**Γράφημα 33** Ισόθερμη προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου σε φυσικό διατομίτη, θερμικά επεξεργασμένο διατομίτη και όξινη και θερμικά επεξεργασμένη διατομική γη σε 30$^{o}$C (Πηγή: Z. Al-Qodah et al., 2007).




**Γράφημα 34** Ισόθερμη προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου σε όξινη και θερμικά επεξεργασμένη διατομική γη σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (Πηγή: Z. Al-Qodah et al., 2007).

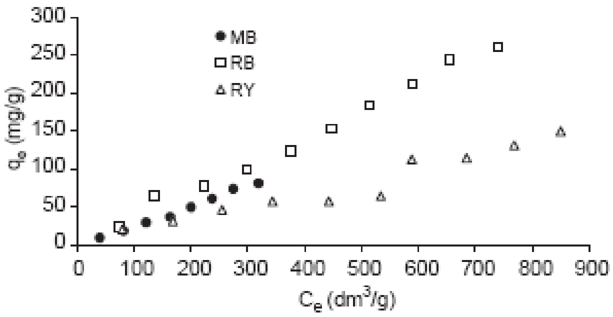



**Γράφημα 35** Ισόθερμη προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου σε όξινη και θερμικά επεξεργασμένη διατομική γη με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις κυανού του μεθυλενίου σε θερμοκρασία 30$^o$C και ταχύτητα ανάδευσης 300σρ/λεπτό (Πηγή: Z. Al-Qodah et al., 2007).

Οι M.A.M. Khraisheh et al. (2005) μελέτησαν την απομάκρυνση του κυανού του μεθυλενίου, του ενεργού μαύρου (*reactive black*) (C-NN) και ενεργού κίτρινου (*reactive yellow*) (MI-2RN) από υδατικό διάλυμα με τη βοήθεια αποτεφρωμένου και ακατέργαστου διατομίτη στους 980$^o$C. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι με την θερμική επεξεργασία του διατομίτη στους 980$^o$C παρουσιάστηκε ανεπαρκής ικανότητα προσρόφησης των χρωστικών. Μετά την πύρωση στους 980$^o$C παρατηρήθηκε σημαντική αλλαγή στις ιδιότητες της επιφάνειας και του μικροπορώδους του διατομίτη. Ο όγκος των μικροπόρων μηδενίστηκε, ενώ παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση της επιφάνειας.

| Dye | Adsorption capacity (mg/g) | |
|---|---|---|
| | Raw | Calcined |
| MB | 81.09 | 19.42 |
| RB | 25.78 | 28.35 |
| RY | 20.12 | 16.99 |

**Πίνακας 10** Προσροφητικές ικανότητες του φυσικού και αποτεφρωμένου διατομίτη για τα MB, RB και RY, σύμφωνα με την εξίσωση Freundlich, για αρχική συγκέντρωση ισορροπίας Co=100mg/dm$^3$ (Πηγή: M.A.M. Khraisheh et al., 2005).




**Γράφημα 36** Ισόθερμες προσρόφησης των MB, RB και RY στον αποτεφρωμένο διατομίτη, πειραματικές συνθήκες: μάζα διατομίτη=0,05g, όγκος διαλύματος=50cm$^3$, χρόνος ισορροπίας=48hr και ταχύτητα ανάδευσης=125rpm (Πηγή: M.A.M. Khraisheh et al., 2005).

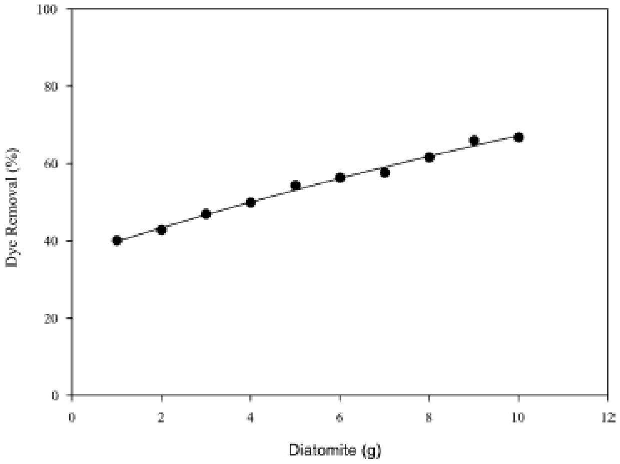
| Adsorbent | $P/P_o$ range of linearity | Surface area[a] ($S_{BET}$) (m$^2$/g) | $V_m$[b] (cm$^3$/g) | $c$[b] |
|---|---|---|---|---|
| Diatomite | 0.056–0.25 | 54.38 | 0.0156 | 159.5 |
| Calcined diatomite | 0.05–0.021 | 0.35 | $1.0 \times 10^{-4}$ | 95.1 |

**Πίνακας 11** Ειδική επιφάνεια φυσικού και αποτεφρωμένου διατομίτη (Πηγή: M.A.M. Khraisheh et al., 2005).

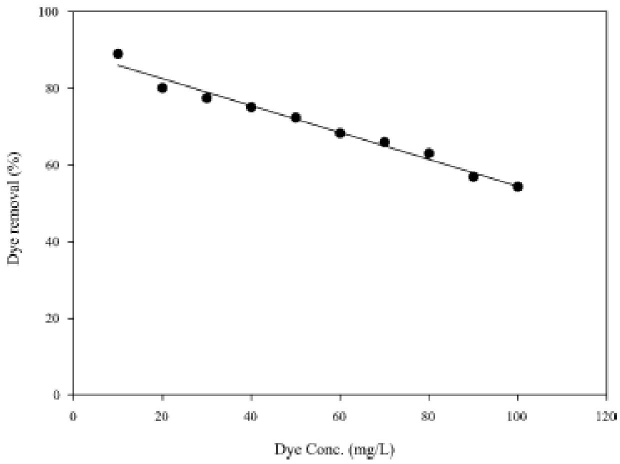
| Adsorbent | Micropore volume (cm$^3$/g) | Micropore area (m$^2$/g) | Mesopore volume (cm$^3$/g) | Mesopore area (external surface area) (m$^2$/g) | Total pore volume (cm$^3$/g) | Average pore radius (nm) | Content of micro–mesopores | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | Micropores (%) | Mesopores (%) |
| Diatomite | 0.022 | 33.161 | 0.0403 | 21.22 | 0.0623 | 2.290 | 35.3 | 64.7 |
| Calcined diatomite | 0 | 0 | 0.0014 | 0.35 | 0.0014 | 7.824 | 0 | 100 |

**Πίνακας 12** Κατανομή πόρων φυσικού και αποτεφρωμένου διατομίτη (Πηγή: M.A.M. Khraisheh et al., 2005).

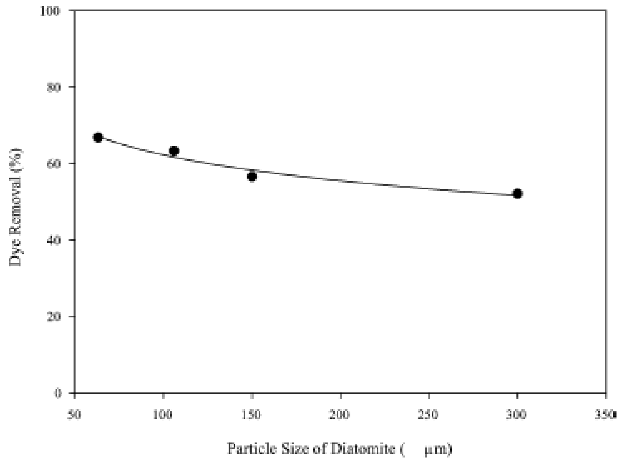
Οι Emin Erdem et al. (2005) μελέτησαν την προσρόφηση μερικών υφαντικών χρωστικών ουσιών από διατομική γη χρησιμοποιώντας Sıf Blau BRF (SB), Everzol Brill Red 3BS (EBR), και το INT Yellow 5GF (IY). Ερευνήθηκε η επίδραση του μεγέθους των μορίων του διατομίτη, της συγκέντρωσής του, η επίδραση των αρχικών συγκεντρώσεων χρωστικών ουσιών και του χρόνου προσρόφησης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η φυσική διατομική γη έχει μεγάλη δυνατότητα να απομακρύνει υφαντικές χρωστικές ουσίες από απόβλητο ύδωρ.



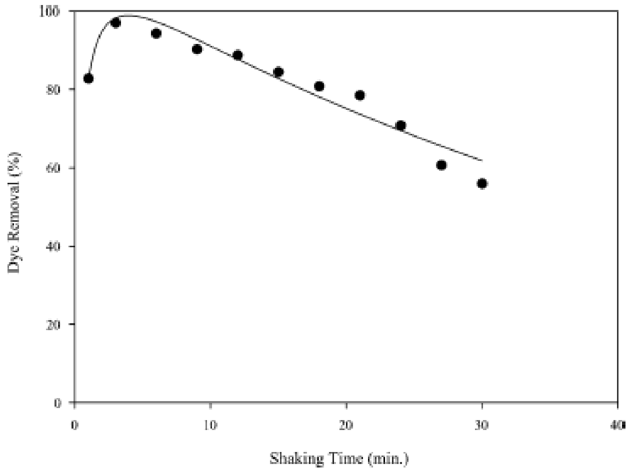

**Γράφημα 37** Εξάρτηση της προσρόφησης χρωστικών ουσιών Sb σε διατομική γης από τη μάζα προσροφητικού υλικού (Συγκέντρωση Sb: 100 mg/L, μέγεθος σωματιδίων διατομικής γης: 300 μm, V: 50 mL., t: 10min, T: 30$^o$C) (Πηγή: Emin Erdem et al., 2005).




**Γράφημα 38** Εξάρτηση της προσρόφησης χρωστικών ουσιών Sb σε διατομική γης από την αρχική συγκέντρωση Sb (m: 5g, μέγεθος σωματιδίων διατομικής γης: 63 μm, V: 50 mL., t: 10min, T: 30$^o$C) (Πηγή: Emin Erdem et al., 2005).




**Γράφημα 39** Εξάρτηση της προσρόφησης χρωστικών ουσιών Sb σε διατομική γης από το μέγεθος σωματιδίων διατομικής γης (Συγκέντρωση Sb: 100mg/L, m: 5g, V: 50 mL., t: 10min, T: 30$^{o}$C) (Πηγή: Emin Erdem et al., 2005).

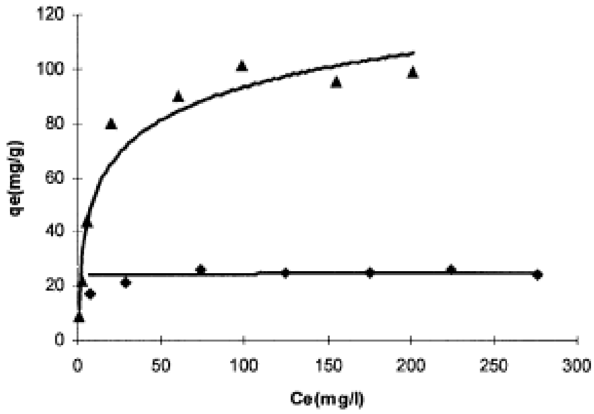



**Γράφημα 40** Εξάρτηση της προσρόφησης χρωστικών ουσιών Sb σε διατομική γης από το χρόνο (Συγκέντρωση Sb: 10mg/L, m: 5g, μέγεθος σωματιδίων διατομικής γης: 63 μm, V: 50 mL., T: 30$^{o}$C) (Πηγή: Emin Erdem et al., 2005).

Οι Y. Al-Degs et al. (2001) μελέτησαν την πιθανή χρήση της φυσικής και της τροποποιημένης με οξείδια μαγγανίου διατομικής γης ως προσροφητικό υλικό για τα ιόντα Pb (II). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το τροποποιημένο προσροφητικό υλικό (καλούμενο ως Mn-διατομίτης) εμφάνισε υψηλότερη τάση για προσρόφηση ιόντων μόλυβδου από διάλυμα σε pH 4.

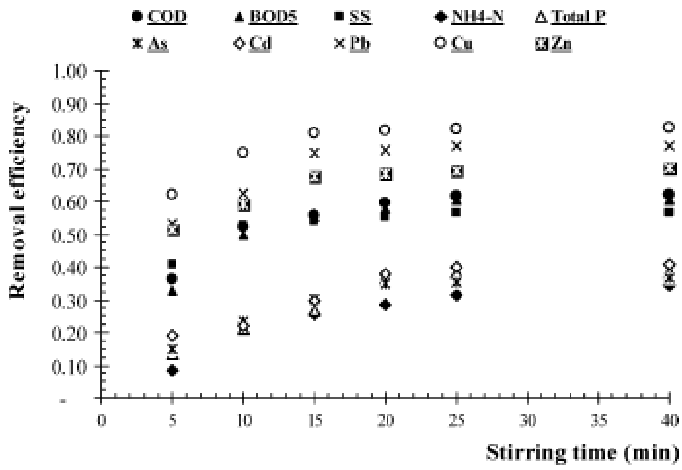
| Variable | Experimental condition |
|---|---|
| Mass of adsorbent | 1.7 g |
| pH of solution | 4 |
| Initial concentration | 50 mg dm$^{-3}$ |
| Temperature | 16°C |
| Particle size | 45 μm |
| Agitation rate | 400 rpm |

**Πίνακας 13** Πειραματικές μεταβλητές που χρησιμοποιήθηκαν στην κινητική μελέτη batch πειραμάτων (Πηγή: Y. Al-Degs et al., 2001).

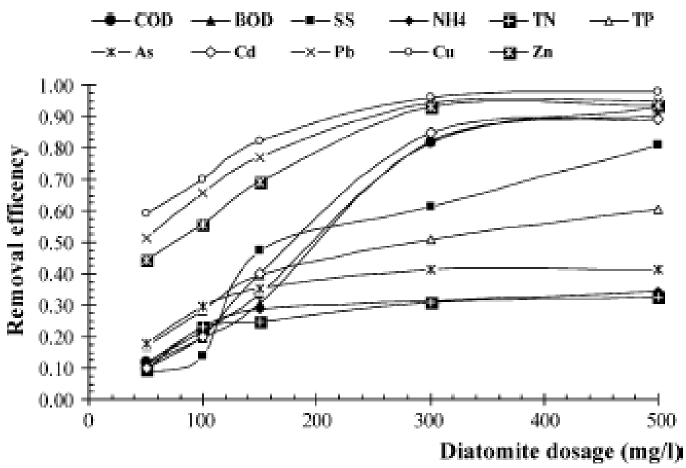



**Γράφημα 41** Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης για τα ιόντα μόλυβδου στη διατομική γη και την ΜΝ-διατομική γη (Πηγή: Y. Al-Degs et al., 2001).

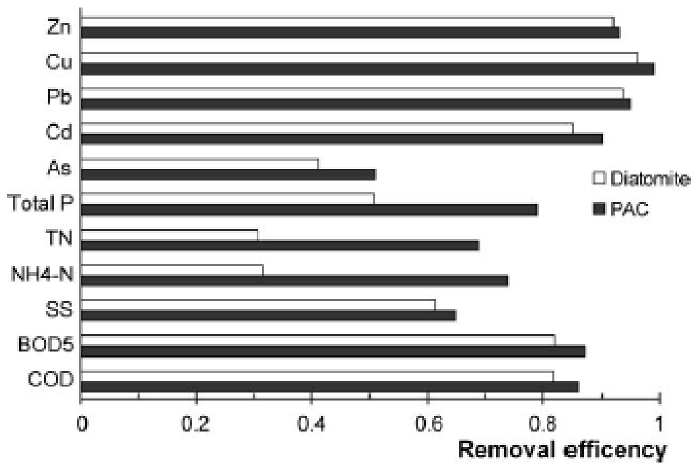
Οι Jinlu Wu et al. (2005) μελέτησαν τη δυνατότητα χρήσης ακατέργαστης και τροποποιημένης διατομικής γης για την προηγμένη επεξεργασία δευτεροβάθμιων λυμάτων (secondary sewage effluents-SSE). Η ακατέργαστη διατομική γη με χορήγηση δόσης 300 mg/l εμφάνισε παρόμοια δυνατότητα με τον ενεργό άνθρακα στην αφαίρεση των περισσότερων οργανικών ρύπων και τοξικών μετάλλων από SSE. Η απόδοσή της βρέθηκε μειωμένη στην αφαίρεση του αρσενικού και των θρεπτικών συστατικών (π.χ. αμμωνιακό άζωτο και φωσφορικό άλας) και παρέμεινε μη ικανοποιητική ακόμα και όταν αυξήθηκε η χορήγηση δόσης στα 500 mg/l. Όπου η τροποποιημένη διατομική γη χρησιμοποιήθηκε αντί της ακατέργαστης, η αποδοτικότητα απομάκρυνσης για όλα τα συστατικά-στόχους βελτιώθηκε κατά 20-50%. Για χορήγηση δόσης 150 mg/l, η τροποποιημένη διατομική γη είχε πολύ καλά αποτελέσματα στα μετ-επεξεργασμένα λύματα, με τα επίπεδα όλων των συστατικών-στόχων κάτω από τα νομοθετικά όρια. Η τροποποιημένη διατομική γη αποτελείται από την ακατέργαστη διατομική γη 60%, τον ασβέστη 30% και το θειικό άλας αργιλίου 10%.



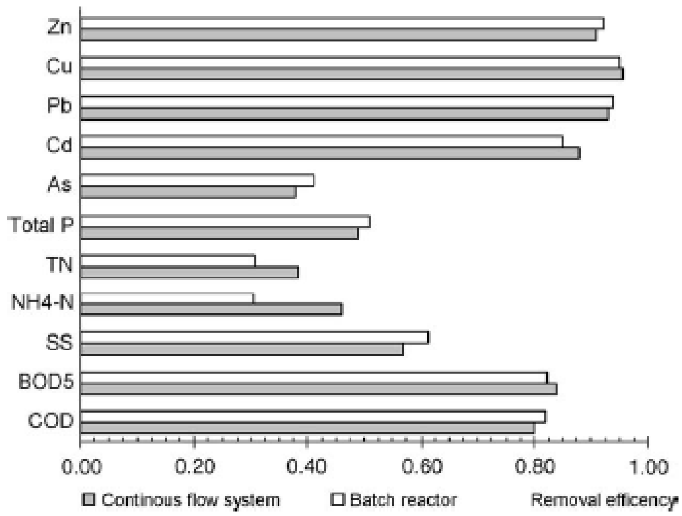

**Γράφημα 42** Αποδοτικότητα αφαίρεσης SSE από ακατέργαστο διατομίτη ως συνάρτηση του χρόνου ανάδευσης, (δόση προσροφητικού:150mg/l, ταχύτητα ανάδευσης: 400περιστροφ./min) (Πηγή: Jinlu Wu et al., 2005).




**Γράφημα 43** Αποδοτικότητα αφαίρεσης SSE ως συνάρτηση της δόσης ακατέργαστης διατομικής γης, (χρόνος ανάδευσης: 25min) (Πηγή: Jinlu Wu et al., 2005).




**Γράφημα 44** Αποδοτικότητα αφαίρεσης SSE από ακατέργαστης διατομικής γης και PAC(κονιοποιημένος ενεργός άνθρακας), (δόση χορήγησης PAC: 300mg/l) (Πηγή: Jinlu Wu et al., 2005).

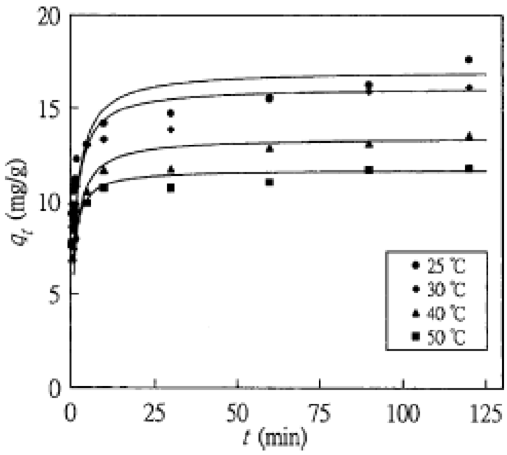



**Γράφημα 45** Σύγκρισης της αποδοτικότητας αφαίρεσης SSE με ακατέργαστο διατομίτη με δόση χορήγησης 300 mg/l μεταξύ του CFS και του BRS (Πηγή: Jinlu Wu et al., 2005).

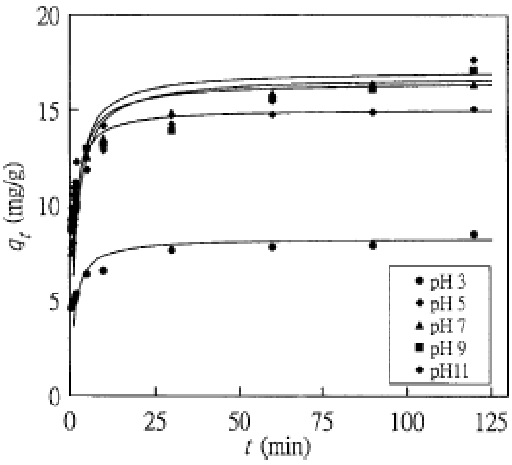
| | Parameters (mg/l) | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | pH | $COD_{cr}$ | $BOD_5$ | SS | $NH_4$-N | TN | TP | As | Cd | Pb | Cu | Zn |
| Raw diatomite | | | | | | | | | | | | |
| BRS | 6.08 | 27 | 11 | 22 | 24 | 36 | 2.6 | 0.12 | 0.01 | 0.09 | 0.40 | 0.95 |
| CFS | 6.12 | 30 | 10 | 25 | 19 | 32 | 2.7 | 0.11 | 0.01 | 0.11 | 0.45 | 1.02 |
| Modified diatomite | 7.62 | 49 | 18 | 18 | 8 | 14 | 0.55 | 0.06 | 0.01 | 0.04 | 0.10 | 0.09 |
| PAC | 6.25 | 20 | 8 | 20 | 9 | 16 | 1.1 | 0.08 | 0.01 | 0.08 | 0.10 | 0.98 |

**Πίνακας 14** Συγκεντρώσεις των συστατικών στόχων και του pH μετά από την επεξεργασία με δόση χορήγησης 300 mg/l (Πηγή: Al-Degs et al., 2001).

Οι W.T. Tsai et al. (2005) μελέτησαν την απομάκρυνση ζιζανιοκτόνου από υδατικό διάλυμα με προσρόφηση σε χρησιμοποιημένη και επεξεργασμένη διατομική γη. Διατομική γη από ζυθοποιείο έχει ενεργοποιηθεί δοκιμαστικά από υδροξείδιο του νατρίου σε περίπου $100^oC$. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διαδικασία προσρόφησης θα μπορούσε να περιγραφεί καλά από το μοντέλο αντίδρασης ψευδο-δεύτερης τάξης. Περαιτέρω, διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο Freundlich εμφανίστηκε να προσαρμόζεται με τα δεδομένα καλύτερα από το μοντέλο Langmuir.




**Γράφημα 46** Επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας στην προσρόφησης ζιζανιοκτόνου σε τροποποιημένη διατομική γη,(δόση διατομίτη 1g/2L, ταχύτητα ανάδευσης: 400περιστροφ./min) (Πηγή: W.T. Tsai et al., 2005).




**Γράφημα 47** Επίδραση του pH στην προσρόφηση προσρόφησης ζιζανιοκτόνου σε τροποποιημένη διατομική γη, (δόση διατομίτη 1g/2L, ταχύτητα ανάδευσης: 400περιστροφ./min, θερμοκρασία:$25^oC$) (Πηγή: W.T. Tsai et al., 2005).

Οι Wen-Tien Tsai et al. (2006) μελέτησαν τις συμπεριφορές προσρόφησης της δισφαινόλη-Α από υδατικό διάλυμα επάνω σε τέσσερα μεταλλεύματα συμπεριλαμβανομένων των ανδεσίτη, διατομικής γης, διοξειδίου του τιτανίου, και ενεργής λευκαντικής γη, και δύο είδη ενεργού άνθρακα. Με βάση τα αποτελέσματα, οι ικανότητες προσρόφησης των ενεργών ανθράκων είναι σημαντικά μεγαλύτερες από εκείνες των ορυκτών προσροφητικών. Διαπιστώθηκε ότι η διαδικασία προσρόφησης επάνω στους δύο κοινούς ενεργούς άνθρακες θα μπορούσε να περιγραφεί καλά με το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.

| Sample | $k$ (g mg$^{-1}$ min$^{-1}$) | $q_e$ (mg g$^{-1}$) | $t_{1/2}$ (min) | $h$ (mg g$^{-1}$ min$^{-1}$) | $C_e$ (g dm$^{-3}$) | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Andesite | 12.00 | 0.53 | 0.16 | 3.36 | 19.87 | 1.000 |
| Diatomaceous earth | 7.46 | 0.73 | 0.18 | 3.95 | 19.82 | 1.000 |
| Titanium dioxide | 48.01 | 0.33 | 0.06 | 5.23 | 19.92 | 1.000 |
| Activated bleaching earth | 4.02 | 0.86 | 0.29 | 2.98 | 19.78 | 1.000 |
| Activated carbon-PCB | 0.08 | 78.13 | 0.16 | 476 | 0.47 | 1.000 |
| Activated carbon-BPL | 0.23 | 78.13 | 0.05 | 1429 | 0.47 | 1.000 |

**Πίνακας 15** Προσρόφηση bisphenol-A επάνω στα μεταλλεύματα και τους ενεργούς άνθρακες, (δόση προσροφητικού: 0,5g/ 2 dm, συγκέντρωση δισφαινόλης: 20g/ dm, ταχύτητα περιστροφής: 400rpm, pH: 7, θερμοκρασία: 25$^o$C) (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).

Τέλος πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τον προσδιορισμό της επίδρασης της συγκέντρωσης ρύπου, του pH, της δόσης του προσροφητικού υλικού και του μεγέθους των σωματιδίων του προσροφητή στην προσρόφηση της δισφαινόλης-Α επάνω στα μεταλλεύματα και τους ενεργούς άνθρακες.

| Activated carbon | Initial concentration (mg dm$^{-3}$) | Pseudo-second order | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $k$ (g mg$^{-1}$ min$^{-1}$) | $q_e$ (mg g$^{-1}$) | $R^2$ |
| BPL | 60 | $10.25 \times 10^{-3}$ | 238.0 | 1.000 |
| | 70 | $5.95 \times 10^{-3}$ | 270.3 | 1.000 |
| | 80 | $4.36 \times 10^{-3}$ | 303.0 | 1.000 |
| | 90 | $3.21 \times 10^{-3}$ | 333.3 | 1.000 |
| | 100 | $2.70 \times 10^{-3}$ | 357.1 | 0.999 |
| PCB | 60 | $3.28 \times 10^{-3}$ | 227.3 | 0.999 |
| | 70 | $2.21 \times 10^{-3}$ | 243.9 | 0.999 |
| | 80 | $2.19 \times 10^{-3}$ | 250.0 | 0.999 |
| | 90 | $2.12 \times 10^{-3}$ | 263.2 | 0.999 |
| | 100 | $1.93 \times 10^{-3}$ | 270.3 | 0.999 |

**Πίνακας 16** Επίδραση της συγκέντρωσης ρύπου στην προσρόφηση bisphenol-A επάνω στα μεταλλεύματα και τους ενεργούς άνθρακες. Πειραματικές συνθήκες: δόση προσροφητικού = 0.5g/ 2.0 dm, ταχύτητα περιστροφής = 400rpm, pH = 7, θερμοκρασία = 25$^o$C και μέγεθος σωματιδίων προσροφητή ≤ 0.074mm (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).

| Activated carbon | Initial pH | Pseudo-second order | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $k$ (g mg$^{-1}$ min$^{-1}$) | $q_e$ (mg g$^{-1}$) | $R^2$ |
| BPL | 3 | $10.28 \times 10^{-3}$ | 237.6 | 1.000 |
| | 5 | $10.32 \times 10^{-3}$ | 238.6 | 1.000 |
| | 7 | $10.25 \times 10^{-3}$ | 238.0 | 1.000 |
| | 9 | $9.05 \times 10^{-3}$ | 239.1 | 1.000 |
| | 11 | $3.51 \times 10^{-3}$ | 196.1 | 0.999 |
| PCB | 3 | $3.04 \times 10^{-3}$ | 238.1 | 0.999 |
| | 5 | $3.30 \times 10^{-3}$ | 232.6 | 0.999 |
| | 7 | $3.28 \times 10^{-3}$ | 227.3 | 0.999 |
| | 9 | $3.03 \times 10^{-3}$ | 227.3 | 0.999 |
| | 11 | $4.38 \times 10^{-3}$ | 140.8 | 0.999 |

**Πίνακας 17** Επίδραση του pH στην προσρόφηση bisphenol-A επάνω στους ενεργούς άνθρακες. Πειραματικές συνθήκες: δόση προσροφητικού = 0.5g/ 2.0 dm, ταχύτητα περιστροφής = 400rpm, συγκέντρωση ρύπου = 60μg/dm, θερμοκρασία = 25$^o$C, μέγεθος σωματιδίων προσροφητή ≤ 0.074mm (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).

| Activated carbon | Adsorbent dosage ($g\,dm^{-3}$) | Pseudo-second order | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $k$ ($g\,mg^{-1}\,min^{-1}$) | $q_e$ ($mg\,g^{-1}$) | $R^2$ |
| BPL | 0.05 | $1.78 \times 10^{-3}$ | 400.0 | 0.999 |
| | 0.10 | $1.93 \times 10^{-3}$ | 384.6 | 0.999 |
| | 0.15 | $2.63 \times 10^{-3}$ | 344.8 | 0.999 |
| | 0.20 | $4.71 \times 10^{-3}$ | 285.7 | 1.000 |
| | 0.25 | $10.25 \times 10^{-3}$ | 238.0 | 1.000 |
| PCB | 0.05 | $1.65 \times 10^{-3}$ | 270.3 | 0.999 |
| | 0.10 | $1.60 \times 10^{-3}$ | 277.8 | 0.999 |
| | 0.15 | $1.85 \times 10^{-3}$ | 263.2 | 0.999 |
| | 0.20 | $2.03 \times 10^{-3}$ | 250.0 | 0.999 |
| | 0.25 | $3.28 \times 10^{-3}$ | 227.3 | 0.999 |

**Πίνακας 18** Επίδραση της δόσης προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση bisphenol-A επάνω στους ενεργούς άνθρακες. Πειραματικές συνθήκες: pH = 7, ταχύτητα περιστροφής = 400rpm, συγκέντρωση ρύπου = 60μg/dm, η θερμοκρασία = 25$^o$C, μέγεθος σωματιδίων προσροφητή ≤ 0.074mm (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).

| Activated carbon | Adsorbent size (mm) | Pseudo-second order | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $k$ ($g\,mg^{-1}\,min^{-1}$) | $q_e$ ($mg\,g^{-1}$) | $R^2$ |
| BPL | <0.074 | $10.25 \times 10^{-3}$ | 238.0 | 1.000 |
| | 0.074–0.125 | $0.63 \times 10^{-3}$ | 188.7 | 0.995 |
| | 0.125–0.250 | $0.71 \times 10^{-3}$ | 137.0 | 0.994 |
| PCB | <0.074 | $3.28 \times 10^{-3}$ | 227.3 | 0.999 |
| | 0.074–0.125 | $0.88 \times 10^{-3}$ | 137.0 | 0.996 |
| | 0.125–0.250 | $1.66 \times 10^{-3}$ | 80.0 | 0.996 |

**Πίνακας 19** Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση bisphenol-A επάνω στους ενεργούς άνθρακες. Πειραματικές συνθήκες: pH = 7, ταχύτητα περιστροφής = 400rpm, συγκέντρωση ρύπου = 60μg/dm,δόση προσροφητικού = 0.5g/ 2.0 dm, η θερμοκρασία = 25$^o$C (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).

# 4 Προσρόφηση (Absorption)

## 4.1 Εισαγωγικά

Προσρόφηση είναι η διεργασία της συσσώρευσης συστατικών, που βρίσκονται σε υγρή ή αέρια φάση, πάνω σε μια κατάλληλη διεπιφάνεια. Η προσρόφηση λοιπόν είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό που βρίσκεται στην υγρή ή αέρια φάση μεταφέρεται στη στερεή φάση. Η προσροφούμενη ουσία (absorbate) είναι η ουσία που μεταφέρεται από την υγρή-αέρια φάση στη διεπιφάνεια. Το προσροφητικό μέσο (absorbent) είναι η στερεή, υγρή, ή αέρια φάση πάνω στην οποία συσσωρεύεται η προσροφούμενη ουσία. Στο παρόν κείμενο θα γίνει λόγος μόνο για την περίπτωση της προσρόφησης σε διεπιφάνεια υγρού-στερεού (Metcalf & Eddy, 2003).

## 4.2 Τύποι Προσροφητικών Μέσων

Οι βασικοί τύποι των προσροφητικών μέσων περιλαμβάνουν τον ενεργό άνθρακα, τα συνθετικά πολυμερή και τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο, αν και τα συνθετικά πολυμερή και τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο χρησιμοποιούνται σπάνια για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, λόγω του υψηλού τους κόστους (Metcalf & Eddy, 2003).

## 4.3 Χαρακτηριστικά Προσροφητικών Μέσων

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των στερεών προσροφητικών μέσων είναι (1) ο εξαιρετικά μεγάλος λόγος της ειδικής επιφάνειας προς τον όγκο και (2) η εκλεκτική συγγένεια για ορισμένα συστατικά στην υγρή φάση.

## 4.4 Βασικές Αρχές της Προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης, όπως περιγράφεται και στην Εικόνα 6, λαμβάνει χώρα σε τέσσερα περίπου διακριτά στάδια: (1) μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού, (2) διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας, (3) μεταφορά μέσα στους πόρους και (4) προσρόφηση (ή ρόφηση). Η μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού αφορά στη μετακίνηση του οργανικού υλικού, που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας, που περιβάλει το προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά μέσα τις μονάδες επαφής του προσροφητικού μέσου. Η διάχυση μέσω της επιφανειακής στοιβάδας αφορά στη μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ από τον κύριο όγκο του υγρού στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου. Η μεταφορά μέσα στους πόρους αφορά τη μετακίνηση του υλικού, που θα προσροφηθεί, διαμέσου των πόρων με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσα στο υγρό των πόρων και/ή με διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου. Η προσρόφηση αφορά στην προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης, (Snoeyink and Summers, 1999). Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους και υπομικροπόρους (submicropores), αλλά η ειδική επιφάνεια των μακρο- και μεσοπόρων είναι μικρή συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων και των υπομικροπόρων και το ποσοστό του υλικού, που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους, συνήθως θεωρείται αμελητέο (Metcalf & Eddy, 2003).

Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν (Crittenden, 1999):

- Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων Coulomb
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και ουδέτερων μορφών
- Δυνάμεις London ή van derWaals
- Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου

Η προσρόφηση μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες:

Προσρόφηση ανταλλαγής: Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

Φυσική προσρόφηση: Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση δυνάμεων van derWaals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Κατά την προσρόφηση αυτή τα προσροφημένα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.

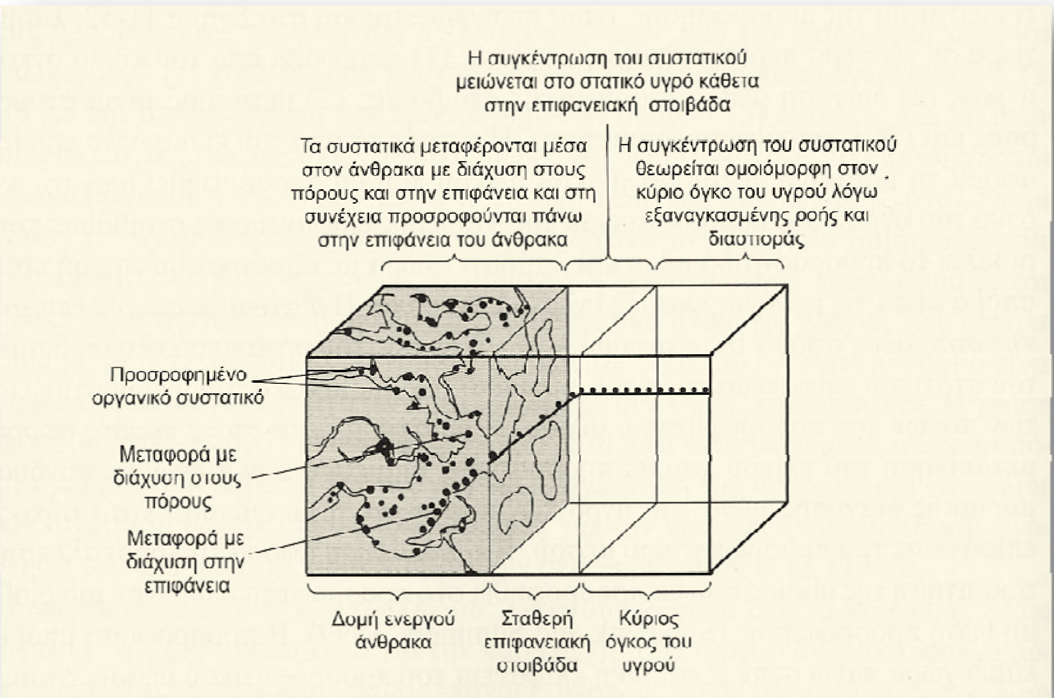
Χημική προσρόφηση: Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Έτσι, κατά την προσρόφηση αυτή, η εκάστοτε διαλυμένη χημική ουσία μπορεί να προσροφηθεί μόνο από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες, που έχουν την ικανότητα να δημιουργήσουν χημικούς δεσμούς με την συγκεκριμένη ουσία.

Για τα περισσότερα συστήματα, που συναντώνται στο νερό, η προσρόφηση προκαλείται από τον συνδυασμό των παραπάνω διεργασιών. Επειδή η διαφοροποίηση μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης είναι δύσκολη, ο όρος ρόφηση χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει τη κατακράτηση του οργανικού υλικού στο προσροφητικό μέσο.

Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι αυθόρμητο και συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας που ονομάζεται θερμότητα ρόφησης. Από θερμοδυναμική δηλαδή άποψη, η προσρόφηση αποτελεί εξώθερμο φαινόμενο και όπως είναι γνωστό, κάθε εξώθερμο φαινόμενο ευνοείται από την ελάττωση της θερμοκρασίας (Γιαννακουδάκης, 2000).

Επειδή η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα με μια σειρά σταδίων, το βραδύτερο στάδιο ορίζεται ως το ελέγχον στάδιο του ρυθμού προσρόφησης. Γενικά, αν η φυσική προσρόφηση είναι η κύρια διεργασίας της προσρόφησης, το ελέγχον στάδιο του ρυθμού θα είναι ένα από τα στάδια μεταφοράς μέσω διάχυσης, δεδομένου ότι η ταχύτητα της φυσικής προσρόφησης είναι μεγάλη. Όταν η κύρια μέθοδος της προσρόφησης είναι η χημική προσρόφηση, έχει παρατηρηθεί ότι το ελέγχον στάδιο της ταχύτητας είναι η προσρόφηση (Metcalf & Eddy, 2003).

Στην περίπτωση όπου η ταχύτητα της ρόφησης ισούται με την ταχύτητα της εκρόφησης, τότε έχει επιτευχθεί η ισορροπία και η χωρητικότητα προσρόφησης του προσροφητικού υλικού έχει καλυφθεί πλήρως. Η θεωρητική χωρητικότητα προσρόφησης του προσροφητικού υλικού για ένα συγκεκριμένο ρύπο μπορεί να προσδιοριστεί με την ανάπτυξη της ισόθερμης προσρόφησης, όπως περιγράφεται στη συνέχεια.




**Εικόνα 6** Επεξηγηματικό Γράφημα για την προσρόφηση ενός οργανικού συστατικού σε ενεργό άνθρακα (Πηγή: Metcalf & Eddy, 2003).

## 4.5 Ανάπτυξη των Ισόθερμων Προσρόφησης

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας, που μπορεί να κατακρατηθεί από ένα προσροφητικό μέσο, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και την συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας και τη θερμοκρασία. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ουσίας περιλαμβάνουν τη διαλυτότητα, τη μοριακή δομή, το μοριακό βάρος, την πολικότητα και το βαθμό κορεσμού των υδρογονανθράκων. Γενικά, η ποσότητα της ουσίας, που προσροφάται, προσδιορίζεται ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε μια σταθερή θερμοκρασία και η τελική συνάρτηση καλείται ισόθερμη προσρόφησης (Metcalf & Eddy, 2003). Οι ισόθερμες προσρόφησης αναπτύσσονται τοποθετώντας διαφορετικές ποσότητες προσροφητικού υλικού σε έναν σταθερό όγκο υγρού, όπου υπάρχει συγκεκριμένη ποσότητα προσροφημένης ουσίας. Τυπικά χρησιμοποιούνται πάνω από δέκα δοχεία και απαιτείται σημαντικός χρόνος, έτσι ώστε τα δείγματα να φθάσουν σε ισορροπία. Στο τέλος της περιόδου δοκιμής προσδιορίζεται η προσροφημένη ουσία που παρέμεινε στο υδατικό διάλυμα. Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την ισορροπία υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την$\mathbf{qe}=\frac{(\mathbf{C_0}-\mathbf{C_e})\mathbf{V}}{\mathbf{m}}$ Εξίσωση **1**. Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο, που υπολογίστηκε από την Εξίσωση 1, στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης όπως περιγράφεται παρακάτω.

$$\mathbf{q_e} = \frac{(\mathbf{C_0}-\mathbf{C_e})\mathbf{V}}{\mathbf{m}} \quad \text{Εξίσωση 1}$$

Όπου qe = η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο (π.χ. στερεό) μετά την ισορροπία (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)

$C_0$ = η αρχική συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας (mg/L)

$C_e$ = η τελική συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας μετά την επίτευξη ισορροπίας (mg/L)

V = ο όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα (L)

m = η μάζα του προσροφητικού μέσου (g)

### 4.5.1 Η Ισόθερμη του Freundlích

Οι εξισώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται συνήθως για να περιγράψουν τα πειραματικά δεδομένα ισόθερμων προσρόφησης έχουν αναπτυχθεί από τους Freundlich, Langmuir και από τους Brunauer, Emmet and Teller (ισόθερμη BET) (Shaw, 1966). Από αυτές τις τρεις εξισώσεις, η ισόθερμη του Freundlich χρησιμοποιείται πιο συχνά για να περιγράψει τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα. Η ισόθερμη Freundlich προέκυψε εμπειρικά το 1912 και ορίζεται ως εξής:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Εξίσωση 2}$$

Όπου x/m = η μάζα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)

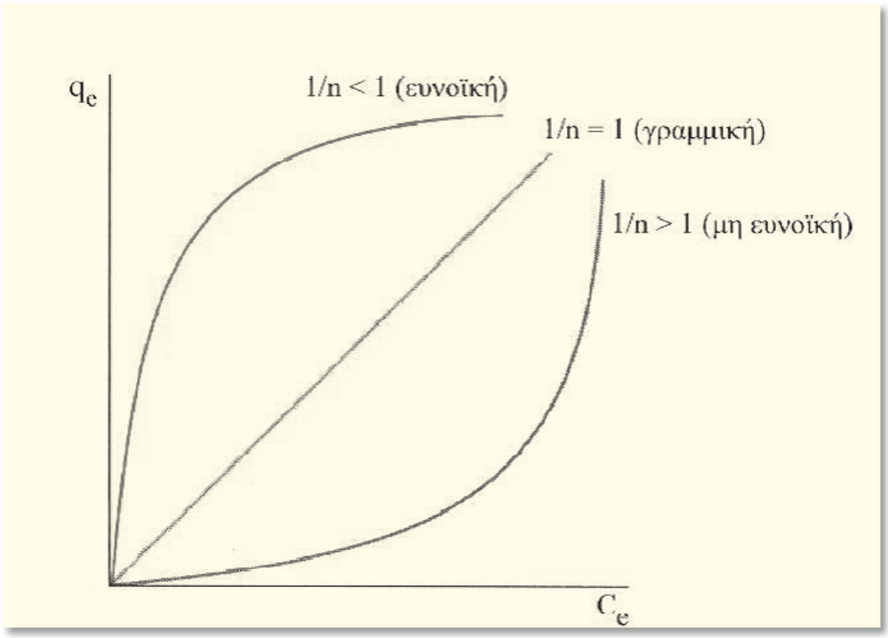
$K_f$ = ο παράγοντας χωρητικότητας Freundlich (mg προσροφημένης ουσίας/g προσροφητικού μέσου)(L νερού / mg προσροφημένης ουσίας)$^{1/n}$

Ce = η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση, (mg/L)

1/n = η παράμετρος έντασης του Freundlich

Με βάση την τιμή 1/n διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης:

- Αν 1/n →0, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- Αν 1/n = 1, η ισόθερμη είναι γραμμική
- Αν 1/n < 1, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν 1/n > 1, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή




**Γράφημα 48** Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την τιμή 1/n.

Οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του log (x/m) ως προς $\log C_e$, με χρήση της xm= $K_f C_e^{1/n}$ Εξίσωση 2, η οποία μπορεί να γραφεί ξανά με τη μορφή:

$$\mathbf{log}\left(\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{m}}\right) = \mathbf{logK_f} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{n}}\mathbf{logC_e} \quad \text{Εξίσωση 3}$$

Η διασπορά των τιμών του παράγοντα χωρητικότητας Freundlich είναι εξαιρετικά μεγάλη για τις διαφορετικές ενώσεις (π.χ. 14000 για το PCB έως $6.8*10^{-5}$ για την N-διμεθυλονιτροζαμίνη). Λόγω του εύρους της διασποράς, ο παράγοντας χωρητικότητας του Freundlich πρέπει να προσδιορίζεται για κάθε νέα ένωση, (Metcalf & Eddy, 2003).

### 4.5.2 Η Ισόθερμη του Langmuir

Η ισόθερμη του Langmuir προέκυψε από θεωρητική προσέγγιση και ορίζεται ως:

$$\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{m}} = \frac{\mathbf{abC_e}}{\mathbf{1+bC_e}} \quad \text{Εξίσωση 4}$$

Όπου x/m = η μάζα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)

α, b = εμπειρικές σταθερές

$C_e$ = η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση (mg/L)

Η ισόθερμη του Langmuir αναπτύχθηκε υποθέτοντας ότι: (1) υπάρχει πρόσβαση σε έναν σταθερό αριθμό θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου και όλες οι θέσεις έχουν την ίδια ενέργεια και (2) η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή. Η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός της προσρόφησης των μορίων πάνω στην επιφάνεια είναι ίδιος με τον ρυθμό της εκρόφησης των μορίων από την επιφάνεια. Η ταχύτητα με την οποία προχωρά η προσρόφηση είναι ανάλογη της ωθούσας δύναμης, η οποία είναι η διαφορά ανάμεσα στην ποσότητα που προσροφήθηκε σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση και στην ποσότητα, που μπορεί να προσροφηθεί σε αυτή τη συγκέντρωση. Στη συγκέντρωση ισορροπίας η διαφορά αυτή είναι μηδενική, (Metcalf & Eddy, 2003).

Η συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με την εξίσωση Langmuir δεν σημαίνει ότι οι προηγούμενες υποθέσεις ισχύουν για το συγκεκριμένο σύστημα, που μελετάται, διότι οι αποκλίσεις από τις υποθέσεις μπορεί να αλληλοαναιρούνται. Οι σταθερές της ισόθερμης Langmuir μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του Ce/(x/m) ως προς $C_e$ χρησιμοποιώντας την $\mathbf{xm} = \frac{\mathbf{abC_e}}{\mathbf{1+bC_e}}$ Εξίσωση **4** με τη μορφή:

$$\frac{\mathbf{C_e}}{(\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{m}})} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{ab}} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{a}}\mathbf{C_e} \quad \text{Εξίσωση 5}$$

### 4.5.3 Η Γραμμική Προσρόφηση

Η γραμμική ισόθερμη μπορεί να περιγραφεί με βάση την μαθηματική σχέση:

$$\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{m}} = \mathbf{K_d}\boldsymbol{C}_\mathbf{e} \quad \text{Εξίσωση 6}$$

Όπου x/m = η μάζα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)

$K_d$ = ο συντελεστής γραμμικής ισόθερμης (mg προσροφημένης ουσίας/g προσροφητικού μέσου)(L νερού / mg προσροφημένης ουσίας)

Ce = η συγκέντρωση ισορροπίας της

Είναι λοιπόν σαφές, ότι η γραμμική ισόθερμη δεν είναι τίποτα άλλο από μια υποπερίπτωση της ισόθερμης Freundlich, όπου η παράμετρος έντασης του Freundlich 1/n = 1.

Από την xm= $\mathrm{K_f C_e^{1/n}}$ Εξίσωση 2 για 1/n = 1 έχουμε:

$$\frac{\mathrm{x}}{\mathrm{m}} = \mathrm{K_f C_e^{1/n}} \rightarrow \frac{\mathrm{x}}{\mathrm{m}} = \mathrm{K}_d C_{\mathrm{e}} \quad \text{Εξίσωση 7}$$

## 4.6 Προσρόφηση Μιγμάτων

Κατά την εφαρμογή της προσρόφησης στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων λαμβάνει πάντα χώρα προσρόφηση μιγμάτων οργανικών ενώσεων. Τυπικά, παρουσιάζεται μείωση στη χωρητικότητα προσρόφησης για οποιαδήποτε ένωση σε διάλυμα πολλών συστατικών, αλλά η ολική χωρητικότητα προσρόφησης του προσροφητικού μέσου μπορεί να είναι μεγαλύτερη από την χωρητικότητα προσρόφησης για μία ένωση. Ο βαθμός της παρεμπόδισης, λόγω των ανταγωνιστικών ενώσεων, σχετίζεται με το μέγεθος των μορίων που προσροφούνται, τη συγγένεια προσρόφησης και τις ανοιγμένες συγκεντρώσεις τους (Metcalf & Eddy, 2003).

## 4.7 Κινητική της προσρόφησης

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που έχει προσροφηθεί στο προσροφητικό υλικό, εκφρασμένη ως mg προσροφημένης ουσίας ανά κιλό προσροφητικού ($q_t$) μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\mathbf{q_t} = \frac{\mathbf{C_0 - C_t}}{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{V} \quad \text{Εξίσωση 8}$$

όπου Co: η αρχική συγκέντρωση υγρής-φάσης (mg $L^{-1}$)

Ct: η συγκέντρωση υγρής-φάσης της προσροφημένης ουσίας σε χρόνο t (mg $L^{-1}$)

m: η μάζα του ξηρού προσροφητικού (kg)

V: ο όγκος του υδατικού διαλύματος που περιέχει την προσροφημένη ουσία (L)

Για την ερμηνεία των κινητικών δεδομένων των batch πειραματικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικά κινητικά μοντέλα, εκ΄των οποίων τα πιο σημαντικά είναι τα ακόλουθα.

Το πρώτο είναι το κινητικό μοντέλο ‘ψευδοπρώτης τάξης’, το οποίο μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{\mathbf{dq_t}}{\mathbf{dt}} = \mathbf{K_1(q_e - q_t)} \quad \text{Εξίσωση 9}$$

όπου $k_1$: η σταθερά ρυθμού ψευδοπρώτης τάξης ($\mathrm{hours}^{-1}$)

$q_e$: το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε ισορροπία ανά μάζα προσροφητικού (mg $g^{-1}$)

$q_t$: το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg $g^{-1}$).

Ενσωματώνοντας στην Εξίσωση 9 τις οριακές συνθήκες t = 0 σε t = t και $q_t = 0$ σε $q_t = q_t$, παίρνουμε, (Shawabkeh and Tununji, 2003, Al-Qodah et al., 2007, Daifullah and Girgis, 2003):

$$\mathbf{ln(q_e - q_t) = lnq_e - K_1 t} \quad \text{Εξίσωση 10}$$

Με τη χάραξη της γραφικής παράστασης $ln(q_e - q_t)$ ως προς t μπορεί να ληφθεί η τιμή του K1.

Το δεύτερο κινητικό μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, είναι της 'ψευδοδεύτερης τάξης' το οποίο μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\mathbf{\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2} \quad \text{Εξίσωση 11}$$

όπου $k_2$: η σταθερά ρυθμού ψευδοδεύτερης τάξης (g $mg^{-1}$ $hours^{-1}$)

$q_e$: το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε ισορροπία ανά μάζα προσροφητικού (mg $g^{-1}$)

$q_t$: το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg $g^{-1}$)

Ενσωματώνοντας στην Εξίσωση 11 τις οριακές συνθήκες t = 0 σε t = t και qt = 0 σε $q_t = q_t$, παίρνουμε (Al-Qodah et al., 2007, Tsai et al., 2005, 2006):

$$\mathbf{\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t} \quad \text{Εξίσωση 12}$$

Η Εξίσωση 12 μπορεί να επαναδιατυπωθεί για να έχει γραμμική μορφή:

$$\mathbf{\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{1}{q_e} t} \quad \text{Εξίσωση 13}$$

Η τιμή της $K_2$ μπορεί να ληφθεί με τη χάραξη της γραφικής παράστασης $t/q_t$ ως προς t.

Τέλος, το τρίτο κινητικό μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι το '*intraparticle μοντέλο διάχυσης'*, το οποίο μπορεί να εκφραστεί με την ακόλουθη εξίσωση (Al-Ghouti et al., 2005, Al-Qodah et al., 2007):

$$\mathbf{q_t = x_i + K_p t^{1/2}} \quad \text{Εξίσωση 14}$$

όπου $q_t$: το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg $g^{-1}$)

$x_i$: μια σταθερά ανάλογη του πάχους του οριακού στρώματος (mg g-1)

$k_p$: η σταθερά ρυθμού intraparticle διάχυσης (mg $g^{-1}$ hours $^{-1/2)}$

Η τιμή του $k_p$ μπορεί να ληφθεί με τη χάραξη του $q_t$ ως προς $t^{1/2}$.

# 5 Πειραματικό Μέρος

## 5.1 Ρύποι

Οι χημικές ουσίες που εξετάστηκαν σε αυτήν την μελέτη, ως προς τη δυνατότητα προσρόφησης τους σε διατομική γη, ήταν οι εξής:

- ✓ Βενζόλιο (Benzene) (Riedel-de Haen, καθαρότητα: 99.7%)
- ✓ Τολουόλιο (toluene) (Riedel-de Haen, καθαρότητα: 99.7%)
- ✓ Αιθυλοβενζόλιο (ethyl benzene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- ✓ p-ξυλόλιο (p-xylene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- ✓ m-ξυλόλιο (m-xylene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- ✓ o-ξυλόλιο (o-xylene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- ✓ methyl tertiary butyl ether (Riedel-de Haen, καθαρότητα: 99%)

Αυτές οι χημικές ουσίες χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων, τα οποία στη συνέχεια θα χρησιμοποιηθούν στην πειραματική διαδικασία.

## 5.2 Προσροφητικό Υλικό

### 5.2.1 Προετοιμασία Προσροφητικού Υλικού

Η διατομική γη που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την μελέτη λήφθηκε από την περιοχή του Ηρακλείου Κρήτης. Από τη φυσική διατομική γη, το κλάσμα με διάμετρο σωματιδίων μικρότερη των 120 μm διαχωρίστηκε με υγρή κοσκίνιση, πλύθηκε με απιονισμένο νερό και υπέστη ξήρανση στους 105$^oC$ για 12 ώρες. Τέλος το δείγμα τοποθετήθηκε σε κλειστά πλαστικά μπουκάλια, ώστε να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον.

Πέντε διαφορετικά δείγματα διατομικής γης δημιουργήθηκαν με σκοπό να εξεταστούν: 1. ακατέργαστη διατομική γη, 2. τροποποιημένη θερμικά διατομική γη στους 250$^oC$, 3. τροποποιημένη θερμικά διατομική γη στους 350$^oC$, 4. τροποποιημένη θερμικά διατομική γη στους 450$^oC$, 5. τροποποιημένη θερμικά διατομική γη στους 550$^oC$. Τα δείγματα ονομάστηκαν αντίστοιχα Δraw, Δ250, Δ350, Δ450, Δ550 και τοποθετήθηκαν σε κλειστά πλαστικά μπουκαλάκια, ώστε να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον, μέχρι την χρήση τους κατά τη διάρκεια της πειραματική διεργασίας.

Μια πολύ μικρή ποσότητα (1-2 gr) από το κάθε δείγμα Δraw (Δ250, Δ350, Δ450 και Δ550) κρατήθηκε για αναλύσεις της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους καθώς και των φυσικών χαρακτηριστικών του υλικού που έχουν ιδιαίτερη σημασία στην διαδικασία της προσρόφησης.

### 5.2.2 Αναλύσεις Ειδικής Επιφάνειας

Ο όρος ειδική επιφάνεια υλικού, προσδιορίζει την ελεύθερη επιφάνεια ενός υλικού, η οποία είναι δυνατόν να έλθει σε επαφή με αέριο ή υγρό στοιχείο. Οι μονάδες μέτρησης της ειδικής επιφάνειας είναι συνήθως $m^2/gr$ υλικού.

Η μέτρηση της ειδικής επιφανείας γίνεται συνήθως με την μέθοδο BET (Brunauer-Emmet-Teller). Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Συνήθως γίνεται μέτρηση του ποσού του αζώτου το οποίο σε κατάσταση ισορροπίας είναι προσροφημένο στην στερεή επιφάνεια. Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα στο κανονικό σημείο βρασμού του αζώτου (-195,8$^{o}$C) και σε μια περιοχή πιέσεων κοντά στην ατμοσφαιρική, ενώ απαιτείται η εκ των προτέρων απαρέωση του δείγματος στους 300$^{o}$C σε κενό. Κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι δυνατό να προσροφηθούν αρκετά στρώματα μορίων τα οποία επικάθονται το ένα πάνω στο άλλο. Προκειμένου να υπολογιστεί το εμβαδόν της επιφανείας πρέπει να μετρηθεί το ποσό του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί, ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα πάνω στην στερεή επιφάνεια ($V_m$). Αυτό μπορεί να υπολογιστεί μέσω της γραφικής απεικόνισης της γραμμικής μορφής της εξίσωσης BET.

$$\frac{\mathbf{P}}{\mathbf{V_n(P_o-P)}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{V_m c}} + \frac{\mathbf{c-1}}{\mathbf{V_m c}}\frac{\mathbf{P}}{\mathbf{P_0}} \quad \text{Εξίσωση 15}$$

Όπου $V_n$: ο όγκος του αζώτου που προσροφάται σε πίεση P

$P_o$: η πίεση κορεσμού των ατμών στην θερμοκρασία που γίνεται το πείραμα ($P_o$= 753,80 mmHg)

$V_m$: ο όγκος του προσροφημένου αζώτου σε ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια

c: η σταθερά BET που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης για το πρώτο μονομοριακό στρώμα

Το $V_m$ υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας και την τεταγμένη επί την αρχή του διαγράμματος $P/V_n(P_0 - P)$ vs. $P/P_0$. Στη συνέχεια η ειδική επιφάνεια, $S_{BET}$,υπολογίζεται από την σχέση:

$$\mathbf{S_{BET} = V_m n_a a_m / m V_L} \quad \text{Εξίσωση 16}$$

Όπου $n_a$: ο αριθμός Avogadro (6,023x$10^{23}$ μόρια/ mol)

$a_m$: η περιοχή που καταλαμβάνει ένα μόριο αζώτου (0,162$nm^2$)

m: το βάρος του δείγματος

$V_L$: ο γραμμομοριακός όγκος του αέριου αζώτου (22,414$cm^3$)

Η ειδική επιφάνεια που υπολογίζεται με την μέθοδο BET, ενδέχεται να μην είναι η αποτελεσματική ειδική επιφάνεια στην περίπτωση χημειορόφησης και σε περιπτώσεις ηλεκτροστατικής έλξης, καθότι το άζωτο είναι δυνατό να προσροφάται φυσικά σε ένα πολύ μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του στερεού, ενώ σε ορισμένες μόνο περιοχές της να ενεργοποιούνται τα ενεργά κέντρα για τη χημειορόφηση ή ιονταλλαγή του αντιδρώντος (προσροφηθήσας ουσίας).

Η μέτρηση της ειδικής επιφανείας στην παρούσα εργασία, έγινε χρησιμοποιώντας την συσκευή Nova 2200 Quanta Chrome και έλαβε χώρα στο εργαστήριο Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης.

| | **Ολική ειδική επιφάνεια $S_{BET}$ ($m^2$/gr)** |
|---|---|
| **Δraw** | 9,038472 |
| **Δ250** | 6,883877 |
| **Δ350** | 7,701355 |
| **Δ450** | 6,326130 |
| **Δ550** | 10,479980 |

**Πίνακας 20** Ειδική επιφάνεια για τα χρησιμοποιούμενα στην μελέτη προσροφητικά υλικά.

Τα αποτελέσματα της ειδικής επιφάνειας παρουσιάζουν μια μικρή μεταβολή με τις τιμές της να κυμαίνονται από 6,88 μέχρι 10,48 $m^2$/gr, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην ευαισθησία του οργάνου παρά σε κάποια μεταβολή της δομή και κατά συνέπεια των φυσικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων της διατομικής γης.

### 5.2.3 Κατανομής Εσωτερικών Πόρων

Το πορώδες είναι ένας όρος, που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον όγκο των διακένων, τον κενό χώρο δηλαδή εντός στερεών σωματιδίων, που δεν καταλαμβάνεται από στερεά υλικά.

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν:

- ✓ Το Μακροπορώδες, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων, μεγαλύτερη από 50 nm, (>500 Å)
- ✓ Το Μεσοπορώδες, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων, μεγαλύτερη από 2 nm και μικρότερη από 50 nm (20-500 Å)
- ✓ Το Μικροπορώδες, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων μικρότερη από 2 nm (<20 Å)

Για την μέτρηση του πορώδους του διατομίτη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος απορρόφησης αερίου αζώτου (Nitrogen Gas Adsorption). Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή, γνωρίζοντας τη διάμετρο του μοριακού αζώτου και τον όγκο του αζώτου που απορροφάται από το υλικό, μπορεί να υπολογιστεί η κατανομή των πόρων, ο ολικός όγκος των πόρων του υλικού και μια μέση διάμετρος των πόρων.

Για τις μετρήσεις της κατανομής των πόρων, του ολικού όγκου των πόρων και της μέσης διαμέτρου των πόρων έγινε χρήση της συσκευής Nova 2200 Quanta Chrome στο εργαστήριο Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ολικού όγκου των πόρων και της μέσης διαμέτρου των πόρων είναι η BJH (Barrett, Joyner, Halenda), η οποία υπολογίζει το ποσοστό του αερίου που απορροφάται από το υλικό υποθέτοντας πως όλοι οι πόροι του υλικού είναι γεμάτοι με αέριο άζωτο, ενώ η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις του μικροπορώδους και μεσοπορώδους είναι η t-method-Halsey(adsorption).

| | **Όγκος μικροπόρων ($cm^3/gr$)** | **Επιφάνεια μικροπόρων ($m^2/gr$)** | **Όγκος μεσοπόρων ($cm^3/gr$)** | **Επιφάνεια μεσοπόρων (εξωτερική επιφάνεια) ($m^2/gr$)** | **Ολική ειδική επιφάνεια $S_{BET}$ ($m^2/gr$)** | **Ολικός όγκος πόρων ($cm^3/gr$)** | **Μέση διάμετρος πόρων (Å)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Δraw** | 0,000686 | 1,964800 | 0,012084 | 7,073671 | 9,038472 | 0,012770 | 56,516000 |
| **Δ250** | 0,000487 | 1,360835 | 0,009113 | 5,523042 | 6,883877 | 0,009600 | 55,796000 |
| **Δ350** | 0,000166 | 0,838728 | 0,011984 | 6,862627 | 7,701355 | 0,012150 | 63,124000 |
| **Δ450** | 0,000882 | 1,893927 | 0,007388 | 4,432203 | 6,326130 | 0,008270 | 52,305000 |
| **Δ550** | 0,001876 | 3,977277 | 0,011154 | 6,502703 | 10,479980 | 0,013030 | 49,727000 |

**Πίνακας 21** Ειδική επιφάνεια και κατανομή εσωτερικών πόρων για τα χρησιμοποιούμενα στην μελέτη προσροφητικά υλικά.

Τα αποτελέσματα της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής εσωτερικών πόρων παρουσιάζουν κάποιες μικρές μεταβολές για τα δείγματα της διατομικής αργίλου, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην ευαισθησία του οργάνου παρά σε κάποια μεταβολή της δομή και κατά συνέπεια των φυσικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων της διατομικής γης.

Εξάλλου, με την θερμική επεξεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες ( 400-850 $^{o}$C), αυτό που αναμένεται είναι η απομάκρυνση του ροφημένου στην μάζα του διατομίτη νερού και το σπάσιμο μέρους των δεσμών υδρογόνου που συγκρατούν τις ομάδες OH στην επιφάνεια, οι οποίες απομακρύνονται μαζί με άλλες πτητικές ουσίες και οργανικά υπολείμματα. Αποτέλεσμα αυτού είναι μια αναμενόμενη μικρή αύξηση της ειδικής επιφάνειας.

Αντίθετα με την πύρωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες ( 900$^{o}$ C – 1250$^{o}$ C) η δομή του διατομίτη ανακατατάσσεται, λόγω της ολικής αφαίρεσης του νερού και των ομάδων υδροξυλίου από το οπάλιο (Zhuravlev et al., 2000), γεγονός που δείχνει ότι η θερμική επεξεργασία του διατομίτη σε υψηλότερες θερμοκρασίες επιφέρει σημαντικές αλλαγές στη δομή του και κατά συνέπεια στα φυσικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων της διατομικής γης.

| | **Ποσοστό συνεισφοράς όγκου μικροπόρων στον ολικό όγκο πόρων** | **Ποσοστό συνεισφοράς όγκου μεσοπόρων στον ολικό όγκο πόρων** | **Ποσοστό συνεισφοράς επιφάνειας μικροπόρων στην ολική επιφάνεια πόρων** | **Ποσοστό συνεισφοράς επιφάνειας μεσοπόρων στην ολική επιφάνεια πόρων** |
|---|---|---|---|---|
| **Δraw** | 5,37 | 94,63 | 21,74 | 78,26 |
| **Δ250** | 5,07 | 94,93 | 19,77 | 80,23 |
| **Δ350** | 1,37 | 98,63 | 10,89 | 89,11 |
| **Δ450** | 10,67 | 89,33 | 29,94 | 70,06 |
| **Δ550** | 14,40 | 85,60 | 37,95 | 62,05 |

**Πίνακας 22** Ποσοστά συμμετοχής μικροπόρων και μεσοπόρων στον ολικό όγκο πόρων και στην ολική επιφάνεια πόρων.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι η συνεισφορά των μακροπόρων στην προσρόφηση είναι μικρότερη από το 1%, ενώ οι μικροπόροι και οι μικροί μεσοπόροι έχουν την μεγαλύτερη επιρροή στην προσρόφηση οργανικών διαλυμένων ουσιών (D’ Silvia.A.P. et al., 1998). Είναι φανερό ότι και στα πέντε δείγματα οι μεσοπόροι κατέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό του ολικού όγκου των πόρων. Έτσι τα προσροφητικά αυτά υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως μεσοπορώδη. Όμως οι μικροπόροι στα περισσότερα δείγματα και ιδιαίτερα στο Δ450 και Δ550 συμμετέχουν σε μεγαλύτερο βαθμό στην ολική επιφάνεια $S_{BET}$.

### 5.2.4 Χημική Ανάλυση

Η χημική ανάλυση του προσροφητικού υλικού έγινε στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, με χρήση φασματοσκοπίας ακτίνων-x (x-Ray Fluorescence Spectroscopy).

| **$SiO_2$ (%)** | 48,67 |
|---|---|
| **CaO (%)** | 36,11 |
| **$Fe_2O_3$ (%)** | 4,39 |
| **$Al_2O_3$ (%)** | 3,94 |
| **Cl (%)** | 2,67 |
| **MgO (%)** | 1,78 |

| | |
|---|---|
| **$K_2O$ (%)** | 1,27 |
| **$TiO_2$ (%)** | 0,57 |
| **$SO_3$ (%)** | 0,25 |
| **$P_2O_5$ (%)** | 0,18 |
| **SrO (%)** | 0,09 |
| **Cu (%)** | 0,02 |
| **Ni (%)** | 0,02 |
| **ZnO (%)** | 0,01 |
| **$ZrO_2$ (%)** | 0,01 |
| **Rd (%)** | 0,01 |

**Πίνακας 23** Χημική σύσταση του προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη.

Κάνοντας μια σύγκριση της χημικής σύστασης του προσροφητικού υλικού, που χρησιμοποιήθηκε στην μελέτη (Πίνακας 23) και αυτής άλλων τυπικών φυσικών διατομιτών (Πίνακας 24), φαίνεται μια σχετική ομοιότητα με την χημική σύσταση των διατομιτών της Ισπανίας, οι οποίοι έχουν μικρότερα ποσοστά οξειδίου του πυριτίου ($SiO_2$=54 - 84%) σε σύγκριση με διατομίτες άλλων χωρών.

Ακόμα όμως και στην περίπτωση της Ισπανίας το ποσοστό του οξειδίου του πυριτίου είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό του προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη. Αυτό σημαίνει ότι ο συγκεκριμένος διατομίτης περιέχει μικρότερο αριθμό διατόμων, τα κελύφη των οποίων αποτελούνται κυρίως από άμορφο διοξείδιο του πυριτίου και επομένως ο επιθετικός προσδιορισμός διατομική άργιλος είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται για την περιγραφή του υλικού αυτού.

| | **Τυπική Σύσταση** | **Ιορδανία** | **Ισπανία** | **Ταϊβάν** | **Μαρόκο** |
|---|---|---|---|---|---|
| **$SiO_2$ (%)** | 67-91 | 72 | 54-84 | 91,5 | 72,1 |
| **CaO (%)** | 0,2-3 | 1,48 | 5,5-17,6 | - | 9,9 |
| **$Fe_2O_3$ (%)** | 0,2-7 | 5,81 | 0,4-9,9 | 1,1 | 4,33 |
| **$Al_2O_3$ (%)** | 0,6-10 | 11,42 | 1,1-4,2 | 4 | 7,34 |
| **$Na_2O$ (%)** | - | 7,21 | 0,15-3,13 | - | - |
| **MgO (%)** | 0,4-1,6 | - | - | - | - |
| **$K_2O$ (%)** | 0,2-1,4 | - | - | - | - |
| **$TiO_2$ (%)** | 0,1-1,21 | - | - | - | - |
| **$P_2O_5$ (%)** | 0-0,21 | - | - | - | - |

**Πίνακας 24** Χημική σύσταση τυπικών φυσικών διατομιτών.

### 5.2.5 Ορυκτολογική Ανάλυση

Η ορυκτολογική ανάλυση του προσροφητικού υλικού έγινε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων-x (x-Ray Diffraction - xRD).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα κύρια ορυκτά στο υπό εξέταση δείγμα είναι χαλαζίας και ασβεστίτης. Επίσης, απαντώνται ορυκτά της οικογενείας των χλωριτών και μαρμαρυγιών.

### 5.2.6 Προσδιορισμός PH

Η μέτρηση του pH έγινε με τη χρήση ποτενσιόμετρου με ένα σύστημα ευαίσθητου ηλεκτροδίου. Αφού ζυγίστηκε δείγμα διατομικής γης συνολικού βάρους 10gr, τοποθετήθηκε μαζί με 30ml απιονισμένου νερού σε πλαστικό σωληνάριο. Ακολούθησε ανάδευση του δείγματος για 20 min. Μετά το πέρας της ανάδευσης τα δείγμα αφέθηκε σε ηρεμία για την καθίζηση του στερεού και επακολούθησε η μέτρηση του pH.

Το pH του διαλύματος της διατομικής γης μετρήθηκε στο 8,06.

### 5.2.7 Προσδιορισμός Φυσικής Υγρασίας

Δείγμα διατομικής γης καθορισμένης αρχικής μάζας, ζυγίστηκε μετά άπο ξήρανση στους $105^{o}C$ για 12 ώρες. Η φυσική του υγρασία υπολογίστηκε στο 8,97%.

### 5.2.8 Προσδιορισμός Μεγέθους Σωματιδίων Διατομικής Γης

Ο προσδιορισμός του μεγέθους των σωματιδίων της διατομικής γης έγινε μέσω υγρής κοσκίνισης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

| Μέγεθος σωματιδίων | % ποσοστό |
|---|---|
| > 250 μm | 4,41 |
| > 125 μm | 1,39 |
| > 63 μm | 5,09 |
| < 63 μm | 89,11 |

**Πίνακας 25** Ταξινόμηση μεγέθους σωματιδίων.

## 5.3 Πειραματική Διαδικασία

Τα δείγματα της διατομικής γης (Δraw, Δ250, Δ350, Δ450, Δ550) εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου , p-ξυλολίου, m-ξυλολίου, o-ξυλολίου και MtBE από υδατικά διαλύματα μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου. Σκοπός λοιπόν των πειραμάτων αυτών είναι να προσδιοριστεί η ικανότητα προσρόφησης των παραπάνω πετρελαϊκών ρύπων από τον διατομίτη.

Η πειραματική διαδικασία χωρίστηκε σε δύο κατηγορίες πειραμάτων:

- ✓ πειράματα κινητικής της προσρόφησης
- ✓ πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης.

Και στις δύο κατηγορίες πειραμάτων επιλέχθηκε αρχική συγκέντρωση 5 mg/L ή 5 ppm για κάθε μία από τις ουσίες (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο , p-ξυλόλιο, m-ξυλόλιο, o-ξυλόλιο και MtBE).

Για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων, μικροποσότητες της τάξης των μL των καθαρών ουσιών διαλύονταν αρχικά σε 10 mL μεθανόλης (η μεθανόλη είναι ένας οργανικός διαλύτης και βοηθάει στην διάλυση των οργανικών χημικών ουσιών στα υδατικά διαλύματα). Η συλλογή των επιθυμητών ποσοτήτων των καθαρών ουσιών και η μεταφορά τους στην ογκομετρική φιάλη των 10mL γινόταν με τη βοήθεια μικρισυριγγών. Στην συνέχεια ποσότητες της τάξης των mL του διαλύματος (μεθανόλη-οργανικοί ρύποι) συλλέγονταν και μεταφέρονταν με την βοήθεια μικροσυριγγών σε καθορισμένο όγκο υπερκάθαρου νερού για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων.

**Εικόνα 7** Μικροσύριγγες και μαγνητάκι ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή των δειγμάτων αλλά και στην SPME μέθοδο.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι οι ρύποι που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στην κατηγορία των πτητικών υδρογονανθράκων και ως εκ τούτου μικρές ποσότητες αυτών εξατμίζονται κατά την πειραματική προετοιμασία. Έτσι πρακτικά ήταν δύσκολο να επιτευχθούν σταθερές συγκεντρώσεις των 5ppm για BTEX και MtBE σε όλα τα πειράματα.

### 5.3.1 Πειράματα Κινητικής της Προσρόφησης

Σκοπός των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης είναι να καθοριστεί ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία, να γίνει μια πρώτη εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας της διατομικής γης, καθώς επίσης και ο προσδιορισμός του κινητικού μοντέλου (ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και intraparticle μοντέλο διάχυσης), που προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά μας δεδομένα.

Συνολικά έγιναν πέντε πειράματα κινητικής, χρησιμοποιώντας, τον ακατέργαστο διατομίτη Δraw και τους θερμικά επεξεργασμένους Δ250, Δ350, Δ450, Δ550. Για κάθε ένα από τα πειράματα κρατήθηκαν σταθερά: η μάζα του προσροφητικού υλικού, ο όγκος του διαλύματος, η θερμοκρασία (20$^{o}$C) και η αρχική συγκέντρωση.

Η προσρόφηση λάμβανε χώρα σε μπουκαλάκια συνολικής χωρητικότητας 40ml. Σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκε διατομική γη 1gr και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Τα μπουκάλια αφού γέμισαν μέχρι το χείλος με το υδατικό διάλυμα του ρύπου, κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά καπάκια τους, τοποθετήθηκαν στους μαγνητικούς αναδευτήρες και μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο στους 20$^{o}$C, όπου παρέμειναν για καθορισμένα χρονικά διαστήματα, από 2 ώρες έως 30 ώρες.

### 5.3.2 Πειράματα Ισορροπίας της Προσρόφησης

Σκοπός των πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης είναι να προσδιοριστεί η καλύτερη δυνατή δόση προσροφητικού υλικού για την απομάκρυνση των BTEX και MtBE από το υδατικό διάλυμα, η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί ανά gr διατομικής γης, καθώς επίσης και η εύρεση του μοντέλου ισόθερμης προσρόφησης (Freundlich, Langmuir και Γραμμική ισόθερμη) που προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά μας δεδομένα.

Συνολικά έγιναν πέντε πειράματα ισορροπίας, χρησιμοποιώντας τον ακατέργαστο διατομίτη Δraw και τους θερμικά επεξεργασμένους Δ250, Δ350, Δ450, Δ550. Για κάθε ένα από τα πειράματα κρατήθηκαν σταθερά: ο χρόνος ανάδευσης, η αρχική συγκέντρωση και η θερμοκρασία (20$^{o}$C).

Η προσρόφηση λάμβανε χώρα σε μπουκαλάκια συνολικής χωρητικότητας 40ml. Σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκε διατομική γη μάζας από 0,5 έως 6 gr και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Τα μπουκάλια αφού γέμισαν μέχρι το χείλος με το υδατικό διάλυμα του ρύπου, κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά καπάκια τους, τοποθετήθηκαν στους μαγνητικούς αναδευτήρες και μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο στους 20$^{o}$C, όπου παρέμειναν για καθορισμένο χρονικό διάστημα, 30 ωρών.

### 5.3.3 Δειγματοληψία

Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης των δειγμάτων, αυτά απομακρύνονταν από τους μαγνητικούς αναδευτήρες και αφήνονταν σε ηρεμία για 5 λεπτά, ώστε να καθιζάνει το στερεό υλικό. Στη συνέχεια με τη βοήθεια σύριγγας, λαμβανόταν μέρος της υπερκείμενης υγρής φάσης από το κάθε δείγμα-μπουκάλι και μέσω διήθησης με χρήση φίλτρου 0.45μm, συλλέγονταν 2 ml στα ειδικά δειγματοληπτικά φιαλίδια. Τα δειγματοληπτικά φιαλίδια, αφού γέμιζαν πλήρως κλείστηκαν αεροστεγώς με τα ειδικά καπάκια και φυλάσσονταν σε ψυγείο μέχρι την ανάλυση τους.

### 5.3.4 Χημική Ανάλυση

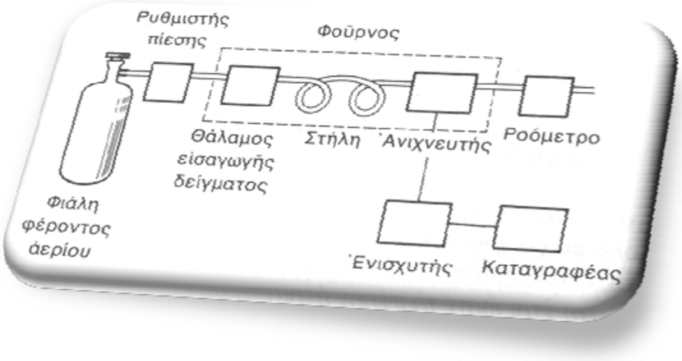
Τα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων, αναλύθηκαν σε έναν αέριο χρωματογράφο (GCMS-QP2010 Plus) με ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών (MS) και με χρήση μεθόδου μικροεκχύλισης στερεής φάσης – SPME. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

**Εικόνα 8** Αέριος Χρωματογράφος (GCMS-QP2010 Plus).

#### *5.3.4.1 Αρχή Αέριας Χρωματογραφίας*

Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού μειγμάτων. Ο διαχωρισμός στηρίζεται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών ενός μείγματος μεταξύ δυο φάσεων. Η μια φάση παραμένει σταθερή στο σύστημα και λέγεται ακίνητη φάση, ενώ η άλλη λέγεται κινητή φάση και διέρχεται μέσα ή επάνω από την επιφάνεια της σταθερής φάσης. Η κινητή φάση προκαλεί μετατόπιση των συστατικών ενός μείγματος σε διάφορες θέσεις μέσα στην χρωματογραφική στήλη, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους. Στην αέρια χρωματογραφία η κινητή φάση αποτελείται από ένα χημικά αδρανές αέριο (R.L.Pecsok et al., 1980).

Ένας αέριος χρωματογράφος είναι ένα τελείως κλειστό σύστημα (εκτός από την έξοδο του αερίου στο τέλος), με τα βασικά χαρακτηριστικά του να είναι ο θάλαμος εισαγωγής του δείγματος, η χρωματογραφική στήλη και ο ανιχνευτής.




**Εικόνα 9** Βασικά χαρακτηριστικά ενός αέριου χρωματογράφου (R.L.Pecsok et al., 1980).

Το φρέον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στην συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής. Το δείγμα εισάγεται σε έναν θερμαινόμενο θάλαμο με μια σύριγγα που τρυπάει μια ειδική βαλβίδα. Τα φρέον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται το ένα μετά το άλλο και διέρχονται από τον ανιχνευτή, που στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, αν και τα δύο τελευταία μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά.

Σε κανονικές πιέσεις και θερμοκρασίες, τα συνηθισμένα φέροντα αέρια θεωρούνται χημικά αδρανή, για παράδειγμα, το ήλιο, το υδρογόνο και το αργό. Επειδή είναι αδρανή, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του δείγματος και των μορίων του φέροντος αερίου μπορούν να αγνοηθούν. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται από την κατάσταση καθαρότητας στην οποία βρίσκεται ή από τις απαιτήσεις του ανιχνευτή, που πρέπει να ανιχνεύει τα συστατικά που βρίσκονται στο φέρον αέριο σε πολύ μεγάλη αραίωση. Η καθαρότητα του φέροντος αερίου είναι πολύ σημαντική, αφού και ίχνη ακαθαρσιών μπορούν να προκαλέσουν θόρυβο στο σήμα του ανιχνευτή.

Οι στήλες διαχωρισμού, που αποτελούν την στατική φάση της χρωματογραφίας, μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, τις γεμισμένες και τις τριχοειδείς.

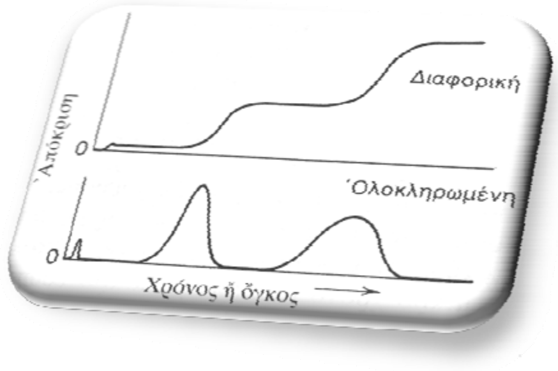
- ✓ Οι γεμισμένες στήλες κατασκευάζονται ευκολότερα, είναι φθηνότερες, έχουν μεγάλη χωρητικότητα, μεγάλο χρόνο ζωής και είναι κατάλληλες για τους πιο δύσκολους διαχωρισμούς. Έχουν συνήθως μήκος 1 έως 20 m και διάμετρο 3 έως 10mm. Είναι κατασκευασμένες από γυαλί, μέταλλο (ανοξείδωτο, χαλκό, αλουμίνιο) ή Teflon και γεμισμένες με πληρωτικό υλικό (ζεόλιθο, διατομική γη, silica gel, αλουμίνα, ενεργό άνθρακα κτλ.) Τα όργανα που χρησιμοποιούν την κατηγορία αυτή των στηλών ονομάζονται χρωματογράφοι αέριας-στερεάς φάσης (GSC).
- ✓ Οι τριχοειδείς στήλες έχουν μήκος 10 έως 50 m και διάμετρο 0,2 έως 1,2mm. Οι στήλες αυτές έχουν καλυμμένη την εσωτερική τους επιφάνεια με στοιβάδα υγρού που έχει

διαλυτικές ή πολικές ιδιότητες και ως εκ τούτου τα όργανα που χρησιμοποιούν την κατηγορία αυτή των στηλών ονομάζονται χρωματογράφοι αέριας-υγρής φάσης (GLC).

Όλοι οι διαχωρισμοί που γίνονται μέσα στη στήλη πρέπει οπωσδήποτε να ανιχνευθούν και να καταγραφούν. Όλα τα συστατικά του δείγματος έχουν μικρή συγκέντρωση στο φέρον αέριο. Ακόμα, οι ουσίες που δίνουν οξείες κορυφές έκλουσης διέρχονται από τον ανιχνευτή σε χρόνο λιγότερο από ένα δευτερόλεπτο, ενώ άλλες κορυφές έκλουσης εμφανίζονται μετά από ώρες και είναι τόσο μικρές, ώστε μόλις διακρίνονται πάνω από τη γραμμή βάση. Οπωσδήποτε, ο ανιχνευτής πρέπει να αγνοεί το μεγάλο ποσό του φέροντος αερίου και να ανιχνεύει και τα μικρά ίχνη κάθε συστατικού που περιέχεται στο φέρον αέριο.

Η επιλογή του ανιχνευτή πρέπει να είναι πολύ προσεκτική και να βασίζεται σε κριτήρια όπως η ειδική εφαρμογή του στο συγκεκριμένο πρόβλημα, η ευελιξία του, η ακρίβεια του, η εύκολη επισκευής του και το κόστος του.

Οι σπουδαιότεροι από τους ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι διαφορικοί ανιχνευτές, που μετρούν στιγμιαίες συγκεντρώσεις ή στιγμιαίες ταχύτητες εμφάνισης των συστατικών και οι ολοκληρωμένοι ανιχνευτές, που αθροίζουν τα στιγμιαία σήματα και δίνουν το ολικό ποσό που έχει μετρηθεί μέχρι μια ορισμένη στιγμή. Τα σήματα των διαφορικών ανιχνευτών ολοκληρώνονται στην ποσοτική ανάλυση, ενώ τα σήματα των ολοκληρωμένων ανιχνευτών διαφορίζονται για να διευκολύνουν την ποιοτική ανάλυση (κάθε σήμα μπορεί να παραχθεί από το άλλο).




**Γράφημα 49**Διαφορική και ολοκληρωμένη απόκριση για το ίδιο χρωματογράφημα, (R.L.Pecsok et al., 1980).

Από τους πιο συχνά χρησιμοποιούμενους ανιχνευτές είναι ο Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD), ο Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας (FID), ο Ανιχνευτής Δέσμευσης Ηλεκτρονίων (ECD), ο Ανιχνευτής Φωτοϊονισμού (PID) και ο Ανιχνευτή Φασματομετρίας Μαζών (MS) που είναι ο πλέον δημοφιλής όσον αφορά την ανίχνευση και τον προσδιορισμό οργανικών ουσιών.

Η φασματομετρία μαζών βασίζεται στην παραγωγή δέσμης ιοντικών θραυσμάτων με βομβαρδισμό των εξεταζόμενων μορίων συνήθως με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας. Τα παραγόμενα θραύσματα στη συνέχεια διαχωρίζονται με εφαρμογή ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου ή με συνδυασμό και των δύο. Ο διαχωρισμός βασίζεται στον διαφορετικό λόγο μάζας-προς-φορτίο (m/z) κάθε ιοντικού θραύσματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα θραύσματα είναι μονοφορτισμένα (z=1) και για τον λόγο αυτό ο όρος "λόγος μάζα-προς-φορτίο" αντικαθίσταται από τον πλέον εύχρηστο όρο μάζα.

### *5.3.4.2 Μικροέκχυλιση Στερεής Φάσης (SPME)*

Η SPME είναι μια μέθοδος που δημιουργήθηκε για την προετοιμασία του δείγματος στην ανάλυση πτητικών και ημι-πτητικών, πολικών και μη πολικών ενώσεων σε διάφορες μήτρες. Οι παραδοσιακές μέθοδοι προετοιμασίας δειγμάτων χρειάζονται χρόνο και εργατικό δυναμικό, αποτελούνται από διεργασίες πολλαπλών σταδίων και χρησιμοποιούν τοξικούς διαλύτες (Soxhlet extraction και Liquid-Liquid extraction, LLE).

Η τεχνική SPME αποτελείται από δύο στάδια: στο πρώτο στάδιο γίνεται διαχωρισμός των προς ανάλυση συστατικών μεταξύ του επικαλυπτικού στρώματος και τη μήτρα του δείγματος. Μια ίνα, η οποία περιέχεται σε βελόνα μιας σύριγγας βυθίζεται είτε στη μήτρα του δείγματος είτε εκτίθεται στο κενό πάνω από το υδατικό δείγμα. Τα διαλυμένα συστατικά χωρίζονται ανάμεσα στο δείγμα και την ίνα. Αφού επέλθει ισορροπία η ίνα αποσύρεται μέσα στη βελόνα για αποθήκευση των συστατικών πριν την ανάλυση. Κατά το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η εκρόφηση του συγκεντρωμένου εκχυλίσματος στο ακολουθούμενο αναλυτικό όργανο GC. Στον αέριο χρωματογράφο (GC) η ίνα ενώ βρίσκεται μέσα στη βελόνα, εισάγεται απευθείας στον εισαγωγέα του χρωματογράφου και εξέρχεται από αυτήν όταν η βελόνα τρυπήσει το septum του εισαγωγέα.

Υπάρχουν τρείς τρόποι εφαρμογής της SPME: η απευθείας εκχύλιση, όπου η βελόνα βυθίζεται απευθείας στο δείγμα και τα συστατικά μεταφέρονται από τη μήτρα απευθείας στο επικαλυπτικό στρώμα της ίνας, η εκχύλιση υπερκείμενου χώρου, όπου τα συστατικά μεταφέρονται στην ίνα μέσω του κενού χώρου που βρίσκεται πάνω από το δείγμα. Το κενό αυτό προστατεύει την ίνα από φθορά. Ο τρίτος τρόπος εφαρμογής της SPME είναι η παρουσία της ίνας με μεμβράνη, η οποία χρησιμοποιείται για πολύ βρώμικα δείγματα προκειμένου να προστατευτεί η ίνα από φθορά.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία έχει ως εξής:

- ✓ Προετοιμασία δείγματος για ανάλυση BTEX –MtBE

1. Ζύγιση 3gr χλωριούχου νατρίου (NaCl).
2. Μεταφορά αυτών σε δοχείο 22ml.

-----------------------------------------------------------------------------------------------------

1. Ξέπλυμα κωνικής φιάλης 10ml με υπερκάθαρο νερό.

2. Πλήρωση κωνικής φιάλης 10ml με υπερκάθαρο νερό λίγο πιο κάτω από την χαραγή.
3. Προσθήκη 100μL δείγματος – Ανάδευση 3 φορές (αραίωση 1:100).
4. Προσθήκη 5μL εσωτερικού προτύπου (Toluene-d8 – 20ppm) – Ανάδευση 3 φορές.
5. Συμπλήρωση κωνικής φιάλης με υπερκάθαρο νερό έως την χαραγή – Ανάδευση.
6. Μεταφορά περιεχομένου κωνικής φιάλης στο δοχείο των 22ml.

✓ Ανάλυση δείγματος νερού για BTEX –MtBE
1. Έλεγχος θερμοκρασίας νερού (~20$^{o}$C)
2. Επιλογή μέγιστων στροφών ανάδευσης (1400).
3. Τοποθέτηση δοχείου δείγματος (22ml) στον μαγνητικό αναδευτήρα για <u>1min</u>, προκειμένου να διαλυθεί το χλωριούχο νάτριο.
4. Εισαγωγή ίνας στο δοχείο (22ml) για 4 min.
5. Εισαγωγή ίνας στο GC. Παραμονή για 7 min.

Η λήψη και η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων έγιναν με την βοήθεια υπολογιστή, που ήταν συνδεδεμένος με τον ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών (MS) και με την χρήση του ειδικού λογισμικού.

Οι συνθήκες ανάλυσης του αέριου χρωματογράφο (GC-MS) ήταν οι εξής:

• Θερμοκρασία εισαγωγέα: 250 $^{o}$C

• Θερμοκρασία πηγής ιόντων: 200 $^{o}$C

• Θερμοκρασία interface: 280 $^{o}$C

• Αρχική θερμοκρασία: 40 $^{o}$C (1 min)

• Ρυθμός ανόδου: 5 $^{o}$C/min έως 60$^{o}$C (0,5 min)

• Ρυθμός ανόδου: 30 $^{o}$C/min έως 270$^{o}$C (2 min)

• Τελική θερμοκρασία: 270 $^{o}$C

• Χρόνος παραμονής ίνα στον εισαγωγέα: 7 min

• Αρχικά splitless και split στα 5 min (1/50)

# 6 Αποτελέσματα και Σχολιασμός

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης και ισορροπίας της προσρόφησης, καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την επεξεργασία αυτών.

## 6.1 Αποτελέσματα της Κινητικής της Προσρόφησης

Τα πέντε δείγματα διατομικής γης (Δraw, Δ250, Δ350, Δ450, Δ550) εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα προσρόφησης των BTEX και MtBE από υδατικό διάλυμα. Για κάθε ένα από τα πειράματα διατηρήθηκαν σταθερά: η μάζα του προσροφητικού υλικού, ο όγκος του διαλύματος, η θερμοκρασία (20$^{o}$C) και η αρχική συγκέντρωση, ενώ μεταβάλλονταν ο χρόνος ανάδευσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακολούθως.

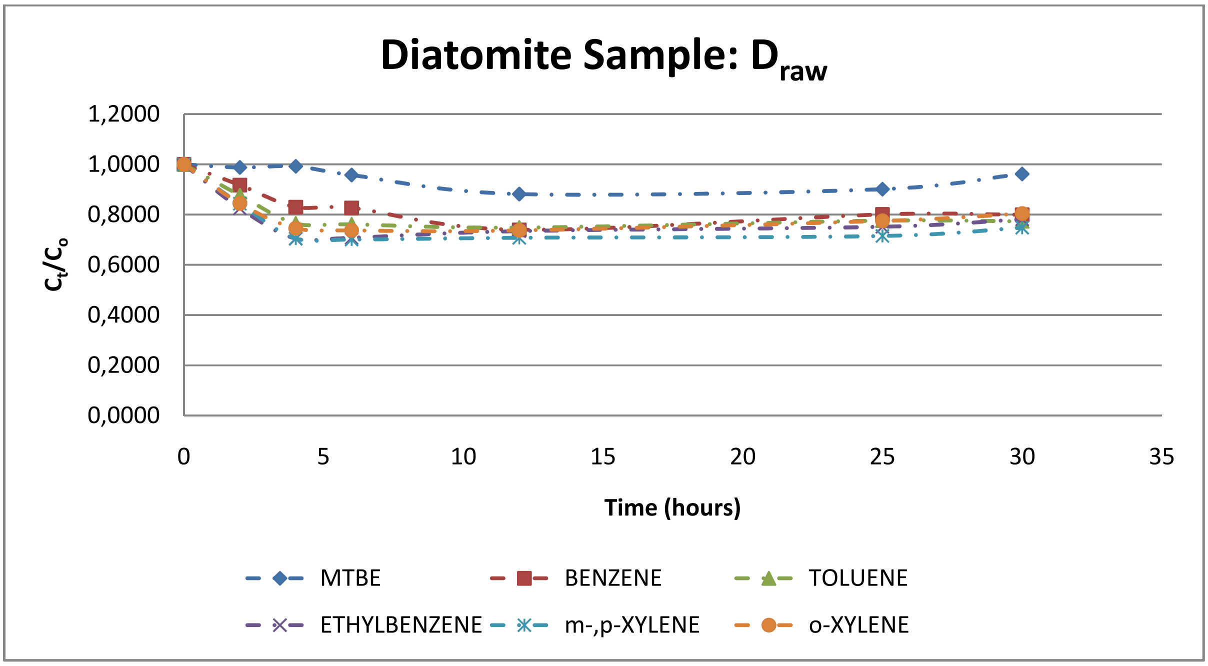
### 6.1.1 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα Δraw

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρής-φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε χρόνο t παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

| Χρόνος Ανάδευσης (h) | MTBE | BENZENE | TOLUENE | ETHYLBENZENE | m-,p-XYLENE | o-XYLENE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 4,3143 | 4,6627 | 5,1119 | 5,0941 | 9,9671 | 5,1040 |
| **2** | 4,2614 | 4,2788 | 4,4832 | 4,2021 | 8,4044 | 4,3108 |
| **4** | 4,2810 | 3,8685 | 3,9084 | 3,5862 | 7,0246 | 3,8056 |
| **6** | 4,1317 | 3,8532 | 3,8921 | 3,6050 | 6,9839 | 3,7622 |
| **12** | 3,8049 | 3,4479 | 3,8253 | 3,7394 | 7,0522 | 3,7627 |
| **25** | 3,8890 | 3,7324 | 3,9669 | 3,8279 | 7,1233 | 3,9552 |
| **30** | 4,1498 | 3,7274 | 3,9528 | 3,9793 | 7,4510 | 4,1040 |

**Πίνακας 26** Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση σε χρόνο t για το δείγμα Δraw.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται ένα γράφημα που παρουσιάζει την ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (Ct/Co) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr).



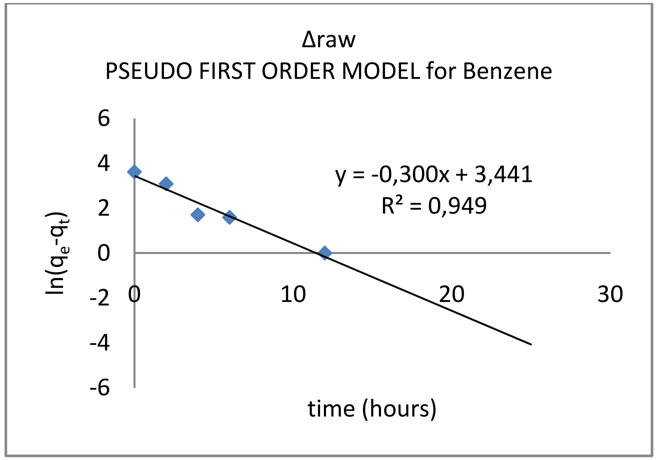

**Γράφημα 50** Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (Ct/Co) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα Δraw.

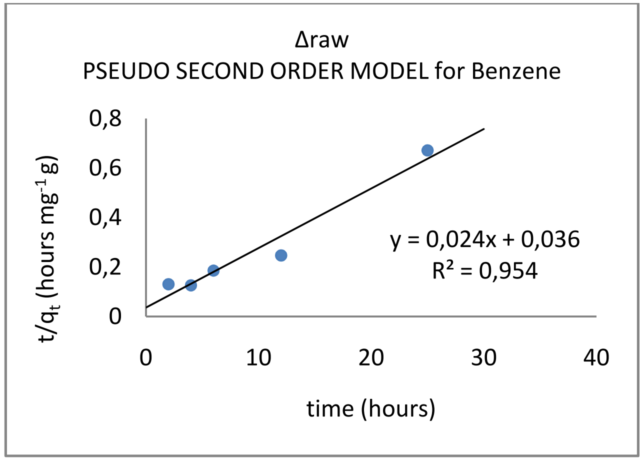
Επίσης, υπολογίστηκε και η ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας $\left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%\right)$από το υδατικό διάλυμα.

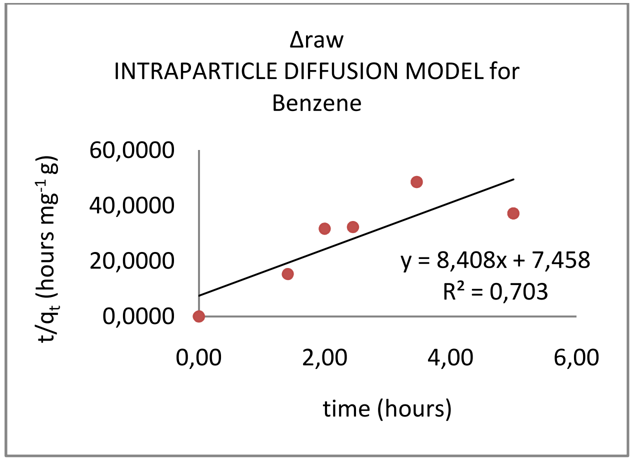
| Χρόνος Ανάδευσης (h) | MTBE | BENZENE | TOLUENE | ETHYLBENZENE | m-,p-XYLENE | o-XYLENE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| **2** | 1,2271 | 8,2340 | 12,3000 | 17,5100 | 15,6783 | 15,5401 |
| **4** | 0,7721 | 17,0335 | 23,5429 | 29,6000 | 29,5214 | 25,4377 |
| **6** | 4,2333 | 17,3610 | 23,8618 | 29,2306 | 29,9305 | 26,2894 |
| **12** | 11,8092 | 26,0536 | 25,1687 | 26,5936 | 29,2448 | 26,2791 |
| **25** | 9,8599 | 19,9535 | 22,3985 | 24,8561 | 28,5316 | 22,5073 |
| **30** | 3,8140 | 20,0601 | 22,6748 | 21,8832 | 25,2437 | 19,5919 |

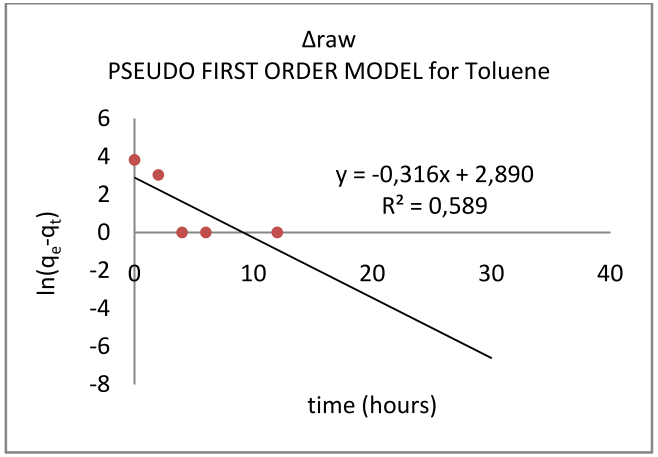
**Πίνακας 27** Ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα Δraw.

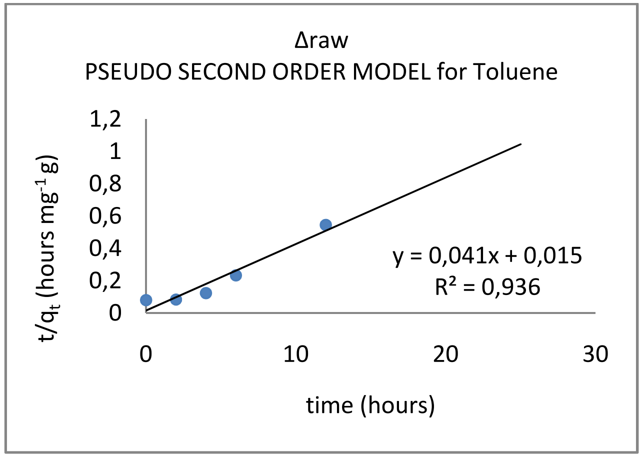
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το Δraw σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα.

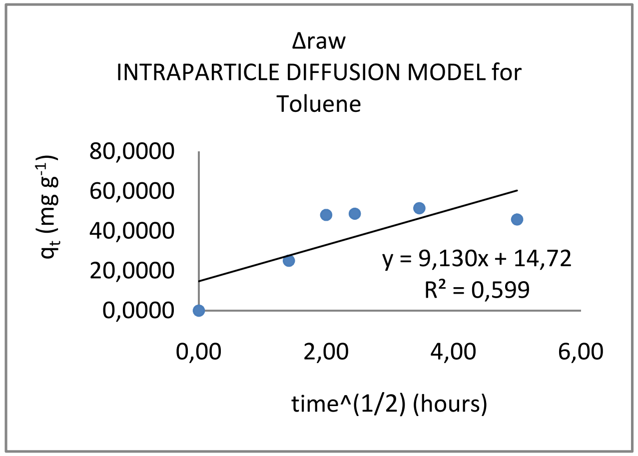

Δraw
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Benzene
y = -0,300x + 3,441
R² = 0,949
ln(qe-qt)
time (hours)

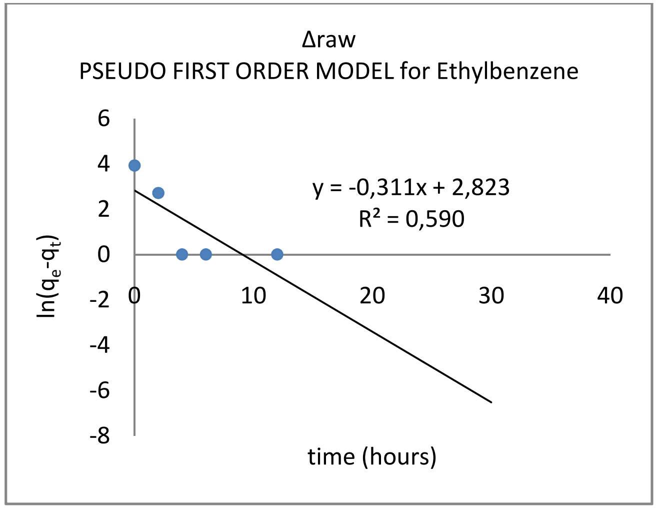

Δraw
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Benzene
y = 0,024x + 0,036
R² = 0,954
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

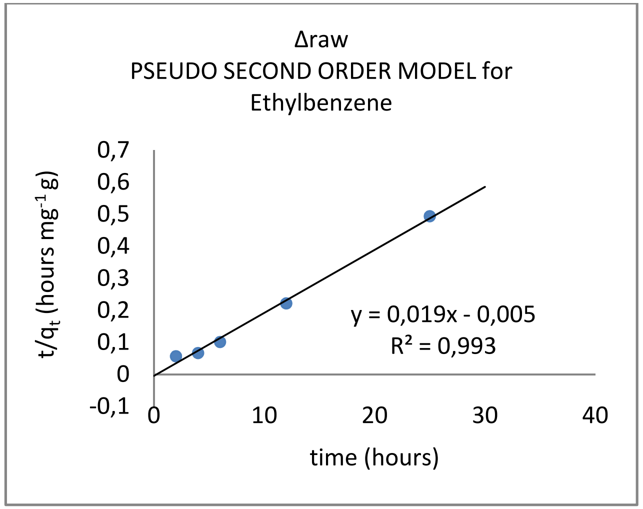

Δraw
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Benzene
y = 8,408x + 7,458
R² = 0,703
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

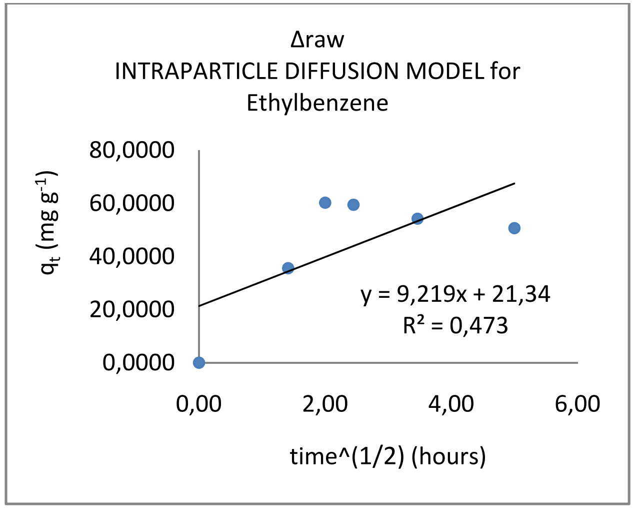

Δraw
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Toluene
y = -0,316x + 2,890
R² = 0,589
ln(qe-qt)
time (hours)

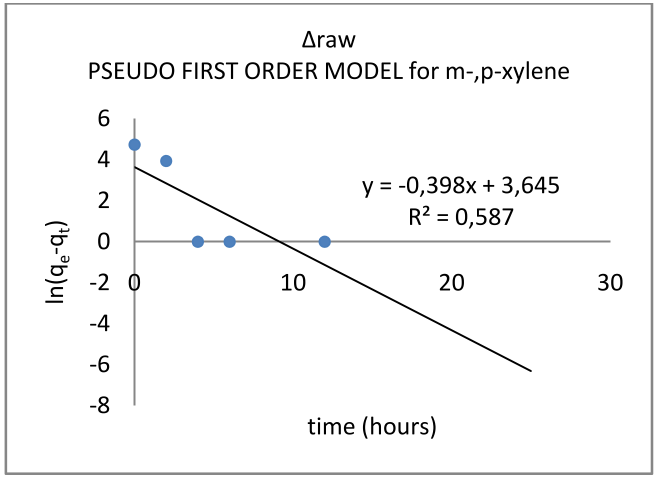

Δraw
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Toluene
y = 0,041x + 0,015
R² = 0,936
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

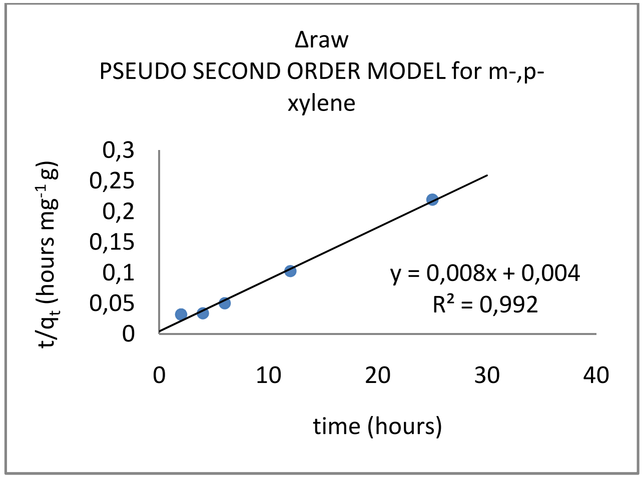

Δraw
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Toluene
y = 9,130x + 14,72
R² = 0,599
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

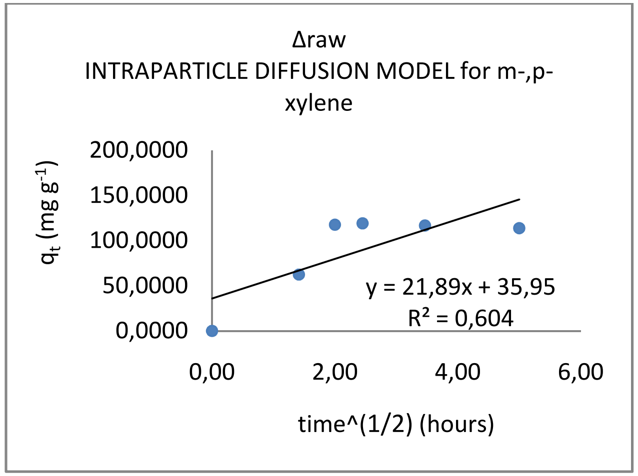

Δraw
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Ethylbenzene
y = -0,311x + 2,823
R² = 0,590
ln(qe-qt)
time (hours)

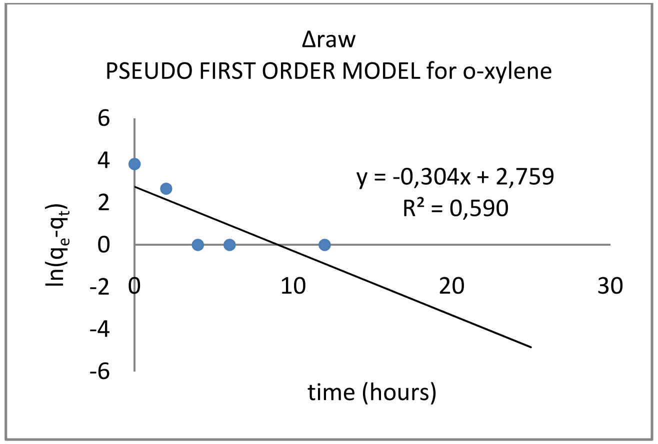

Δraw
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Ethylbenzene
y = 0,019x - 0,005
R² = 0,993
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

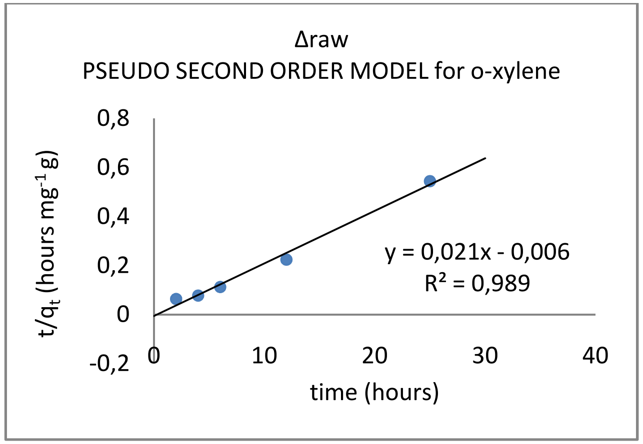

Δraw
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Ethylbenzene
y = 9,219x + 21,34
R² = 0,473
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

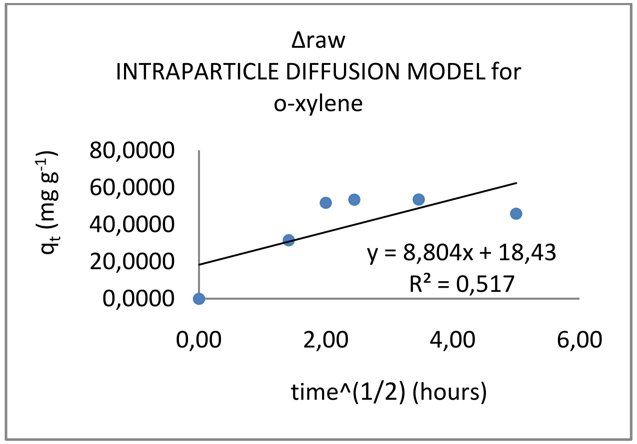

Δraw
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for m-,p-xylene
y = -0,398x + 3,645
R² = 0,587
ln(qe-qt)
time (hours)

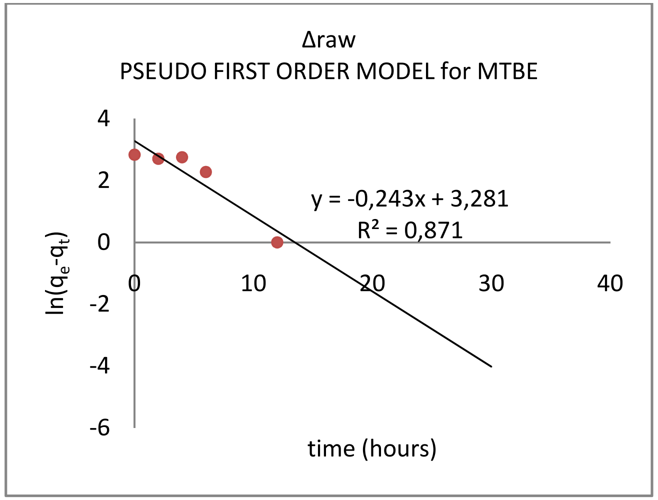

Δraw
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for m-,p-xylene
y = 0,008x + 0,004
R² = 0,992
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

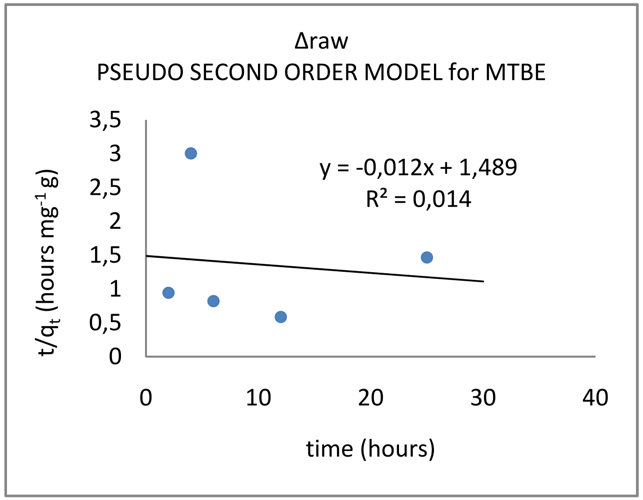

Δraw
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for m-,p-xylene
y = 21,89x + 35,95
R² = 0,604
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

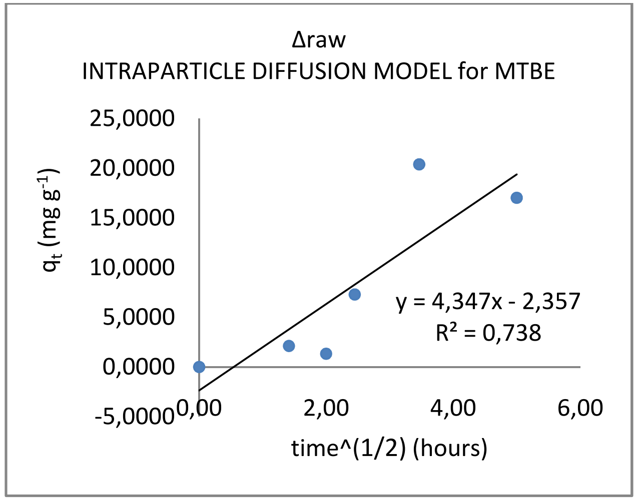

Δraw
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for o-xylene
y = -0,304x + 2,759
R² = 0,590
ln(qe-qt)
time (hours)


Δraw
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for o-xylene
y = 0,021x - 0,006
R² = 0,989
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)


Δraw
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for o-xylene
y = 8,804x + 18,43
R² = 0,517
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)


Δraw
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for MTBE
y = -0,243x + 3,281
R² = 0,871
ln(qe-qt)
time (hours)


Δraw
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for MTBE
y = -0,012x + 1,489
R² = 0,014
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)


Δraw
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for MTBE
y = 4,347x - 2,357
R² = 0,738
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

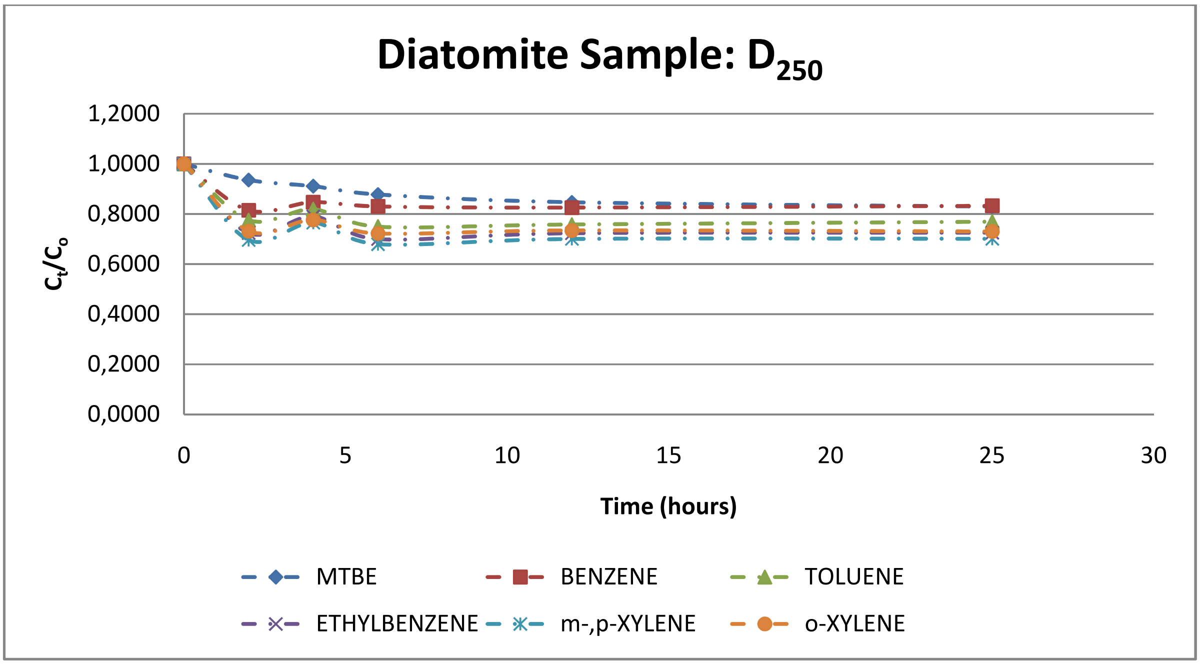
### 6.1.2 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα Δ250

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρής-φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε χρόνο t παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

| Χρόνος Ανάδευσης (h) | MTBE | BENZENE | TOLUENE | ETHYLBENZENE | m-,p-XYLENE | o-XYLENE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 4,3535 | 4,4749 | 4,8167 | 4,8612 | 9,5502 | 4,9684 |
| **2** | 4,0729 | 3,6475 | 3,7365 | 3,5196 | 6,6517 | 3,6360 |
| **4** | 3,9660 | 3,7927 | 3,9458 | 3,8447 | 7,3093 | 3,8579 |
| **6** | 3,8220 | 3,7151 | 3,6098 | 3,4017 | 6,4906 | 3,5888 |
| **12** | 3,6865 | 3,6955 | 3,6506 | 3,5148 | 6,6900 | 3,6486 |
| **25** | 3,6113 | 3,7266 | 3,7061 | 3,5255 | 6,6967 | 3,6288 |

**Πίνακας 28** Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση σε χρόνο t για το δείγμα Δ250.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται ένα γράφημα που παρουσιάζει την ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (Ct/Co) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr).



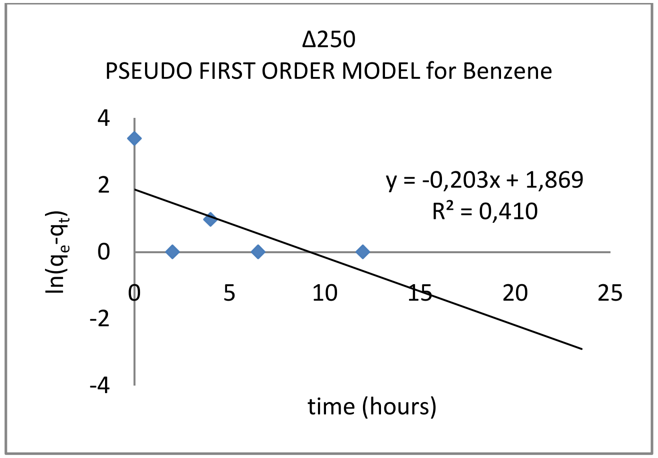

**Γράφημα 51** Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (Ct/Co) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα Δ250.

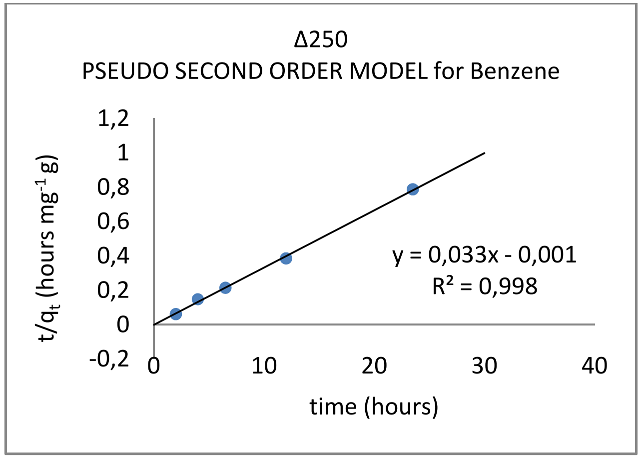
Επίσης υπολογίστηκε και η ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας $\left(\frac{C_0-C_t}{C_0}\cdot 100\%\right)$από το υδατικό διάλυμα.

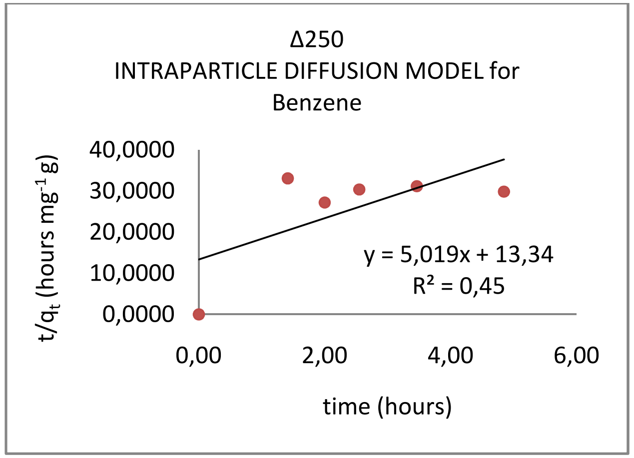
| Χρόνος Ανάδευσης (h) | MTBE | BENZENE | TOLUENE | ETHYLBENZENE | m-,p-XYLENE | o-XYLENE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| **2** | 6,4443 | 18,4884 | 22,4256 | 27,5982 | 30,3504 | 26,8171 |
| **4** | 8,9012 | 15,2447 | 18,0808 | 20,9106 | 23,4640 | 22,3505 |
| **65** | 12,2089 | 16,9797 | 25,0573 | 30,0246 | 32,0368 | 27,7677 |
| **12** | 15,3216 | 17,4168 | 24,2103 | 27,6980 | 29,9494 | 26,5629 |
| **25** | 17,0489 | 16,7216 | 23,0586 | 27,4762 | 29,8794 | 26,9633 |

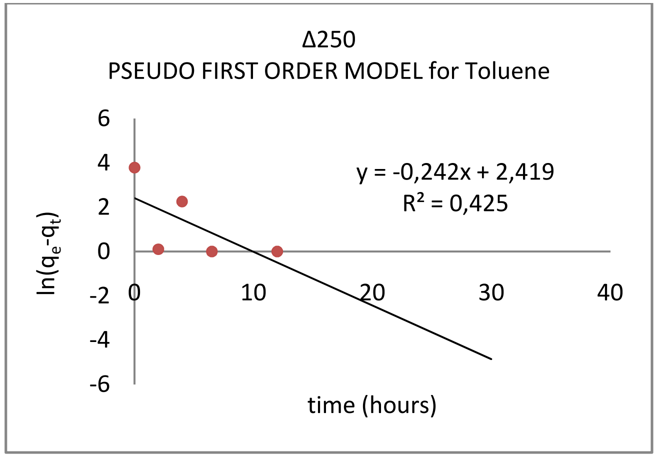
**Πίνακας 29** Ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα Δ250.

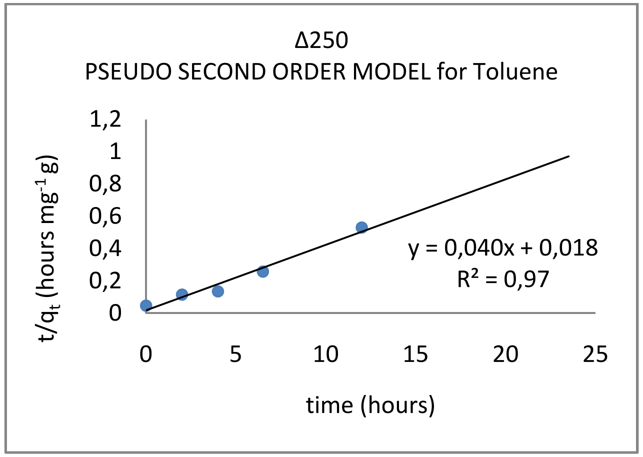
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το Δ250 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα.

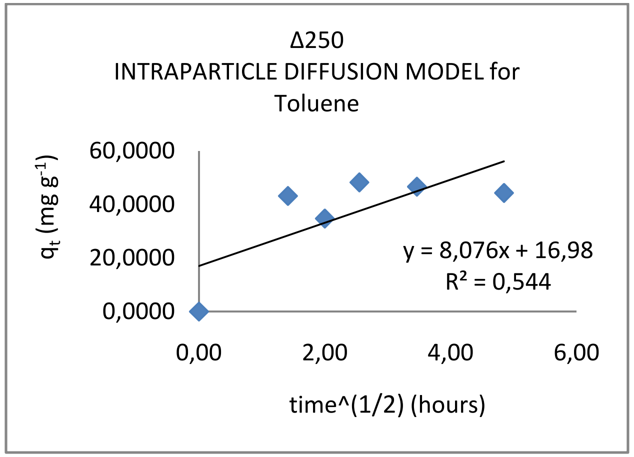

Δ250
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Benzene
y = -0,203x + 1,869
R² = 0,410
ln(qe-qt)
time (hours)

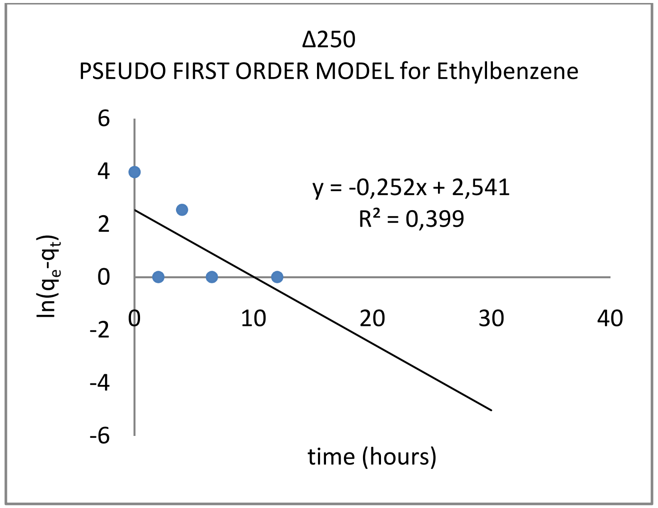

Δ250
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Benzene
y = 0,033x - 0,001
R² = 0,998
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

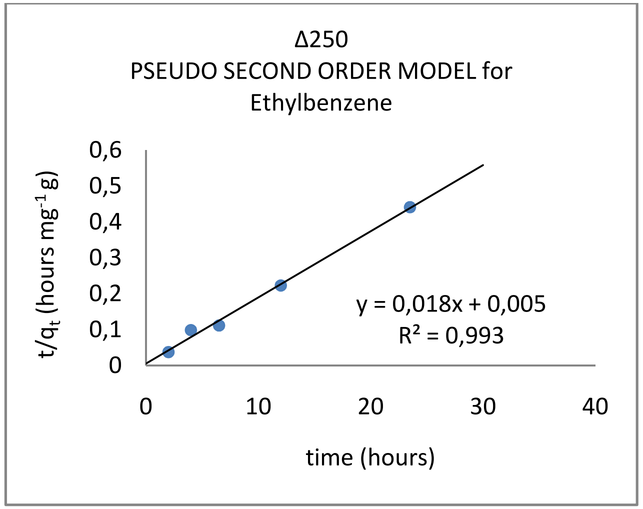

Δ250
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Benzene
y = 5,019x + 13,34
R² = 0,45
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

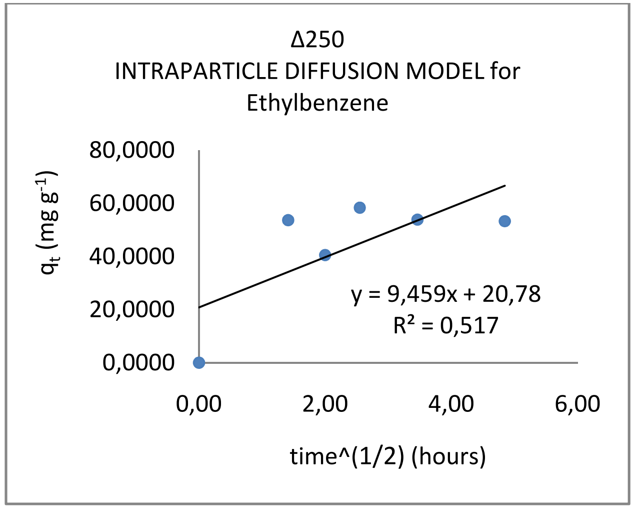

Δ250
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Toluene
y = -0,242x + 2,419
R² = 0,425
ln(qe-qt)
time (hours)

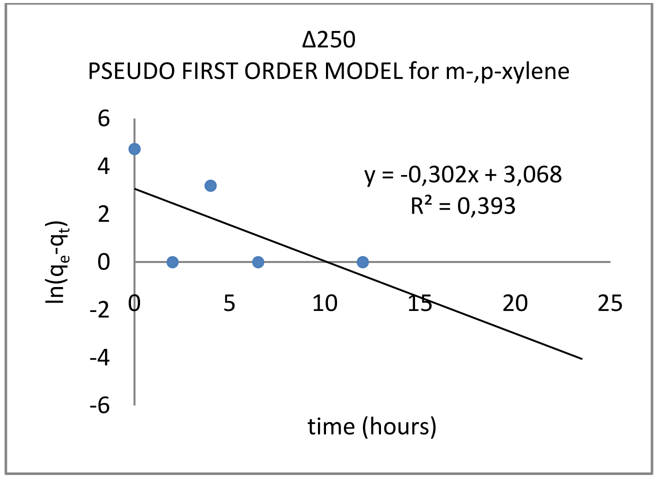

Δ250
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Toluene
y = 0,040x + 0,018
R² = 0,97
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

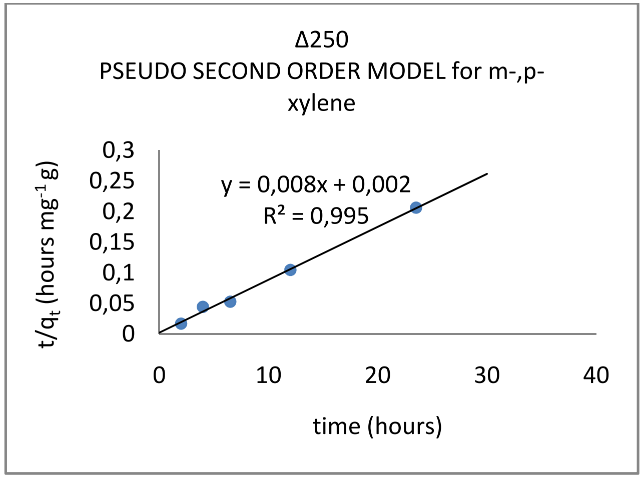

Δ250
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Toluene
y = 8,076x + 16,98
R² = 0,544
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

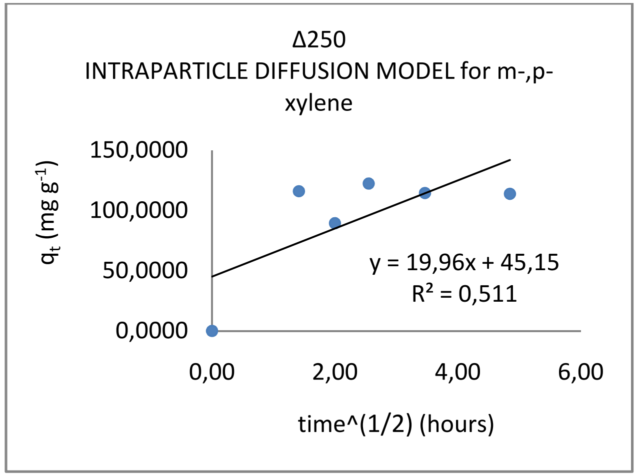

Δ250
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Ethylbenzene
y = -0,252x + 2,541
R² = 0,399
ln(qe-qt)
time (hours)

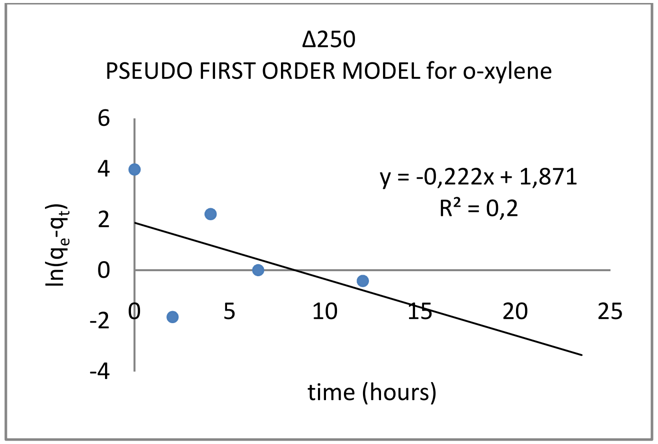

Δ250
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Ethylbenzene
y = 0,018x + 0,005
R² = 0,993
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

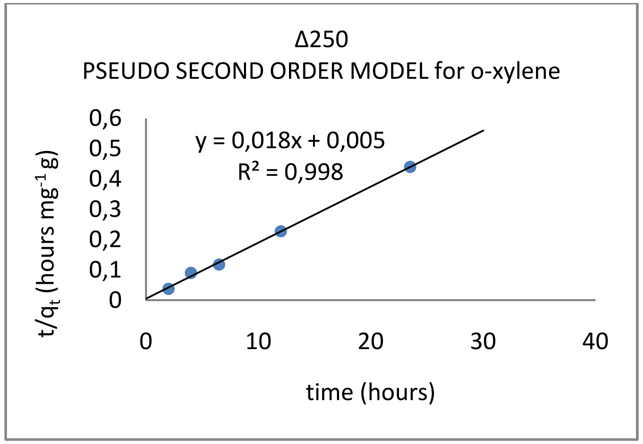

Δ250
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Ethylbenzene
y = 9,459x + 20,78
R² = 0,517
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

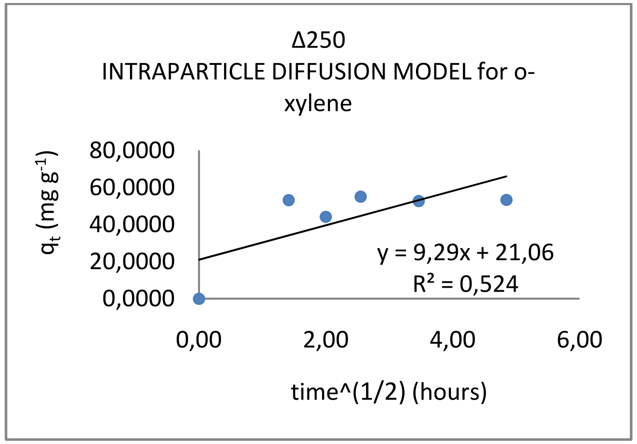

Δ250
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for m-,p-xylene
y = -0,302x + 3,068
R² = 0,393
ln(qe-qt)
time (hours)

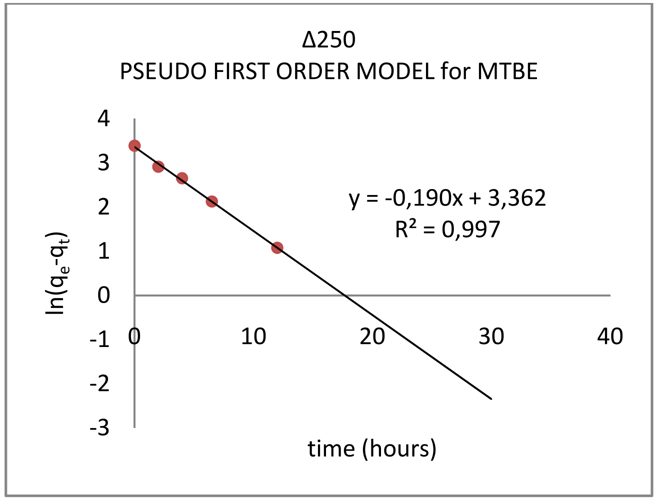

Δ250
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for m-,p-xylene
y = 0,008x + 0,002
R² = 0,995
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

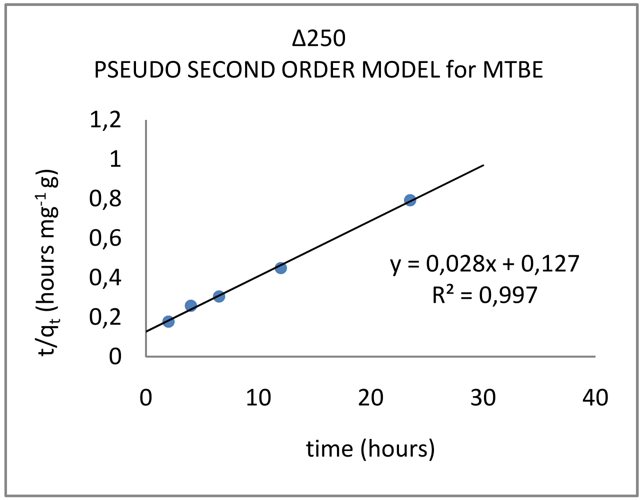

Δ250
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for m-,p-xylene
y = 19,96x + 45,15
R² = 0,511
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

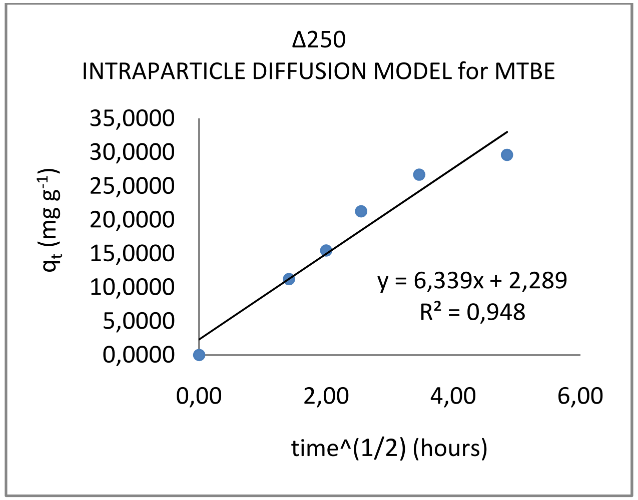

Δ250
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for o-xylene
y = -0,222x + 1,871
R² = 0,2
ln(qe-qt)
time (hours)


Δ250
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for o-xylene
y = 0,018x + 0,005
R² = 0,998
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)


Δ250
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for o-xylene
y = 9,29x + 21,06
R² = 0,524
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)


Δ250
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for MTBE
y = -0,190x + 3,362
R² = 0,997
ln(qe-qt)
time (hours)


Δ250
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for MTBE
y = 0,028x + 0,127
R² = 0,997
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)


Δ250
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for MTBE
y = 6,339x + 2,289
R² = 0,948
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

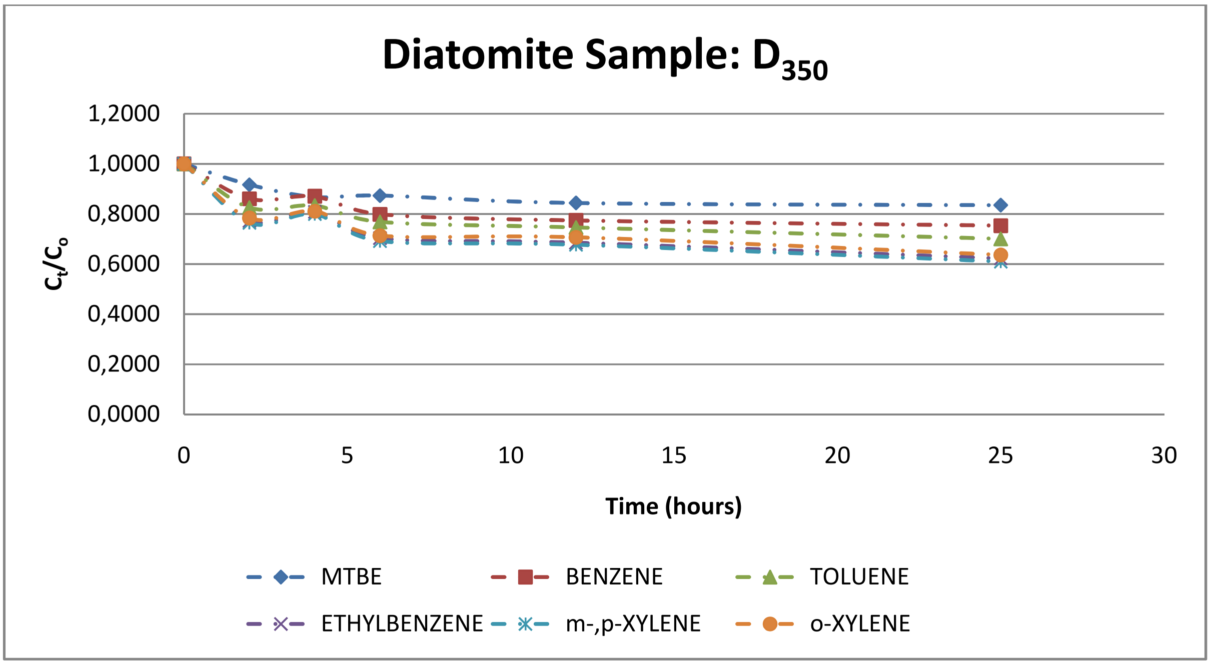
### 6.1.3 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα Δ350

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρής-φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε χρόνο t παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

| Χρόνος Ανάδευσης (h) | MTBE | BENZENE | TOLUENE | ETHYLBENZENE | m-,p-XYLENE | o-XYLENE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 4,3535 | 4,4749 | 4,8167 | 4,8612 | 9,5502 | 4,9684 |
| **2** | 3,9925 | 3,8522 | 3,9776 | 3,7527 | 7,3018 | 3,8942 |
| **4** | 3,7762 | 3,8964 | 4,0164 | 3,9323 | 7,6388 | 4,0311 |
| **6** | 3,8032 | 3,5756 | 3,7012 | 3,4203 | 6,6106 | 3,5462 |
| **12** | 3,6748 | 3,4648 | 3,5947 | 3,3328 | 6,4660 | 3,5122 |
| **25** | 3,6370 | 3,3720 | 3,3754 | 3,0284 | 5,8267 | 3,1640 |

**Πίνακας 30** Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση σε χρόνο t για το δείγμα Δ350.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται ένα γράφημα που παρουσιάζει την ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (Ct/Co) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr).



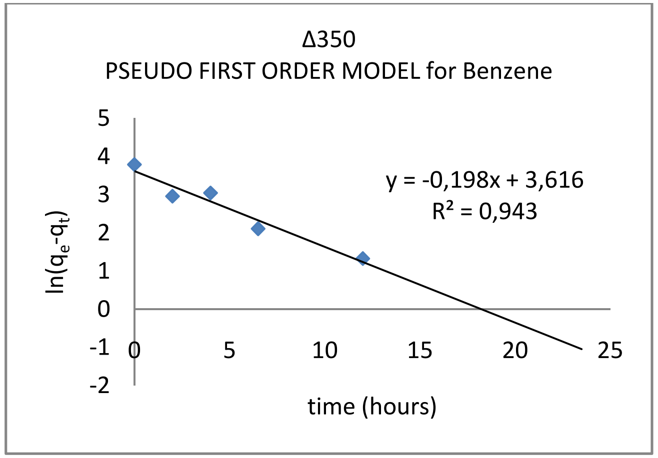

**Γράφημα 52** Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (Ct/Co) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα Δ350.

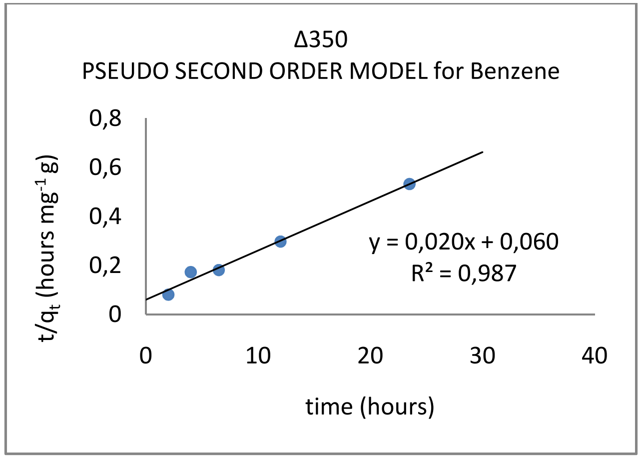
Επίσης υπολογίστηκε και η ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας $\left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%\right)$από το υδατικό διάλυμα.

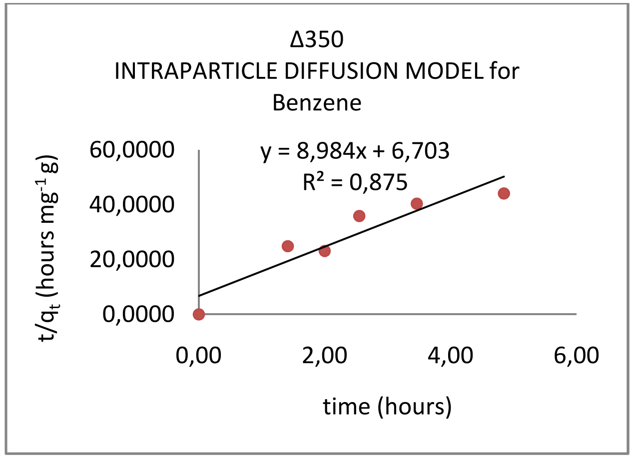
| **Χρόνος Ανάδευσης (h)** | **MTBE** | **BENZENE** | **TOLUENE** | **ETHYLBENZENE** | **m-,p-XYLENE** | **o-XYLENE** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| **2** | 8,2911 | 13,9146 | 17,4214 | 22,8025 | 23,5433 | 21,6209 |
| **4** | 13,2611 | 12,9280 | 16,6146 | 19,1084 | 20,0146 | 18,8657 |
| **6** | 12,6393 | 20,0953 | 23,1587 | 29,6413 | 30,7802 | 28,6246 |
| **12** | 15,5896 | 22,5716 | 25,3708 | 31,4403 | 32,2950 | 29,3097 |
| **25** | 16,4570 | 24,6463 | 29,9229 | 37,7033 | 38,9885 | 36,3184 |

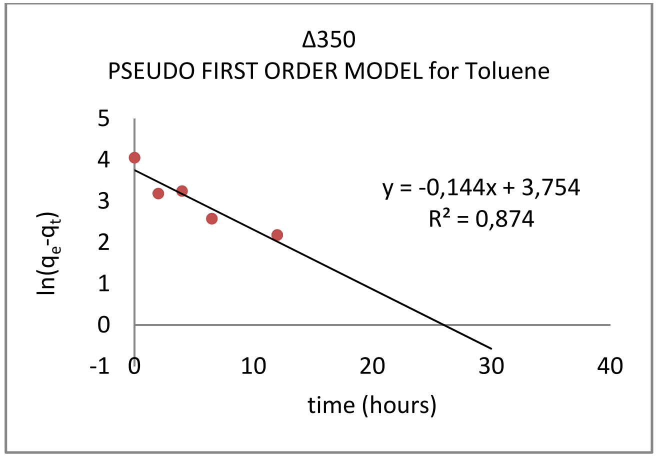
**Πίνακας 31** Ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα Δ350.

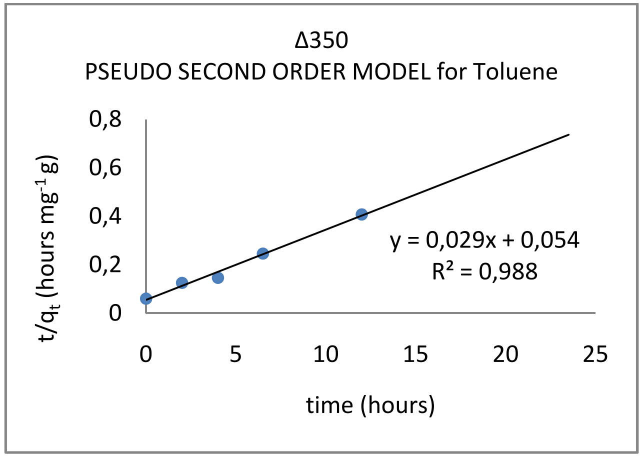
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το Δ350 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα.

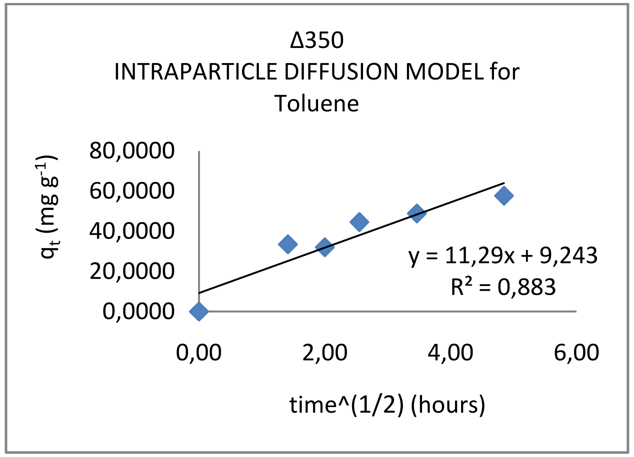

Δ350
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Benzene
y = -0,198x + 3,616
R² = 0,943
ln(qe-qt)
time (hours)

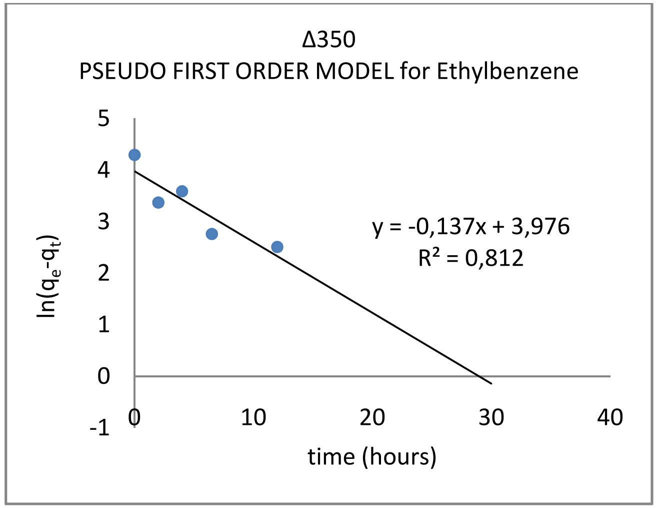

Δ350
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Benzene
y = 0,020x + 0,060
R² = 0,987
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

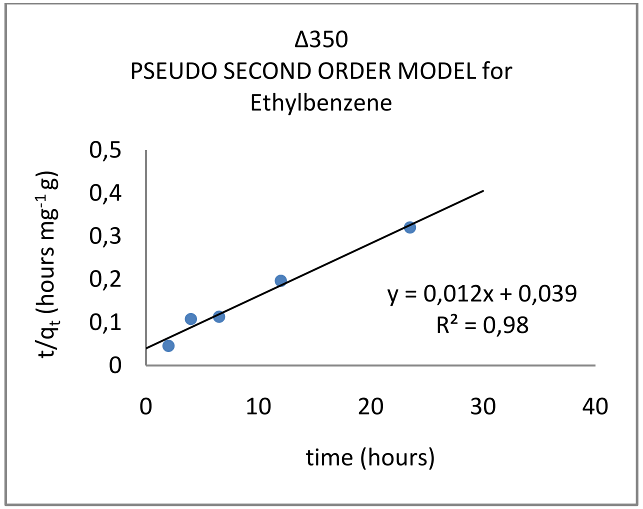

Δ350
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Benzene
y = 8,984x + 6,703
R² = 0,875
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

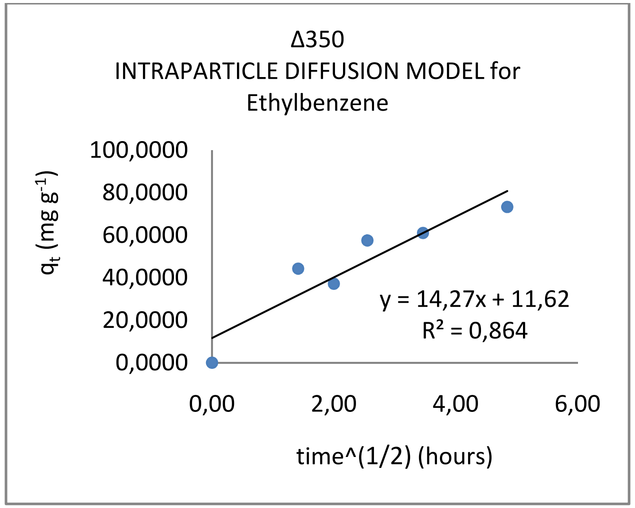

Δ350
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Toluene
y = -0,144x + 3,754
R² = 0,874
ln(qe-qt)
time (hours)

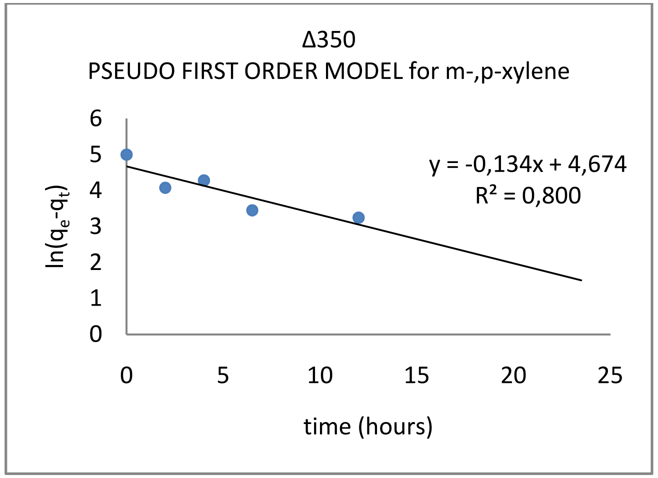

Δ350
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Toluene
y = 0,029x + 0,054
R² = 0,988
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

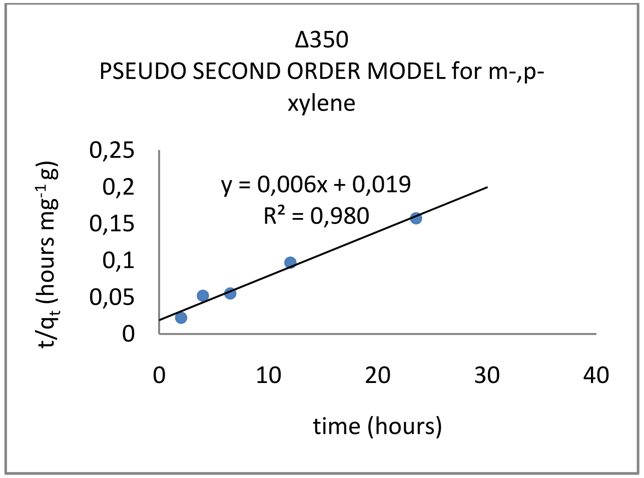

Δ350
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Toluene
y = 11,29x + 9,243
R² = 0,883
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

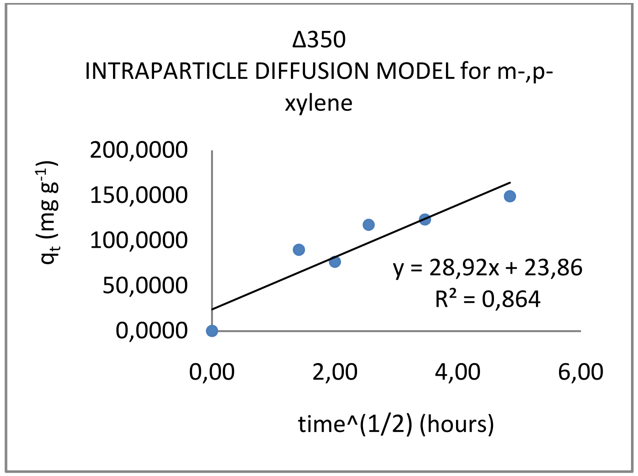

Δ350
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Ethylbenzene
y = -0,137x + 3,976
R² = 0,812
ln(qe-qt)
time (hours)

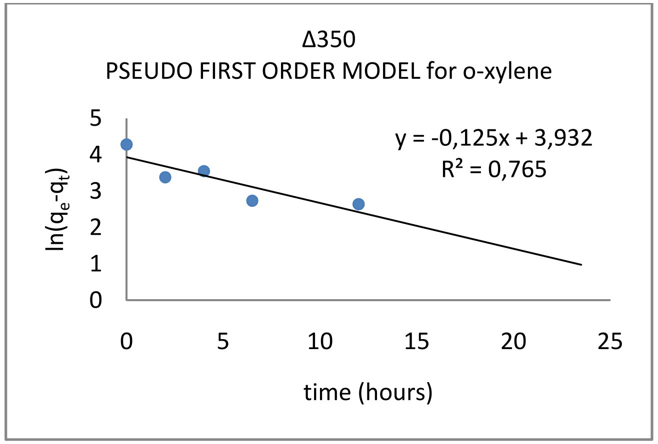

Δ350
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Ethylbenzene
y = 0,012x + 0,039
R² = 0,98
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

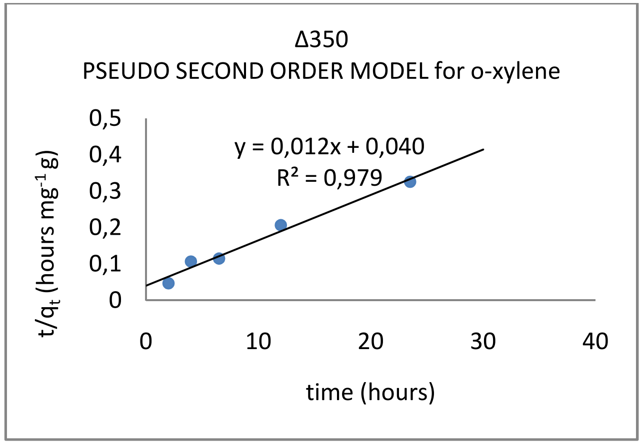

Δ350
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Ethylbenzene
y = 14,27x + 11,62
R² = 0,864
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

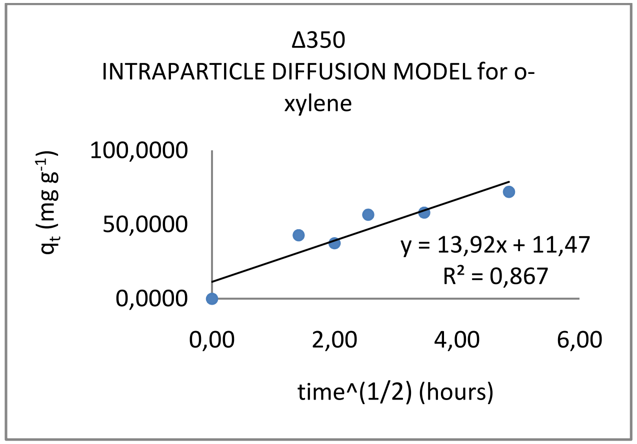

Δ350
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for m-,p-xylene
y = -0,134x + 4,674
R² = 0,800
ln(qe-qt)
time (hours)

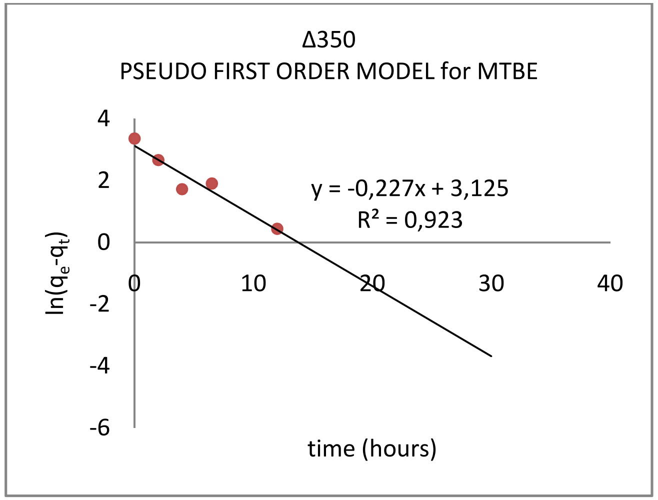

Δ350
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for m-,p-xylene
y = 0,006x + 0,019
R² = 0,980
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

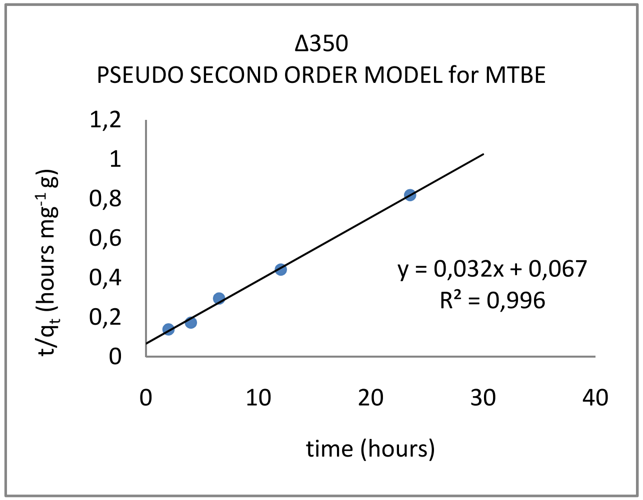

Δ350
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for m-,p-xylene
y = 28,92x + 23,86
R² = 0,864
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

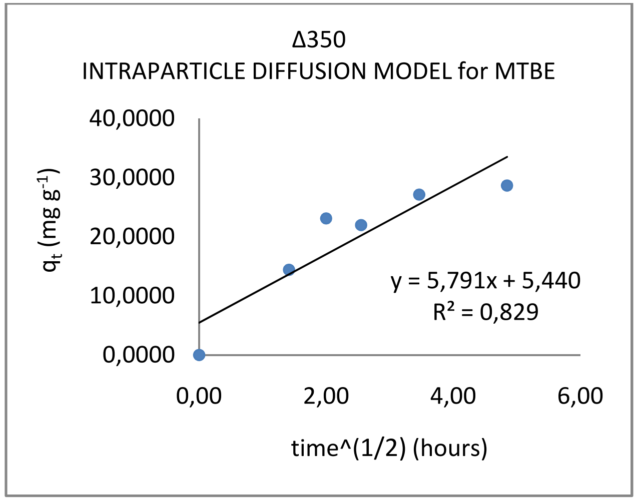

Δ350
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for o-xylene
y = -0,125x + 3,932
R² = 0,765
ln(qe-qt)
time (hours)


Δ350
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for o-xylene
y = 0,012x + 0,040
R² = 0,979
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)


Δ350
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for o-xylene
y = 13,92x + 11,47
R² = 0,867
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)


Δ350
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for MTBE
y = -0,227x + 3,125
R² = 0,923
ln(qe-qt)
time (hours)


Δ350
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for MTBE
y = 0,032x + 0,067
R² = 0,996
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)


Δ350
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for MTBE
y = 5,791x + 5,440
R² = 0,829
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

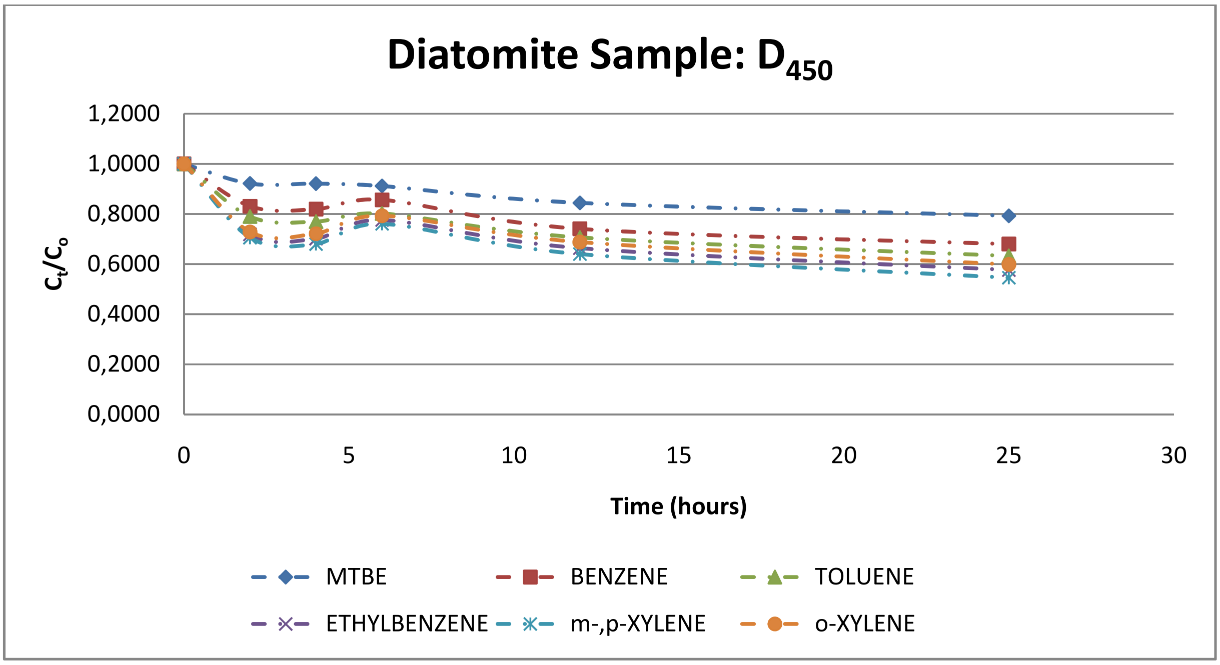
### 6.1.4 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα Δ450

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρής-φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε χρόνο t παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

| Χρόνος Ανάδευσης (h) | MTBE | BENZENE | TOLUENE | ETHYLBENZENE | m-,p-XYLENE | o-XYLENE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 4,3535 | 4,4749 | 4,8167 | 4,8612 | 9,5502 | 4,9684 |
| **2** | 4,0120 | 3,7197 | 3,8056 | 3,4923 | 6,7411 | 3,6210 |
| **4** | 4,0097 | 3,6658 | 3,7072 | 3,4114 | 6,4980 | 3,5858 |
| **6** | 3,9697 | 3,8344 | 3,8628 | 3,7741 | 7,2664 | 3,9411 |
| **12** | 3,6763 | 3,3148 | 3,4020 | 3,2267 | 6,1157 | 3,4181 |
| **25** | 3,4508 | 3,0424 | 3,0475 | 2,8031 | 5,2137 | 2,9736 |

**Πίνακας 32** Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση σε χρόνο t για το δείγμα Δ450.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται ένα γράφημα που παρουσιάζει την ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (Ct/Co) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr).



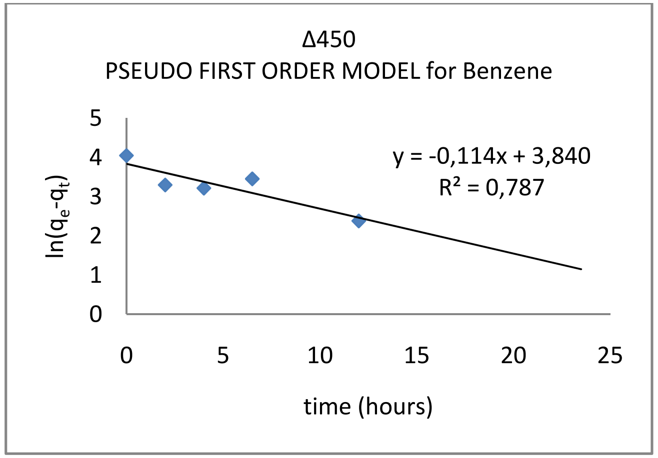

**Γράφημα 53** Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (Ct/Co) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα Δ450.

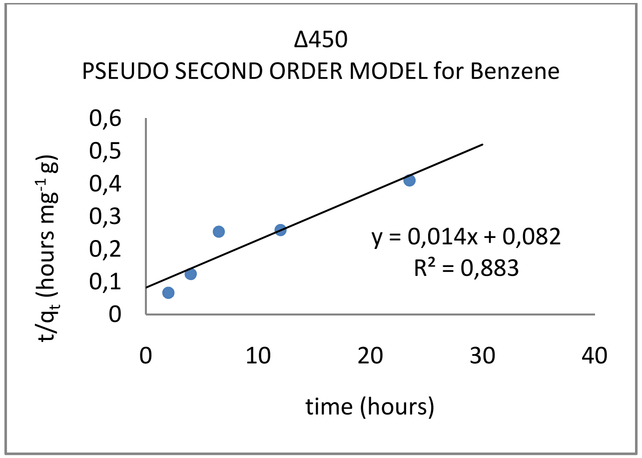
Επίσης υπολογίστηκε και η ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας $\left(\frac{C_0-C_t}{C_0}\cdot 100\%\right)$από το υδατικό διάλυμα.

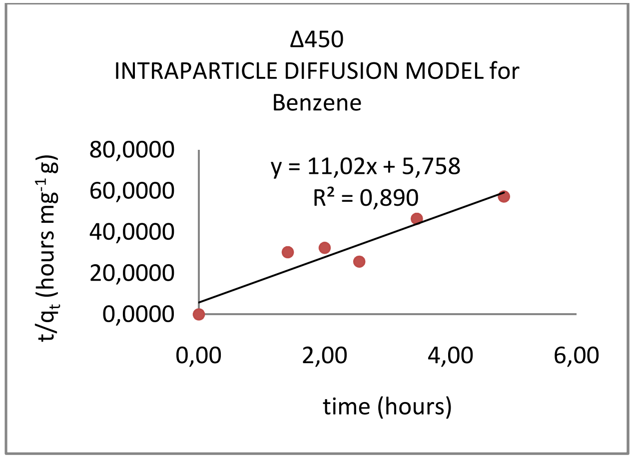
| Χρόνος Ανάδευσης (h) | MTBE | BENZENE | TOLUENE | ETHYLBENZENE | m-,p-XYLENE | o-XYLENE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| **2** | 7,8439 | 16,8756 | 20,9925 | 28,1604 | 29,4136 | 27,1186 |
| **4** | 7,8962 | 18,0803 | 23,0350 | 29,8250 | 31,9596 | 27,8283 |
| **6** | 8,8160 | 14,3124 | 19,8043 | 22,3623 | 23,9136 | 20,6773 |
| **12** | 15,5556 | 25,9232 | 29,3710 | 33,6232 | 35,9621 | 31,2031 |
| **25** | 20,7354 | 32,0121 | 36,7308 | 42,3377 | 45,4072 | 40,1490 |

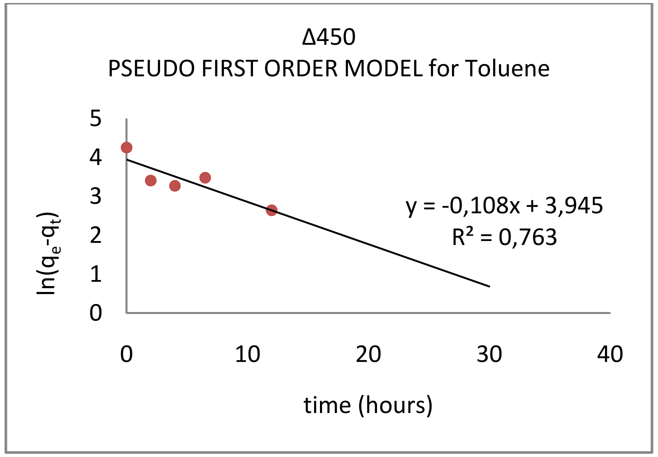
**Πίνακας 33** Ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα Δ450.

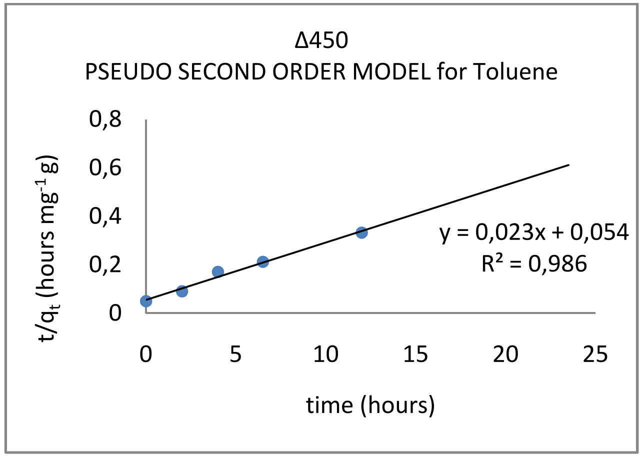
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το Δ450 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα.

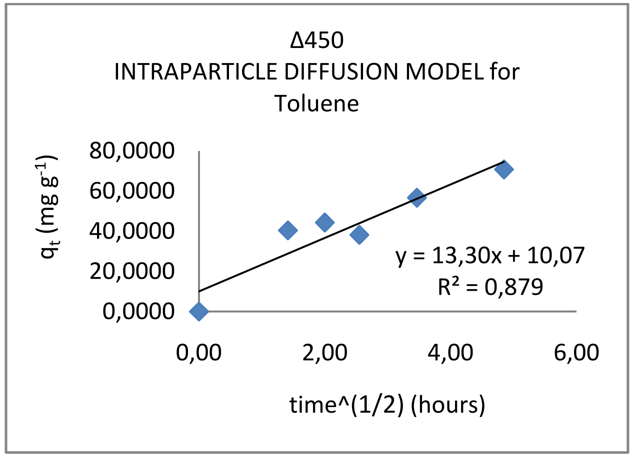

Δ450
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Benzene
y = -0,114x + 3,840
$R^2$ = 0,787
$\ln(q_e\text{-}q_t)$
time (hours)

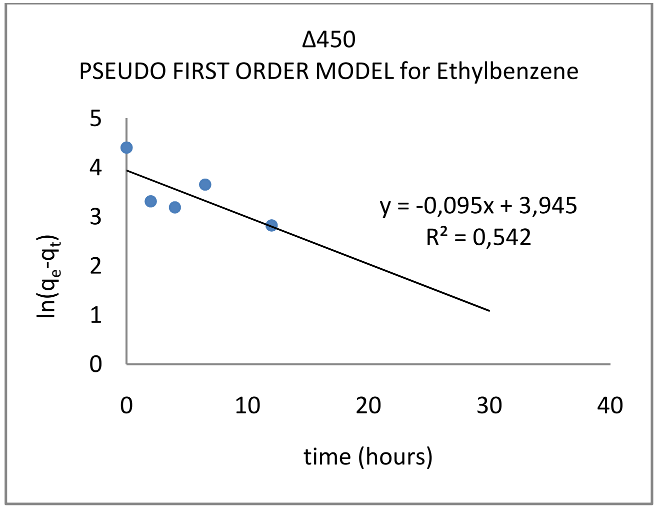

Δ450
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Benzene
y = 0,014x + 0,082
$R^2$ = 0,883
$t/q_t$ (hours mg$^{-1}$ g)
time (hours)

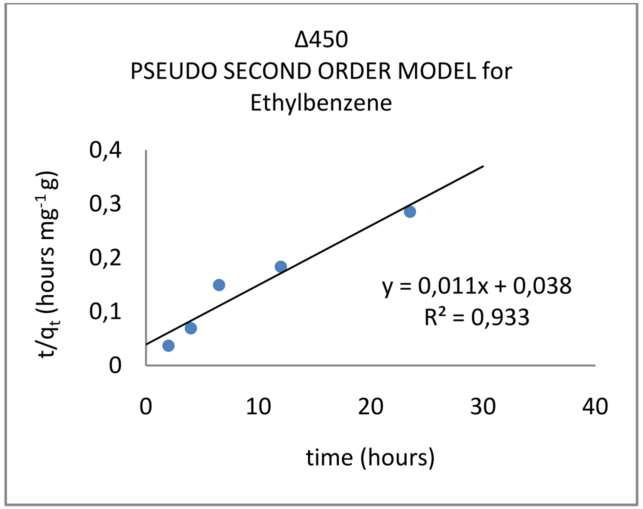

Δ450
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Benzene
y = 11,02x + 5,758
$R^2$ = 0,890
$t/q_t$ (hours mg$^{-1}$ g)
time (hours)

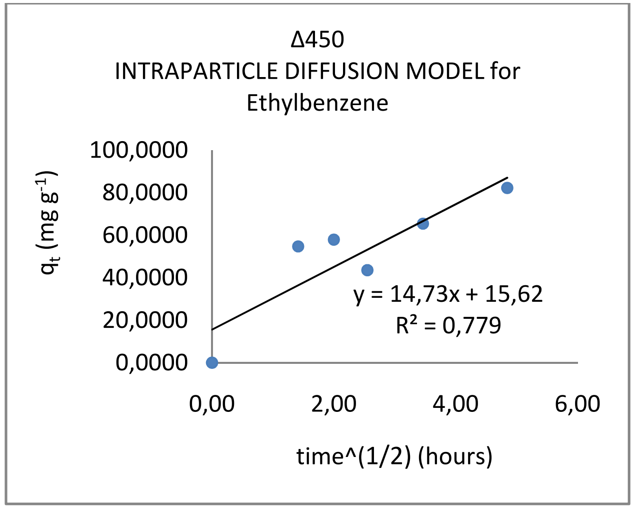

Δ450
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Toluene
y = -0,108x + 3,945
$R^2$ = 0,763
$\ln(q_e\text{-}q_t)$
time (hours)

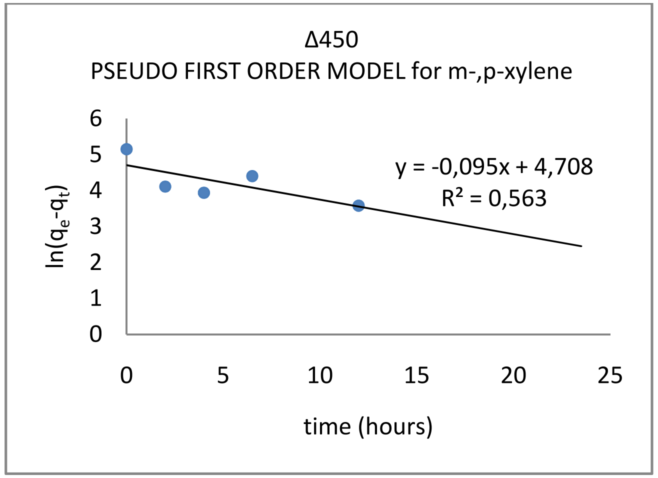

Δ450
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Toluene
y = 0,023x + 0,054
$R^2$ = 0,986
$t/q_t$ (hours mg$^{-1}$ g)
time (hours)

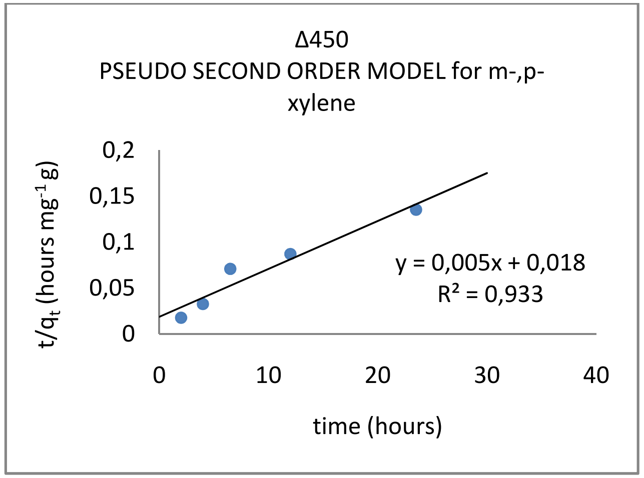

Δ450
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Toluene
y = 13,30x + 10,07
$R^2$ = 0,879
$q_t$ (mg g$^{-1}$)
time^(1/2) (hours)

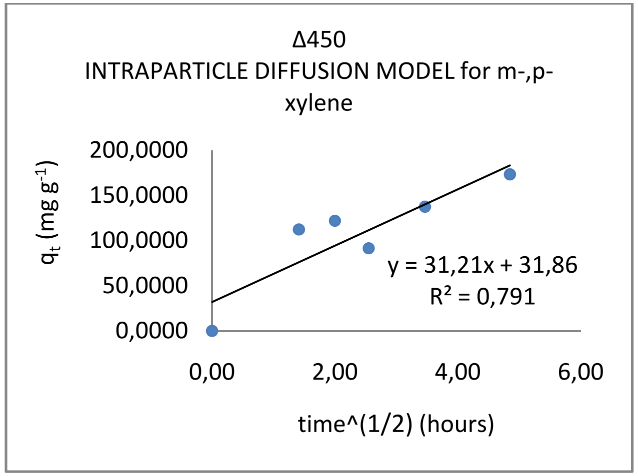

Δ450
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Ethylbenzene
y = -0,095x + 3,945
R² = 0,542
ln(qe-qt)
time (hours)

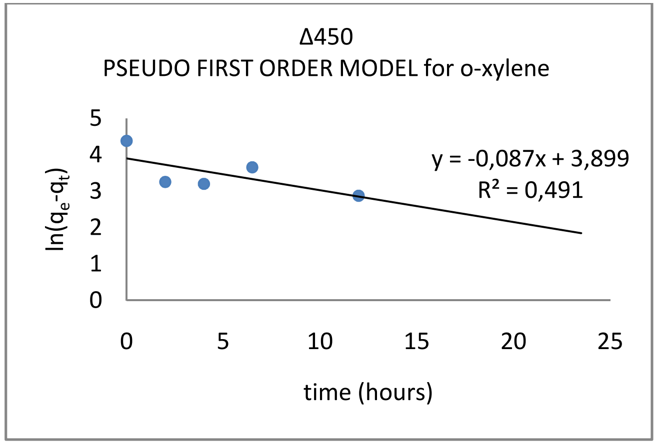

Δ450
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Ethylbenzene
y = 0,011x + 0,038
R² = 0,933
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

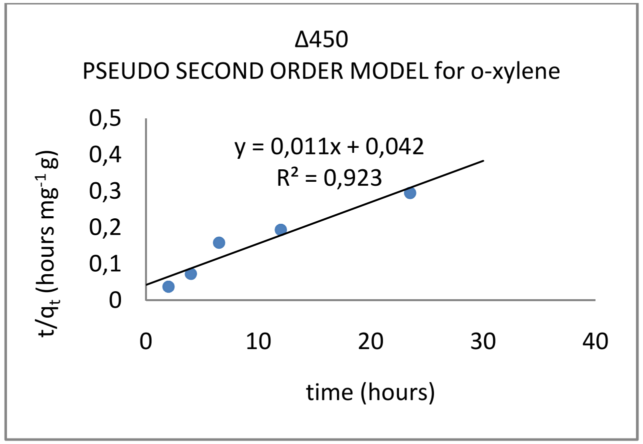

Δ450
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Ethylbenzene
y = 14,73x + 15,62
R² = 0,779
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

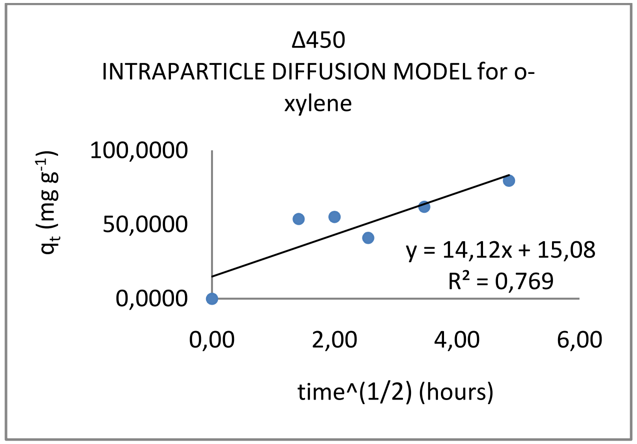

Δ450
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for m-,p-xylene
y = -0,095x + 4,708
R² = 0,563
ln(qe-qt)
time (hours)

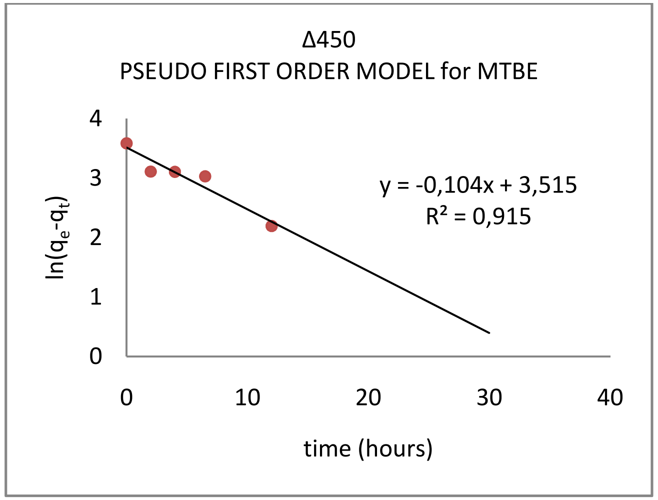

Δ450
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for m-,p-xylene
y = 0,005x + 0,018
R² = 0,933
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

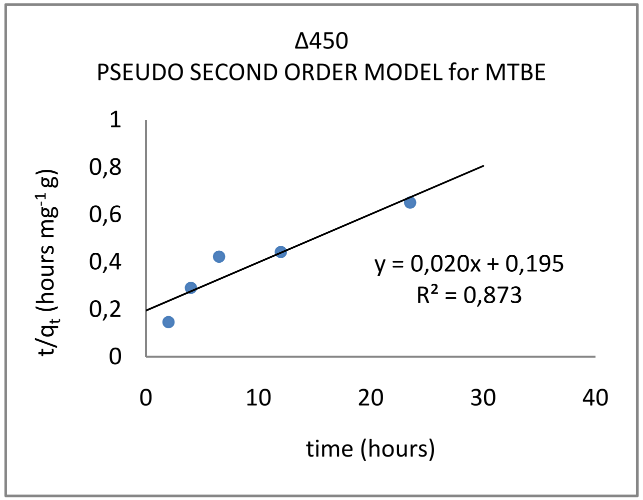

Δ450
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for m-,p-xylene
y = 31,21x + 31,86
R² = 0,791
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

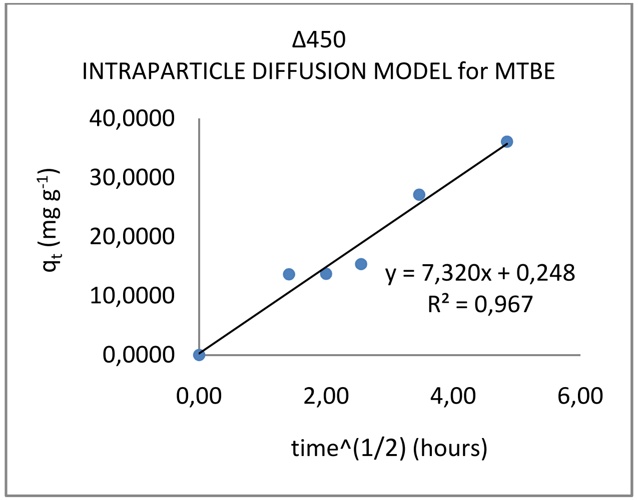

Δ450
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for o-xylene
y = -0,087x + 3,899
R² = 0,491
ln(qe-qt)
time (hours)


Δ450
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for o-xylene
y = 0,011x + 0,042
R² = 0,923
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)


Δ450
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for o-xylene
y = 14,12x + 15,08
R² = 0,769
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)


Δ450
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for MTBE
y = -0,104x + 3,515
R² = 0,915
ln(qe-qt)
time (hours)


Δ450
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for MTBE
y = 0,020x + 0,195
R² = 0,873
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)


Δ450
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for MTBE
y = 7,320x + 0,248
R² = 0,967
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

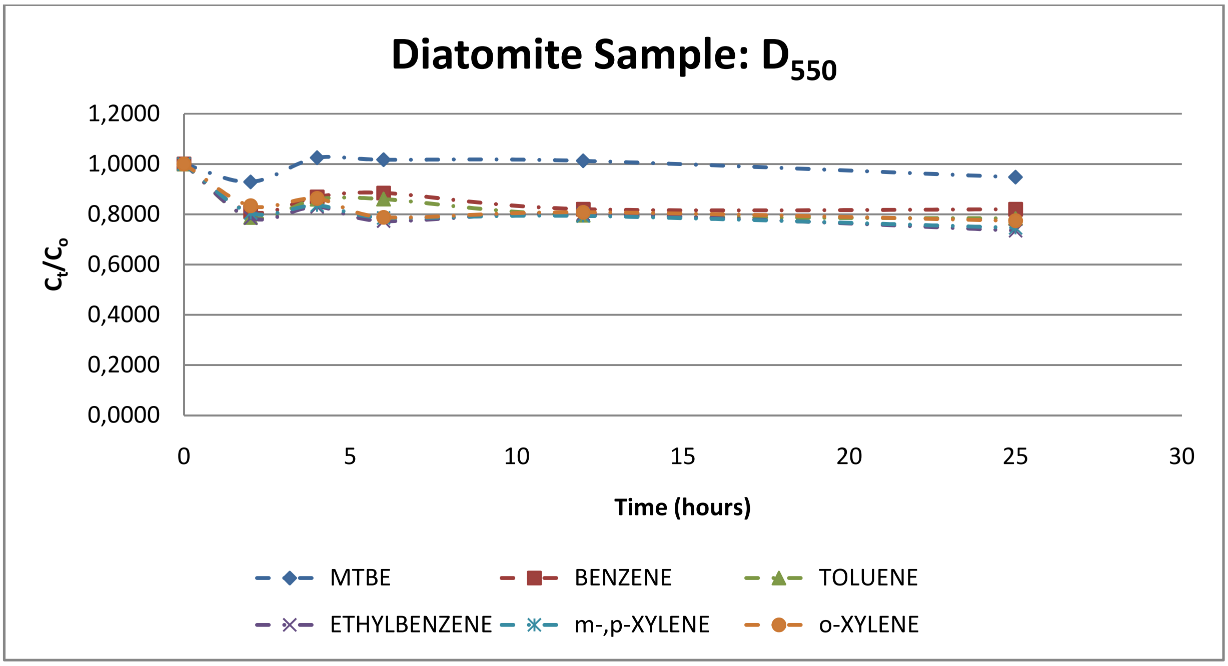
### 6.1.5 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα Δ550

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρής-φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε χρόνο t παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

| Χρόνος Ανάδευσης (h) | MTBE | BENZENE | TOLUENE | ETHYLBENZENE | m-,p-XYLENE | o-XYLENE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 4,3143 | 4,6627 | 5,1119 | 5,0941 | 9,9671 | 5,1040 |
| **2** | 4,0089 | 3,7767 | 4,0251 | 4,0000 | 8,0297 | 4,2564 |
| **4** | 4,4235 | 4,0549 | 4,3974 | 4,2273 | 8,3298 | 4,4053 |
| **6** | 4,3896 | 4,1275 | 4,3996 | 3,9387 | 7,8334 | 4,0238 |
| **12** | 4,3707 | 3,8261 | 4,0713 | 4,0813 | 7,9103 | 4,1249 |
| **25** | 4,0896 | 3,8225 | 4,0046 | 3,7453 | 7,4404 | 3,9530 |

**Πίνακας 34** Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση σε χρόνο t για το δείγμα Δ550.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται ένα γράφημα που παρουσιάζει την ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (Ct/Co) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr).



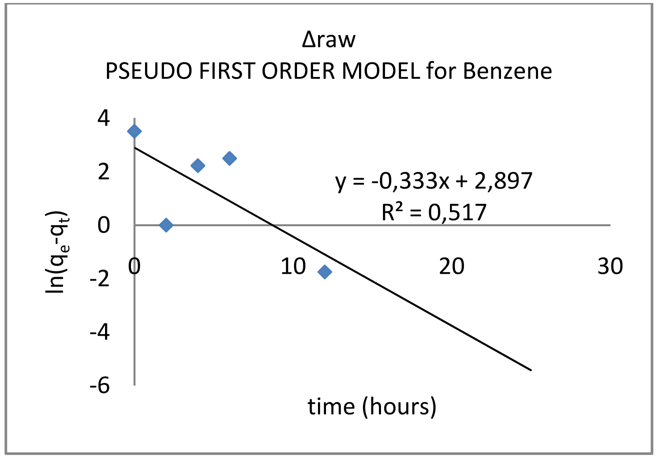

**Γράφημα 54** Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (Ct/Co) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα Δ550.

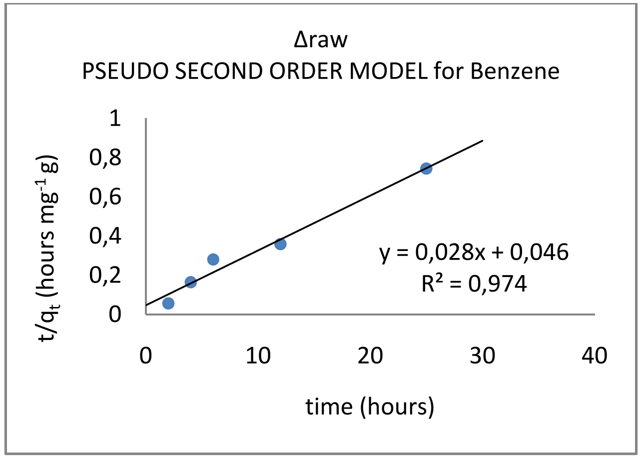
Επίσης υπολογίστηκε και η ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας $\left(\frac{C_0-C_t}{C_0}\cdot 100\%\right)$από το υδατικό διάλυμα.

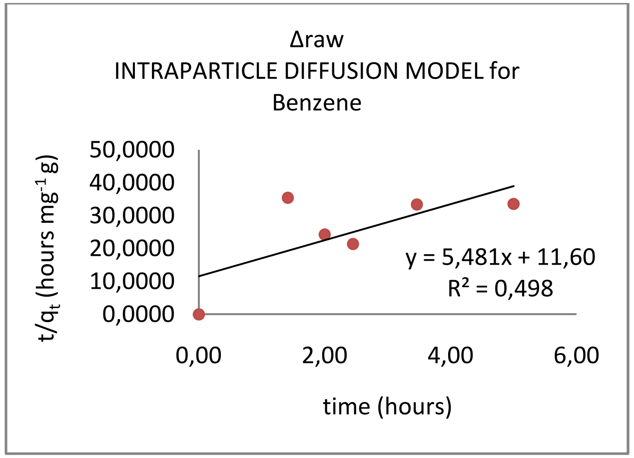
| Χρόνος Ανάδευσης (h) | MTBE | BENZENE | TOLUENE | ETHYLBENZENE | m-,p-XYLENE | o-XYLENE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| **2** | 7,0787 | 19,0023 | 21,2602 | 21,4776 | 19,4374 | 16,6050 |
| **4** | 0,000 | 13,0372 | 13,9785 | 17,0149 | 16,4263 | 13,6876 |
| **6** | 0,000 | 11,4789 | 13,9354 | 22,6804 | 21,4068 | 21,1638 |
| **12** | 0,000 | 17,9422 | 20,3565 | 19,8814 | 20,6359 | 19,1830 |
| **25** | 5,2084 | 18,0212 | 21,6612 | 26,4778 | 25,3499 | 22,5498 |

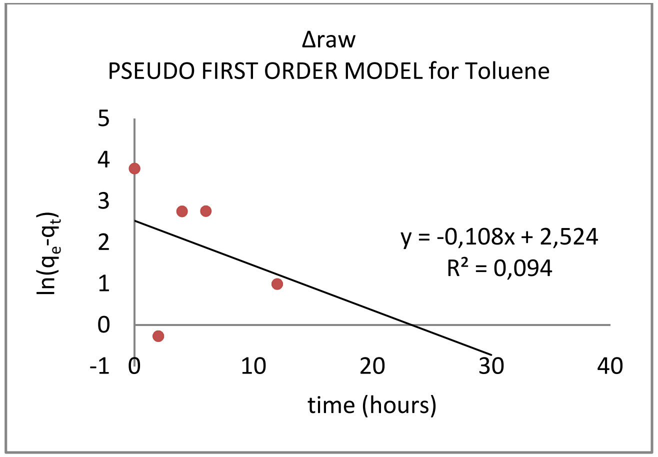
**Πίνακας 35** Ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα Δ550.

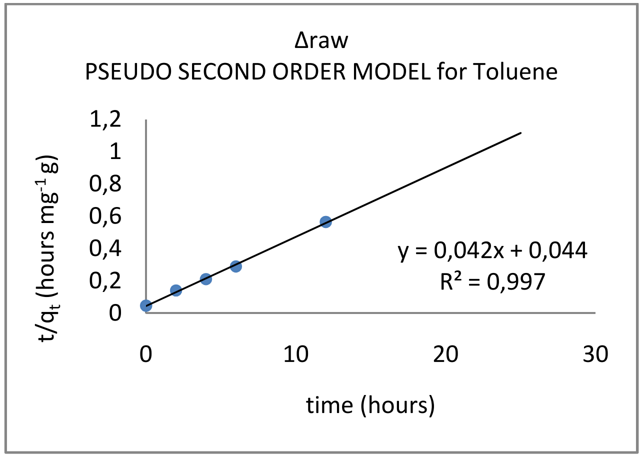
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το Δ550 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα.

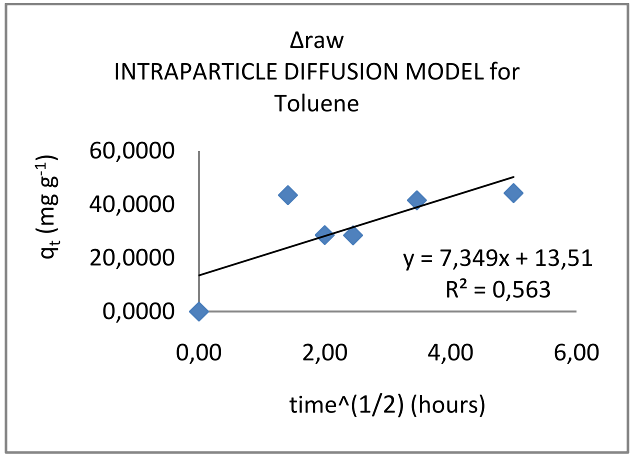

Δraw
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Benzene
y = -0,333x + 2,897
R² = 0,517
ln(qe-qt)
time (hours)

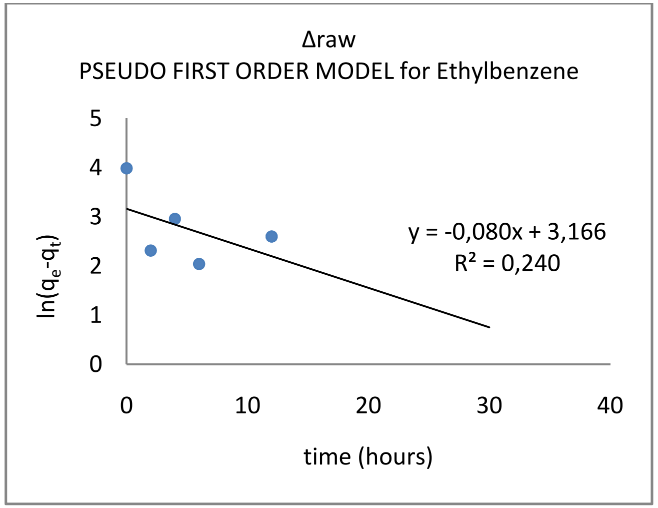

Δraw
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Benzene
y = 0,028x + 0,046
R² = 0,974
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

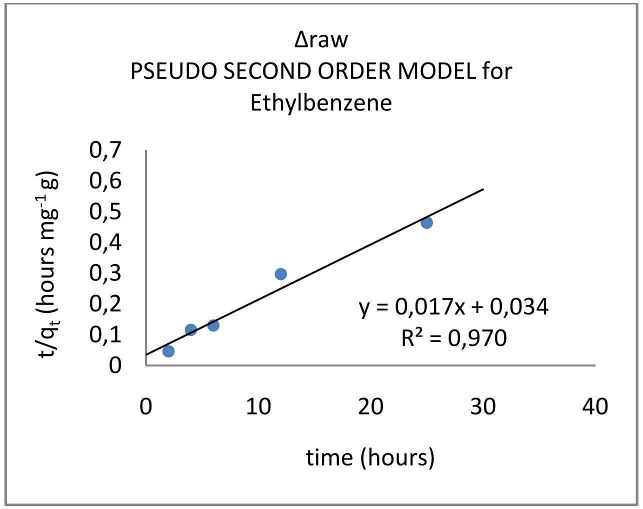

Δraw
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Benzene
y = 5,481x + 11,60
R² = 0,498
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

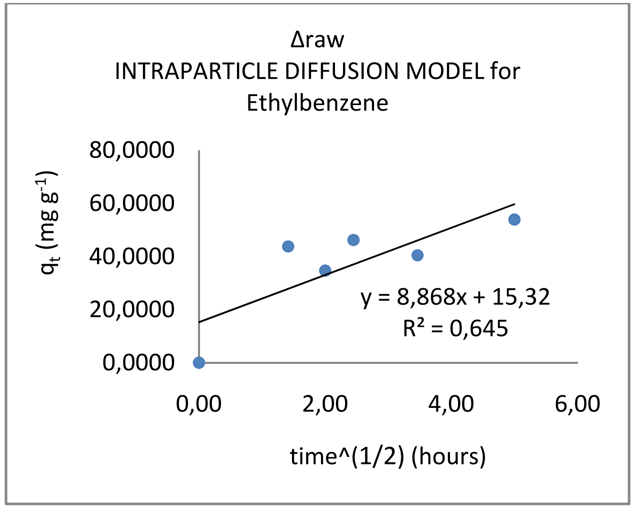

Δraw
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Toluene
y = -0,108x + 2,524
R² = 0,094
ln(qe-qt)
time (hours)

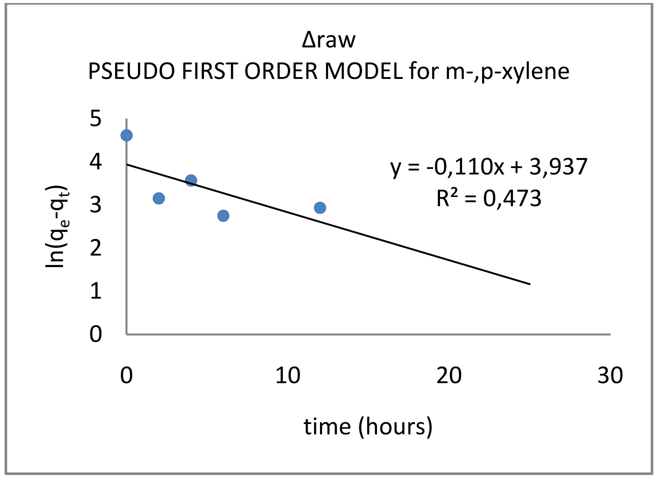

Δraw
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Toluene
y = 0,042x + 0,044
R² = 0,997
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

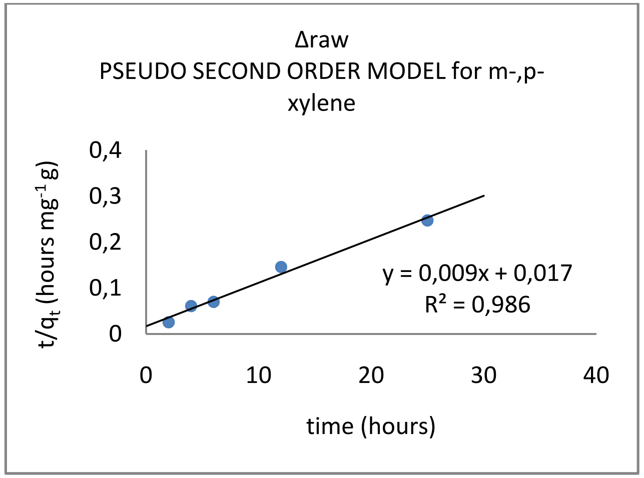

Δraw
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Toluene
y = 7,349x + 13,51
R² = 0,563
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

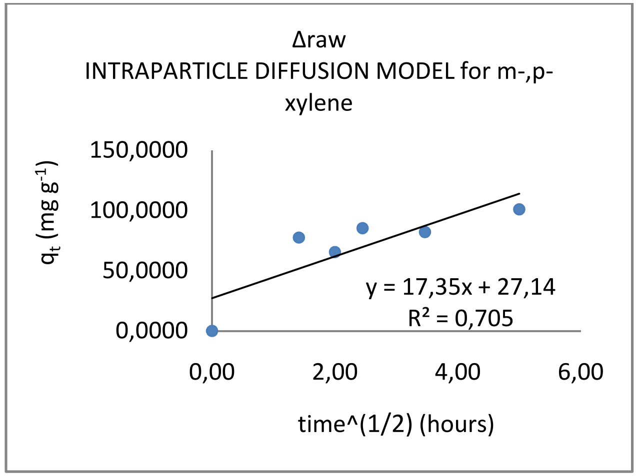

Δraw
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for Ethylbenzene
y = -0,080x + 3,166
R² = 0,240
ln(qe-qt)
time (hours)

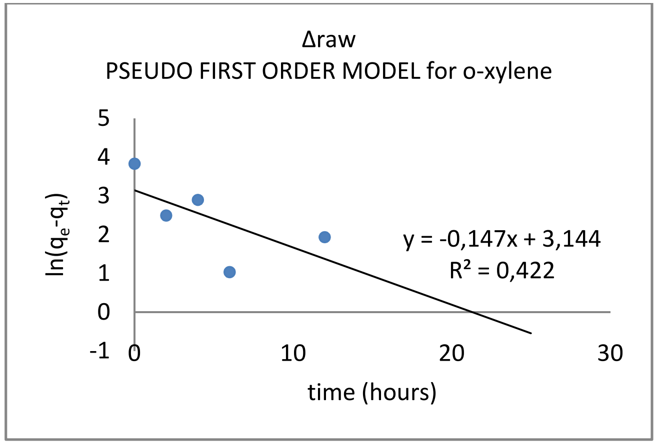

Δraw
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for Ethylbenzene
y = 0,017x + 0,034
R² = 0,970
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

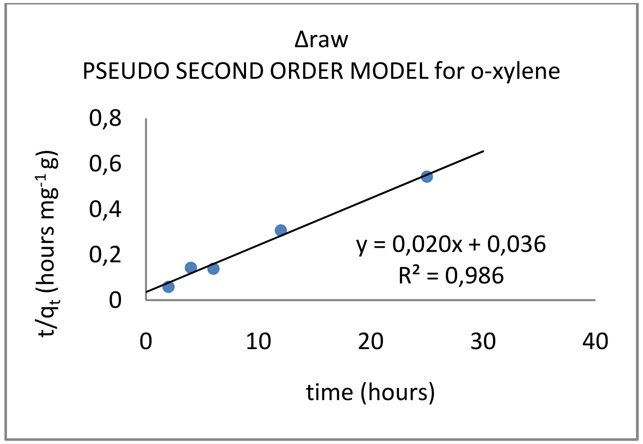

Δraw
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for Ethylbenzene
y = 8,868x + 15,32
R² = 0,645
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

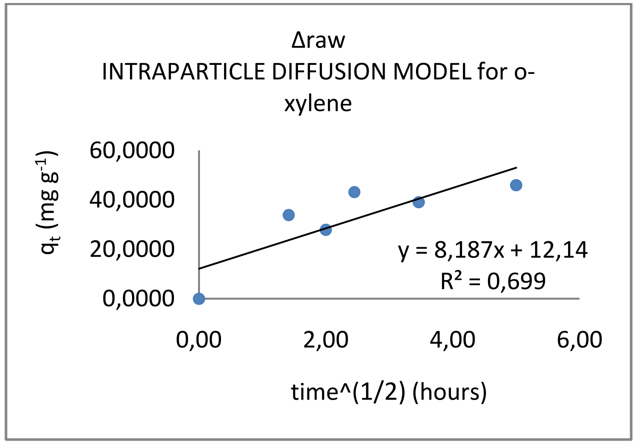

Δraw
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for m-,p-xylene
y = -0,110x + 3,937
R² = 0,473
ln(qe-qt)
time (hours)

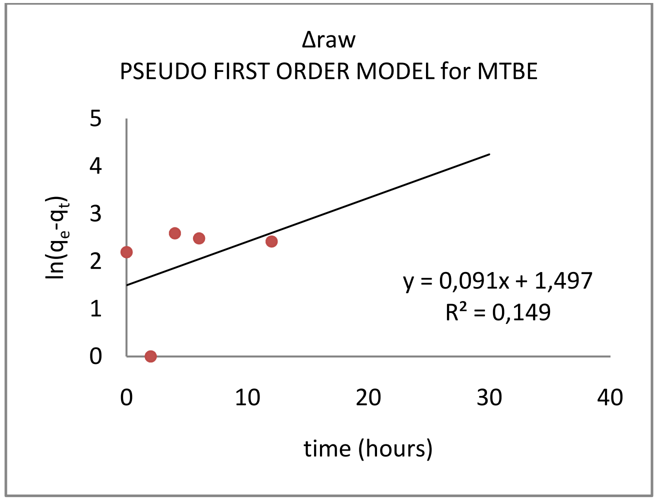

Δraw
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for m-,p-xylene
y = 0,009x + 0,017
R² = 0,986
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)

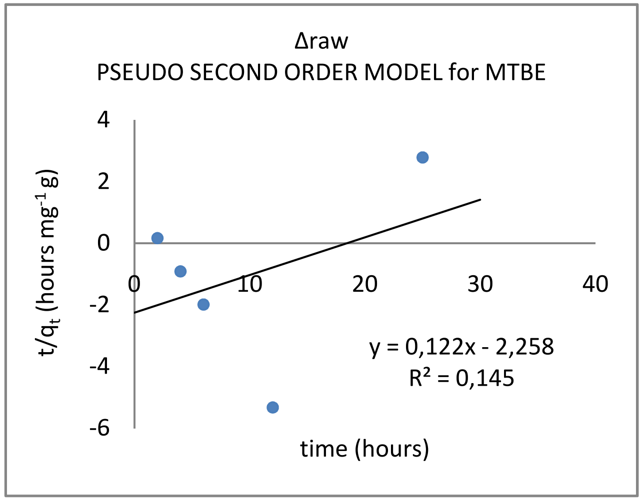

Δraw
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for m-,p-xylene
y = 17,35x + 27,14
R² = 0,705
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

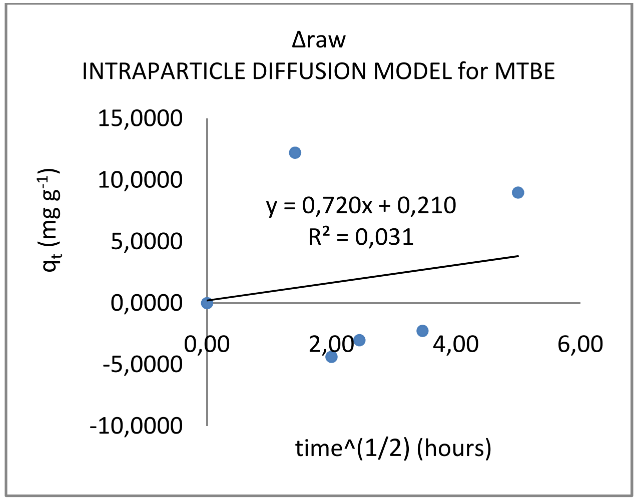

Δraw
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for o-xylene
y = -0,147x + 3,144
R² = 0,422
ln(qe-qt)
time (hours)


Δraw
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for o-xylene
y = 0,020x + 0,036
R² = 0,986
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)


Δraw
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for o-xylene
y = 8,187x + 12,14
R² = 0,699
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)


Δraw
PSEUDO FIRST ORDER MODEL for MTBE
y = 0,091x + 1,497
R² = 0,149
ln(qe-qt)
time (hours)

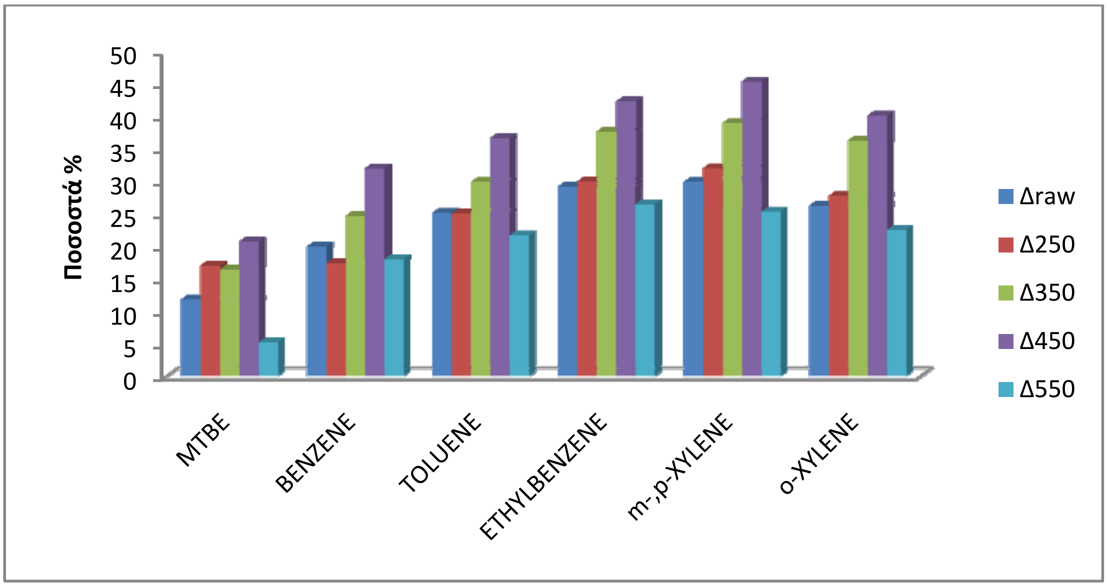

Δraw
PSEUDO SECOND ORDER MODEL for MTBE
y = 0,122x - 2,258
R² = 0,145
t/qt (hours mg-1 g)
time (hours)


Δraw
INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL for MTBE
y = 0,720x + 0,210
R² = 0,031
qt (mg g-1)
time^(1/2) (hours)

### 6.1.6 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Κινητικής της Προσρόφησης

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης για τα δείγματα της διατομικής γης Δraw, Δ250, Δ350, Δ450, Δ550 παρατηρείτε ότι για χρόνους ανάδευσης μεγαλύτερους των 20-25 ωρών δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ρύπων. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι έχει επέλθει η ισορροπία της προσρόφησης, με αποτέλεσμα η περαιτέρω πρόσληψη μορίων στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών να συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων και έτσι η συγκέντρωση των ρύπων στην υγρή φάση να είναι σταθερή. Καταλήγουμε επομένως στο συμπέρασμα ότι ο βέλτιστος χρόνος ώστε να επέλθει ισορροπία είναι 25 ώρες.

Επίσης, με βάση τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων (πειράματα κινητικής) μπορεί να γίνει και μια πρώτη εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας της διατομικής γης. Φαίνεται λοιπόν ότι τα δείγματα διατομικής γής Δ350 και Δ450 παρουσιάζουν μια μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των BTEX και MtBE από τα υδατικά διαλύματα σε σχέση με τα άλλα δείγματα διατομικής γης (Δraw, Δ250, Δ550).




**Γράφημα 55** Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης του MtBE και BTEX από τα προσροφητικά υλικά.

Ακόμα, παρατηρείται μια μειωμένη ικανότητα απομάκρυνσης του MtBE από τα υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης στα δείγματα της διατομικής γης. Τα ποσοστά απομάκρυνσης του κυμαίνονται από 7,1 έως 20,7% στα δείγματα Δ550 και Δ450 αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι ο MtBE παρουσιάζει πολύ μεγάλη διαλυτότητα (42-54 g/L στους 20-25 °C) στην θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων αλλά και στην μικρή συγγένεια-προτίμηση των προσροφητικών υλικών της διατομικής γης προς την ουσία αυτή.

Γενικά η ικανότητα προσρόφησης από την διατομική γη των ρύπων φαίνεται να ακολουθεί την εξής σειρά:

$$m,p - ξυλόλιο > Αιθυλοβενζόλιο > o - ξυλολιο > Τολουόλιο > Βενζόλιο > MtBE$$

Η προτίμηση προσρόφησης με τη δεδομένη σειρά μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη μείωση της διαλυτότητας, την αύξηση του μοριακού βάρους ή και την αύξηση της υδροφοβικότητας των χημικών ουσιών που ακολουθεί την ίδια σειρά. Η υδροφοβικότητα της κάθε ουσίας εκτιμήθηκε σύμφωνα με τις τιμές των συντελεστών κατανομής οκτανόλης-νερού. Γενικά, όσο πιο μικρή είναι η τιμή του $\log K_{ow}$ τόσο πιο υδρόφιλη χαρακτηρίζεται μια ουσία.

| | Αιθυλοβενζόλιο | ο-ξυλόλιο | Τολουόλιο | Βενζόλιο | MtBE |
|---|---|---|---|---|---|
| **Διαλυτότητα (g/L στους 25°C)** | 0,15 | 0,175 | 0,53 | 1,79 | 45 |
| **Μοριακό Βάρος (g/mol)** | 106,167 | 106,16 | 92,14 | 78,1121 | 88,15 |
| **Κατανομή οκτανόλης-νερού $\log K_{ow}$-20°C** | 3,15 | 2,77 | 2,69 | 2,13 | 1,059 |

**Πίνακας 36** Ιδιότητες ρύπων.

Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα των κινητικών μοντέλων, η προσρόφηση του MtBE και των BTEX στα προσροφητικά υλικά Δ-raw, Δ-250 Δ350, Δ450 και Δ-550, σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, φαίνεται να ακολουθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια τον μηχανισμό του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης. Οι γραμμικές παλινδρομήσεις (ευθείες ελαχίστων τετραγώνων) των παραμέτρων της γραμμικοποιημένης εξίσωσης (t και $t/q_t$) του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης, που υπολογίστηκαν με βάση τα πειραματικά δεδομένα για κάθε προσροφούμενη ουσία και προσροφητικό υλικό, δίνουν συντελεστές συσχέτισης $R^2$ με τιμές που κυμαίνονται από 87 – 99%. Αυτό επιβεβαιώνει ότι υπάρχει μια αρκετά καλή συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με το προτεινόμενο μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης σε αντίθεση με τα άλλα δύο μοντέλα. Τέλος, υπολογίστηκε ο συντελεστής $K_2$ της εξίσωσης του μοντέλου ψευδοδεύτερη τάξης για κάθε ρύπο και κάθε προσροφητικό υλικό. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

| | **Δraw** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ***PSEUDO FIRST ORDER MODEL*** | | | | | |
| | | **$R^2$** | **$K_1$** | **$\ln(q_e)$** | **$q_e$** |
| MTBE | y = -0,2434x + 3,2816 | 0,8712 | 0,2434 | 3,2816 | 26,61 |
| ***PSEUDO SECOND ORDER MODEL*** | | | | | |
| | | **$R^2$** | **$1/q_e$** | **$1/(q_e^2K_2)$** | **$K_2$** |
| BENZENE | y = 0,0241x + 0,0363 | 0,9549 | 0,0241 | 0,0363 | 0,0160 |
| TOLUENE | y = 0,0412x + 0,0152 | 0,9366 | 0,0412 | 0,0152 | 0,1117 |
| ETHYLBENZENE | y = 0,0197x - 0,005 | 0,9939 | 0,0197 | -0,0050 | -0,0776 |
| m-,p-XYLENE | y = 0,0085x + 0,0046 | 0,9929 | 0,0085 | 0,0046 | 0,0157 |
| o-XYLENE | y = 0,0214x - 0,0062 | 0,989 | 0,0214 | -0,0062 | -0,0739 |
| | | | | | |
| | **Δ250** | | | | |

| ***PSEUDO SECOND ORDER MODEL*** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | **$R^2$** | **$1/q_e$** | **$1/(q_e^2K_2)$** | **$K_2$** |
| MTBE | y = 0,0281x + 0,1277 | 0,9972 | 0,0281 | 0,127 | 0,0062 |
| BENZENE | y = 0,0333x - 0,0012 | 0,9986 | 0,0333 | -0,0012 | -0,9241 |
| TOLUENE | y = 0,0405x + 0,0181 | 0,97 | 0,0405 | 0,0181 | 0,0906 |
| ETHYLBENZENE | y = 0,0184x + 0,0054 | 0,9939 | 0,0184 | 0,0054 | 0,0627 |
| m-,p-XYLENE | y = 0,0086x + 0,0023 | 0,9956 | 0,0086 | 0,0023 | 0,0322 |
| o-XYLENE | y = 0,0185x + 0,0051 | 0,998 | 0,0185 | 0,0051 | 0,0671 |
| | | | | | |
| ***PSEUDO SECOND ORDER MODEL*** | | | | | |
| | | **$R^2$** | **$1/q_e$** | **$1/(q_e^2K_2)$** | **$K_2$** |
| | **Δ350** | | | | |
| MTBE | y = 0,032x + 0,0671 | 0,9966 | 0,032 | 0,0671 | 0,0153 |
| BENZENE | y = 0,0201x + 0,0601 | 0,9872 | 0,0201 | 0,0601 | 0,0067 |
| TOLUENE | y = 0,029x + 0,0546 | 0,9888 | 0,029 | 0,0546 | 0,0154 |
| ETHYLBENZENE | y = 0,0122x + 0,0395 | 0,98 | 0,0122 | 0,0395 | 0,0038 |
| m-,p-XYLENE | y = 0,006x + 0,0192 | 0,9805 | 0,006 | 0,0192 | 0,0019 |
| o-XYLENE | y = 0,0125x + 0,0401 | 0,979 | 0,0125 | 0,0401 | 0,0039 |
| | | | | | |
| ***PSEUDO SECOND ORDER MODEL*** | | | | | |
| | | **$R^2$** | **$1/q_e$** | **$1/(q_e^2K_2)$** | **$K_2$** |
| | **Δ450** | | | | |
| MTBE | y = 0,0204x + 0,1954 | 0,8739 | 0,0204 | 0,1954 | 0,0021 |
| BENZENE | y = 0,0146x + 0,0824 | 0,8833 | 0,0146 | 0,0824 | 0,0026 |
| TOLUENE | y = 0,0237x + 0,0547 | 0,9867 | 0,0237 | 0,0547 | 0,0103 |
| ETHYLBENZENE | y = 0,011x + 0,0389 | 0,9332 | 0,011 | 0,0389 | 0,0031 |
| m-,p-XYLENE | y = 0,0052x + 0,0188 | 0,933 | 0,0052 | 0,0188 | 0,0014 |
| o-XYLENE | y = 0,0114x + 0,042 | 0,9234 | 0,0114 | 0,042 | 0,0031 |
| | | | | | |
| ***PSEUDO SECOND ORDER MODEL*** | | | | | |
| | | **$R^2$** | **$1/q_e$** | **$1/(q_e^2K_2)$** | **$K_2$** |
| | **Δ550** | | | | |
| MTBE | y = 0,1223x - 2,2581 | 0,1456 | 0,1223 | -2,2581 | -0,0066 |
| BENZENE | y = 0,028x + 0,0468 | 0,9746 | 0,028 | 0,0468 | 0,0168 |
| TOLUENE | y = 0,0428x + 0,0444 | 0,9979 | 0,0428 | 0,0444 | 0,0413 |
| ETHYLBENZENE | y = 0,0179x + 0,0346 | 0,9701 | 0,0179 | 0,0346 | 0,0093 |
| m-,p-XYLENE | y = 0,0095x + 0,0175 | 0,9862 | 0,0095 | 0,0175 | 0,0052 |
| o-XYLENE | y = 0,0206x + 0,036 | 0,9866 | 0,0206 | 0,036 | 0,0118 |

**Πίνακας 37** Συντελεστής $K_2$ για το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης.

## 6.2 Αποτελέσματα των Πειραμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης

Τα πέντε δείγματα διατομικής γης (Δraw, Δ250, Δ350, Δ450, Δ550) εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα προσρόφησης των BTEX και MtBE από υδατικό διάλυμα συναρτήσει της δόσης διατομικής γης. Για κάθε ένα από τα πειράματα κρατήθηκαν σταθερά: ο χρόνος ανάδευσης, ο όγκος του διαλύματος, η θερμοκρασία (20°C) και η αρχική συγκέντρωση των ρύπων, ενώ μεταβάλλονταν η δόση προσροφητικού υλικού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακολούθως.

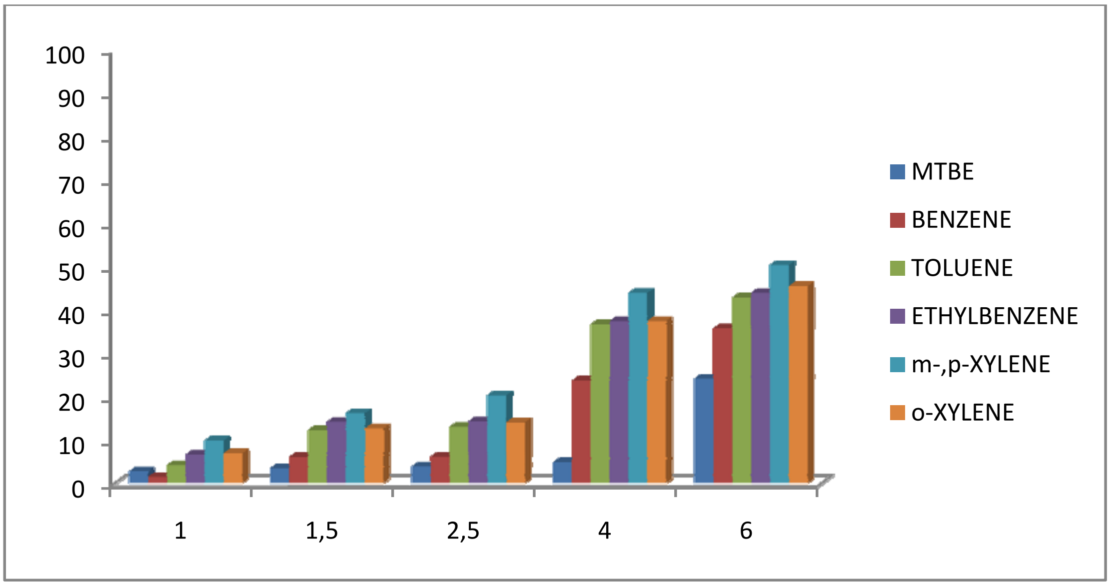
### 6.2.1 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για το δείγμα Δraw

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρής-φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

| Δόση Προσροφητικού Υλικού (gr) | MTBE | BENZENE | TOLUENE | ETHYLBENZENE | m-,p-XYLENE | o-XYLENE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Co | 4,52929 | 4,506 | 4,59708 | 4,42884 | 8,87823 | 4,53795 |
| 1 | 4,40761 | 4,44136 | 4,40735 | 4,13863 | 8,0076 | 4,22452 |
| 1,5 | 4,37189 | 4,23302 | 4,0337 | 3,80221 | 7,44305 | 3,96417 |
| 2,5 | 4,35581 | 4,22995 | 4,00011 | 3,79883 | 7,07901 | 3,90052 |
| 4 | 4,31195 | 3,43976 | 2,91025 | 2,77188 | 4,97722 | 2,83985 |
| 6 | 3,43636 | 2,89631 | 2,6282 | 2,48393 | 4,40554 | 2,47238 |

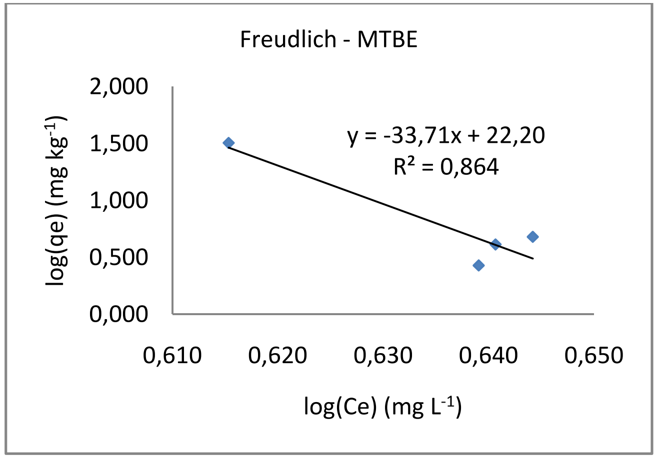
**Πίνακας 38** Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα Δraw.

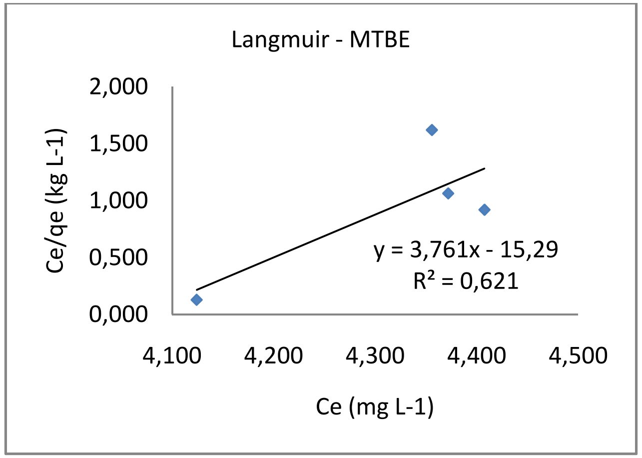
Στην συνέχεια, ακολουθεί ένα γράφημα που παρουσιάζει την ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση $\left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%\right)$ σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού.

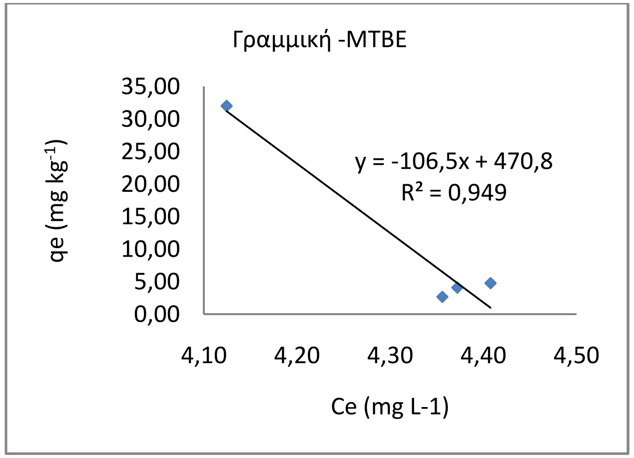


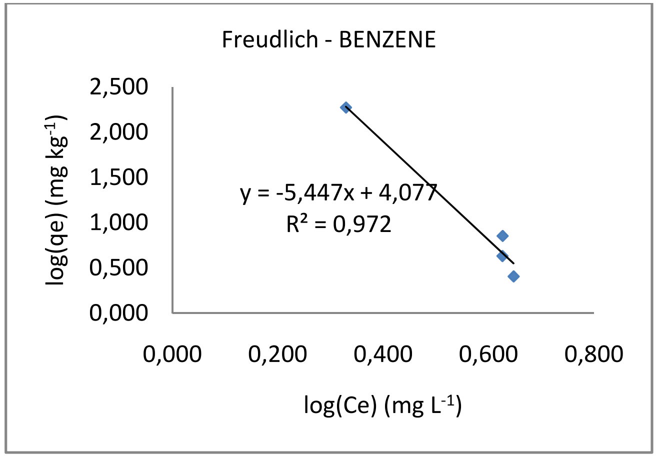

**Γράφημα 56** Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα Δraw.

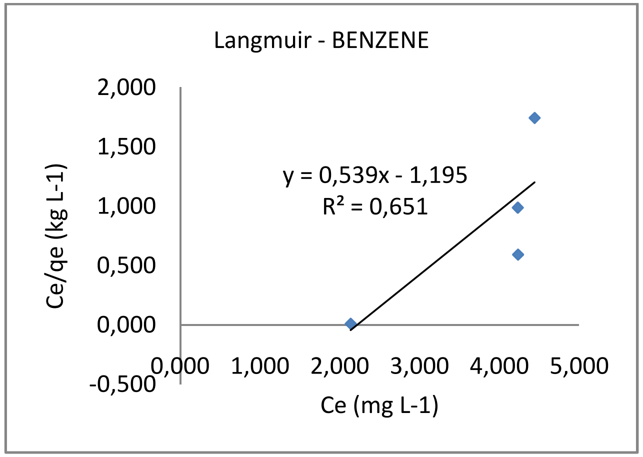
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το Δraw σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα μοντέλα ισόθερμων.

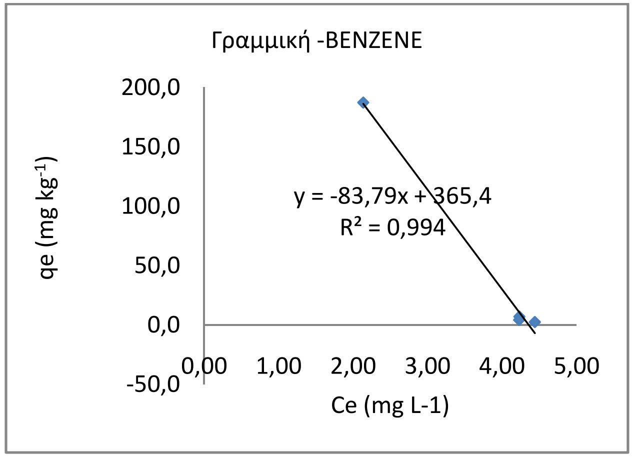

Freudlich - MTBE
y = -33,71x + 22,20
R² = 0,864
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)
2,000
1,500
1,000
0,500
0,000
0,610
0,620
0,630
0,640
0,650

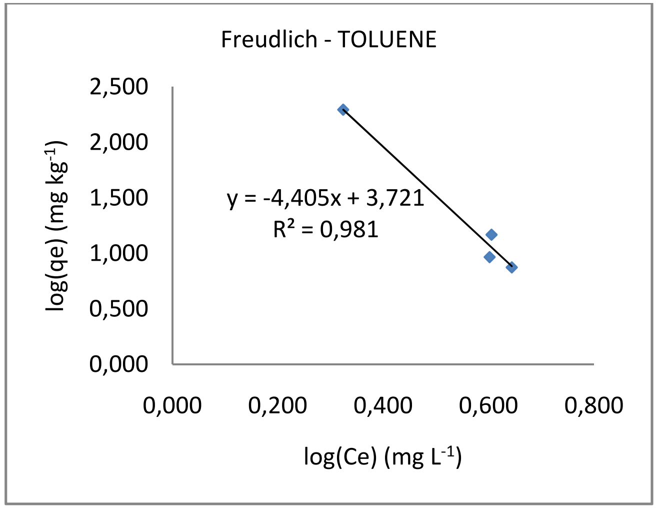

Langmuir - MTBE
y = 3,761x - 15,29
R² = 0,621
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)
2,000
1,500
1,000
0,500
0,000
4,100
4,200
4,300
4,400
4,500

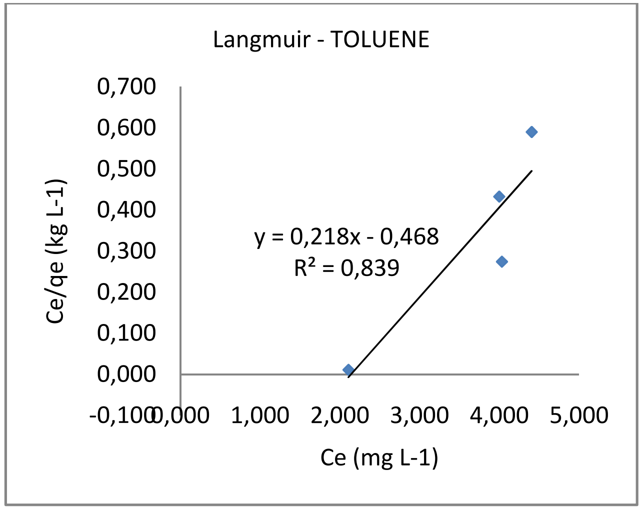

Γραμμική -MTBE
y = -106,5x + 470,8
R² = 0,949
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)
35,00
30,00
25,00
20,00
15,00
10,00
5,00
0,00
4,10
4,20
4,30
4,40
4,50

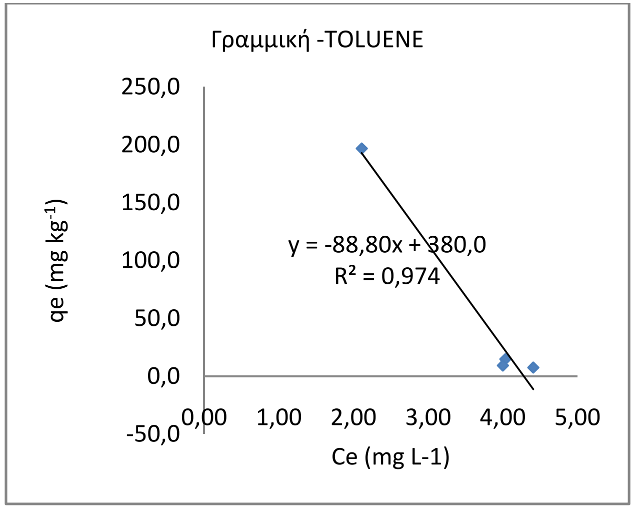

Freudlich - BENZENE
y = -5,447x + 4,077
R² = 0,972
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)
2,500
2,000
1,500
1,000
0,500
0,000
0,000
0,200
0,400
0,600
0,800

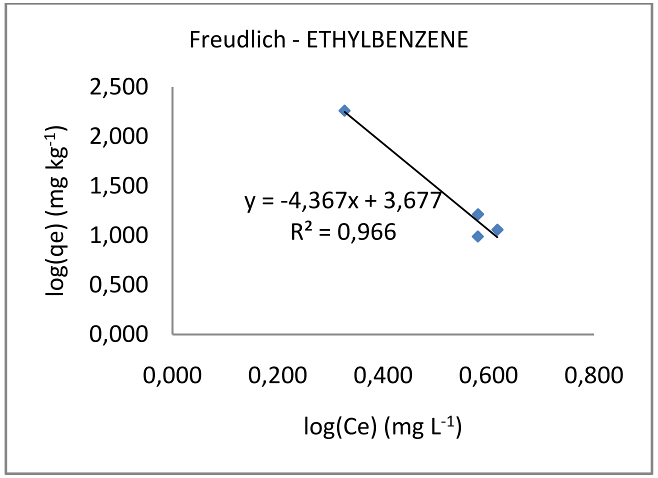

Langmuir - BENZENE
y = 0,539x - 1,195
R² = 0,651
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)
2,000
1,500
1,000
0,500
0,000
-0,500
0,000
1,000
2,000
3,000
4,000
5,000

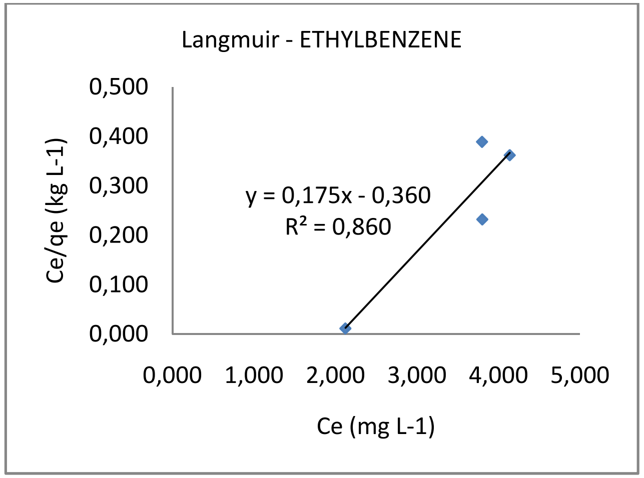

Γραμμική -BENZENE
y = -83,79x + 365,4
R² = 0,994
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)
200,0
150,0
100,0
50,0
0,0
-50,0
0,00
1,00
2,00
3,00
4,00
5,00

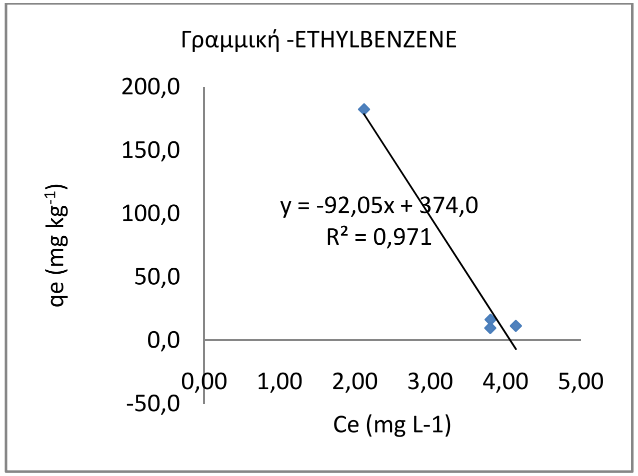

Freudlich - TOLUENE
y = -4,405x + 3,721
R² = 0,981
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)

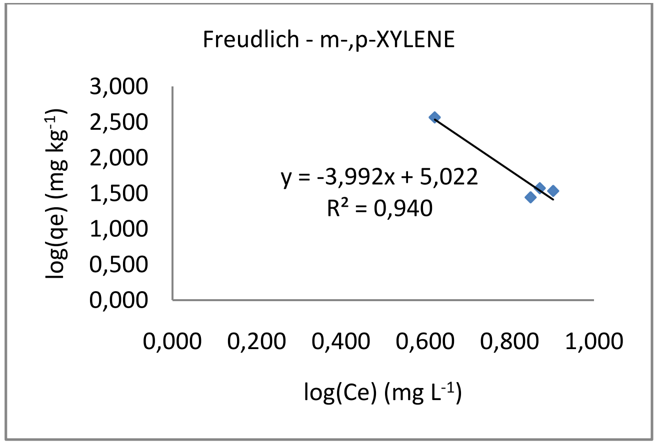

Langmuir - TOLUENE
y = 0,218x - 0,468
R² = 0,839
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)

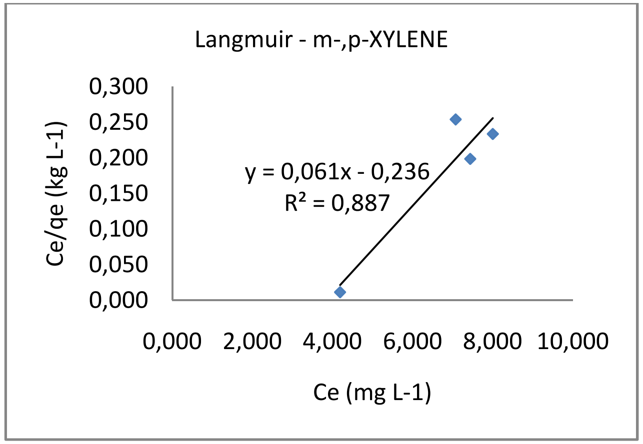

Γραμμική -TOLUENE
y = -88,80x + 380,0
R² = 0,974
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

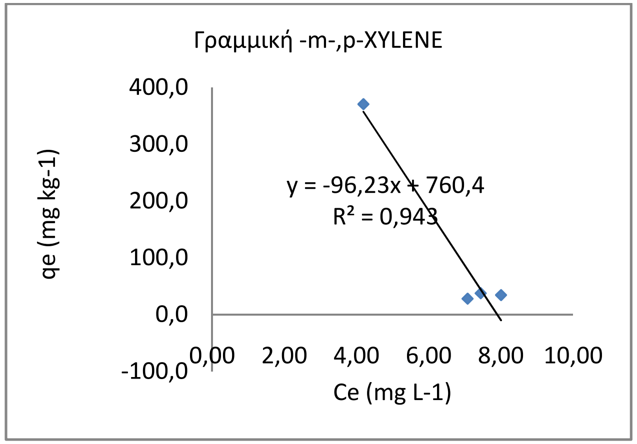

Freudlich - ETHYLBENZENE
y = -4,367x + 3,677
R² = 0,966
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)

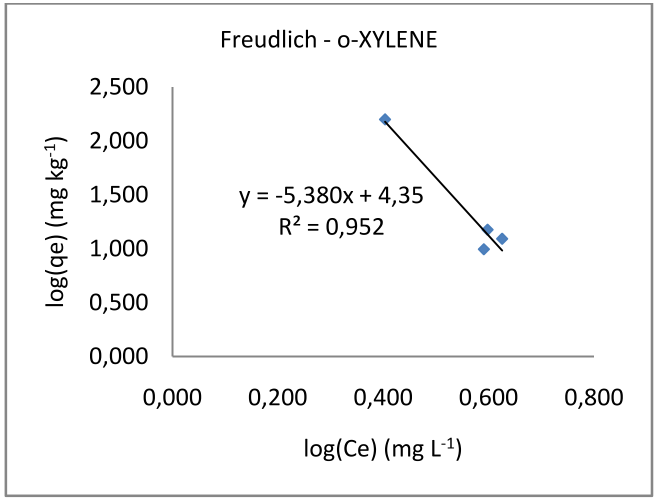

Langmuir - ETHYLBENZENE
y = 0,175x - 0,360
R² = 0,860
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)

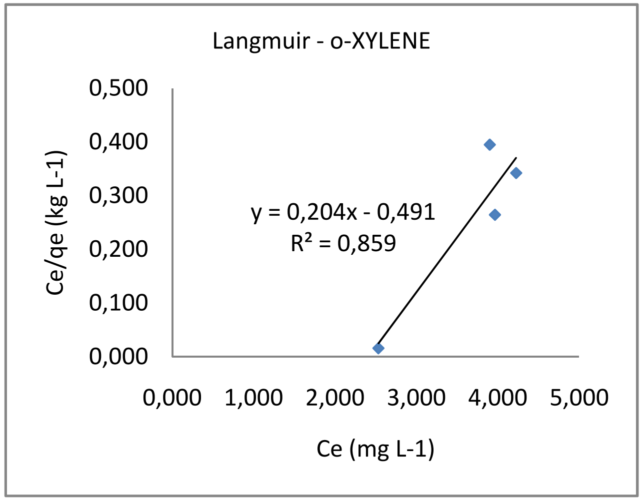

Γραμμική -ETHYLBENZENE
y = -92,05x + 374,0
R² = 0,971
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

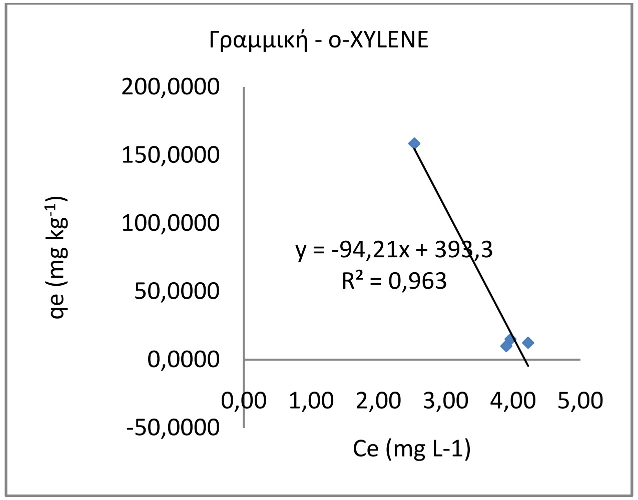

Freudlich - m-,p-XYLENE
y = -3,992x + 5,022
R² = 0,940
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)


Langmuir - m-,p-XYLENE
y = 0,061x - 0,236
R² = 0,887
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)


Γραμμική -m-,p-XYLENE
y = -96,23x + 760,4
R² = 0,943
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)


Freudlich - o-XYLENE
y = -5,380x + 4,35
R² = 0,952
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)


Langmuir - o-XYLENE
y = 0,204x - 0,491
R² = 0,859
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)


Γραμμική - o-XYLENE
y = -94,21x + 393,3
R² = 0,963
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

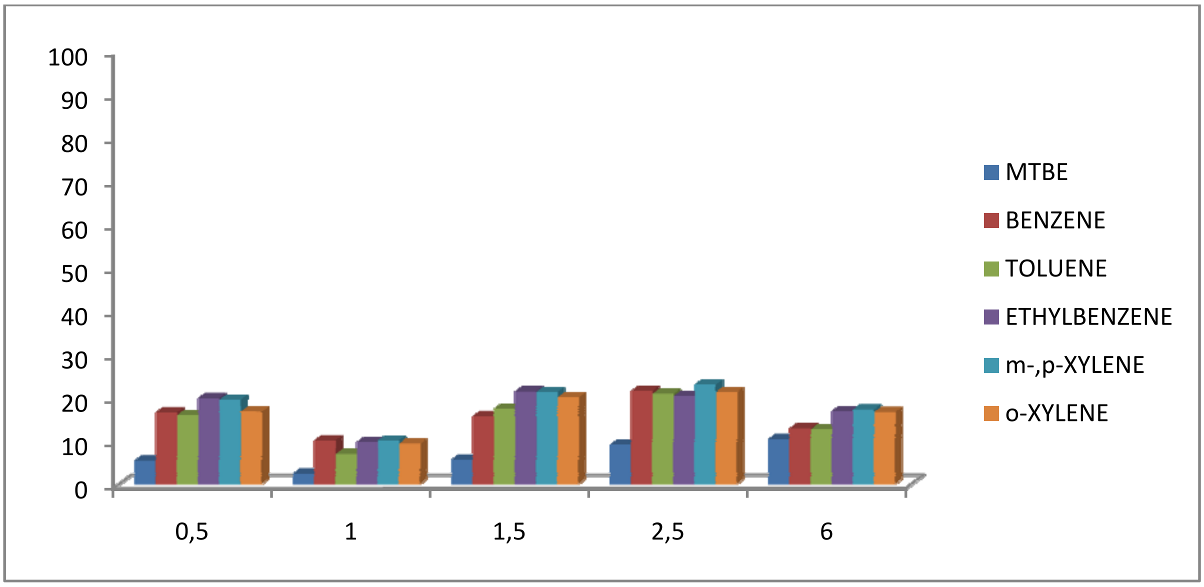
### 6.2.2 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για το δείγμα Δ250

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρής-φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

| Δόση Προσροφητικού Υλικού (gr) | MTBE | BENZENE | TOLUENE | ETHYLBENZENE | m-,p-XYLENE | o-XYLENE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co** | 4,4169 | 3,82262 | 3,83482 | 3,55838 | 6,76131 | 3,80079 |
| **0,5** | 4,17647 | 3,1893 | 3,22423 | 2,85184 | 5,44549 | 3,16401 |
| **1** | 4,30884 | 3,43735 | 3,56881 | 3,21441 | 6,08241 | 3,44584 |
| **1,5** | 4,16722 | 3,22299 | 3,16801 | 2,79684 | 5,32455 | 3,03773 |
| **2,5** | 4,01579 | 3,00097 | 3,03493 | 2,8342 | 5,20881 | 2,99464 |
| **6** | 3,95771 | 3,33131 | 3,35003 | 2,95896 | 5,59599 | 3,1678 |

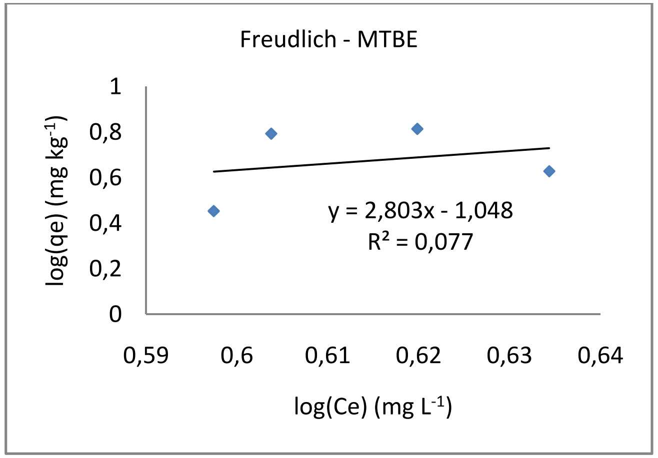
**Πίνακας 39** Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα Δ250.

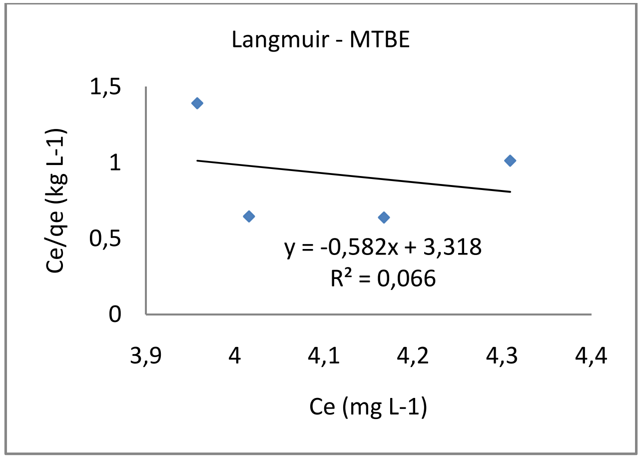
Στην συνέχεια, ακολουθεί ένα γράφημα που παρουσιάζει την ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση $\left(\frac{C_0-C_t}{C_0}\cdot 100\%\right)$ σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού.

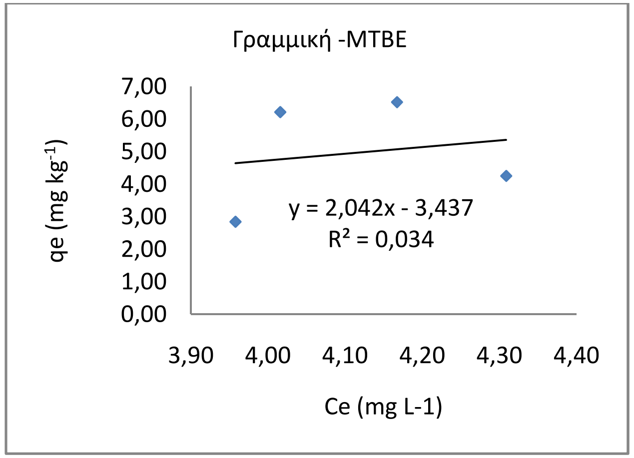


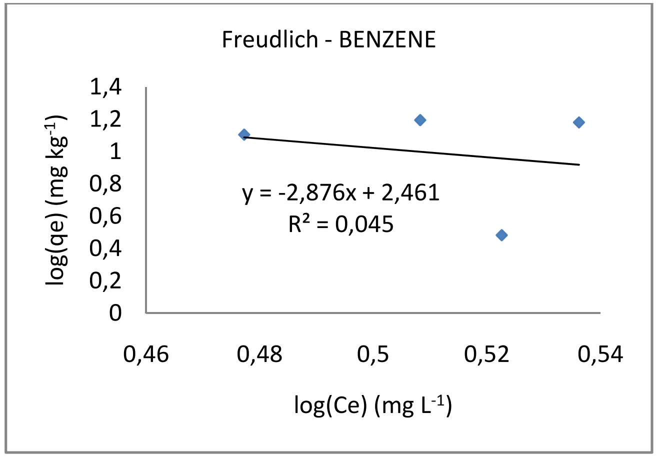

**Γράφημα 57** Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα Δ250.

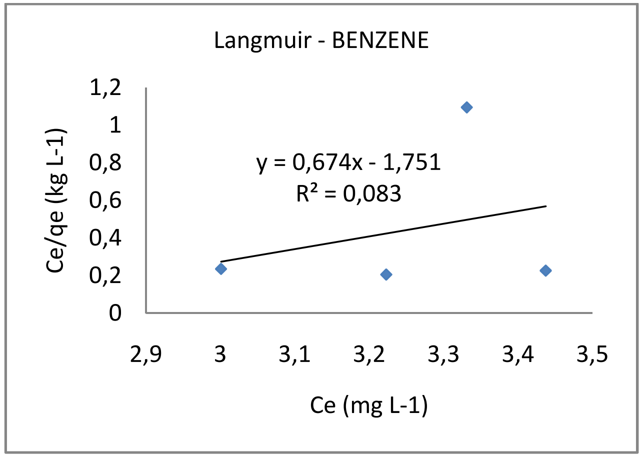
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το Δ250 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα μοντέλα ισόθερμων.

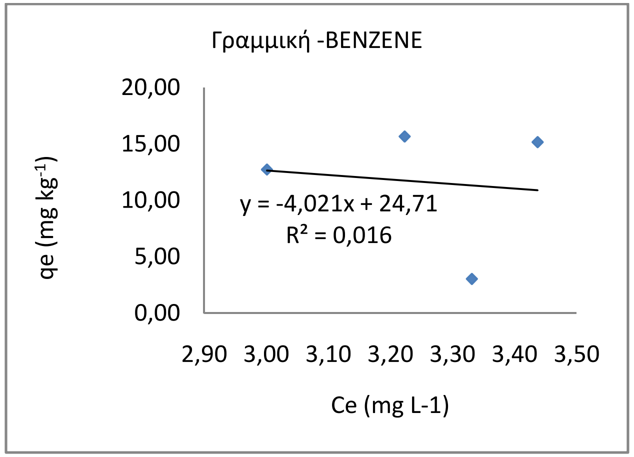

Freudlich - MTBE
y = 2,803x - 1,048
R² = 0,077
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
0,59
0,6
0,61
0,62
0,63
0,64

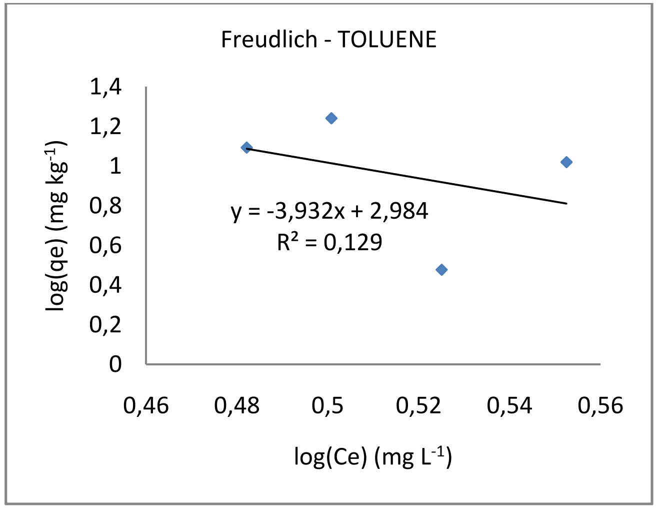

Langmuir - MTBE
y = -0,582x + 3,318
R² = 0,066
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)
0
0,5
1
1,5
3,9
4
4,1
4,2
4,3
4,4

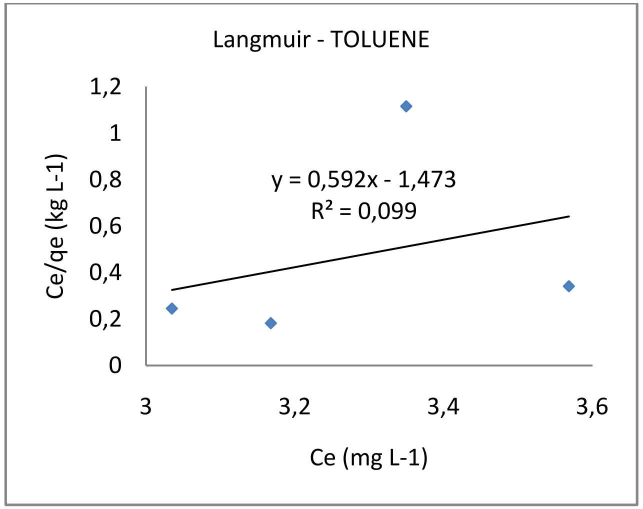

Γραμμική -MTBE
y = 2,042x - 3,437
R² = 0,034
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)
0,00
1,00
2,00
3,00
4,00
5,00
6,00
7,00
3,90
4,00
4,10
4,20
4,30
4,40

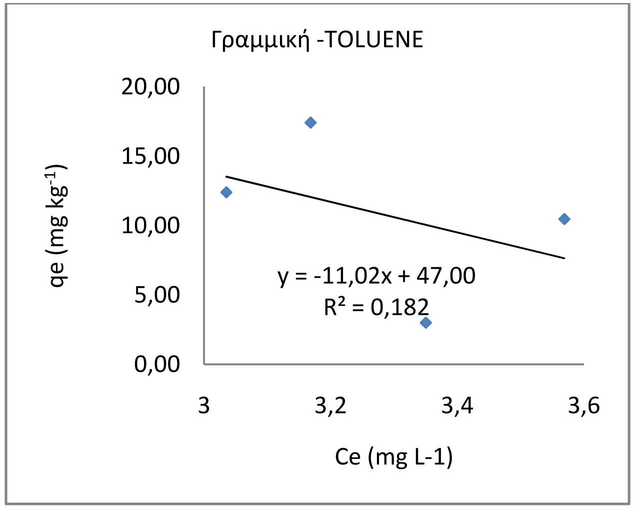

Freudlich - BENZENE
y = -2,876x + 2,461
R² = 0,045
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
0,46
0,48
0,5
0,52
0,54

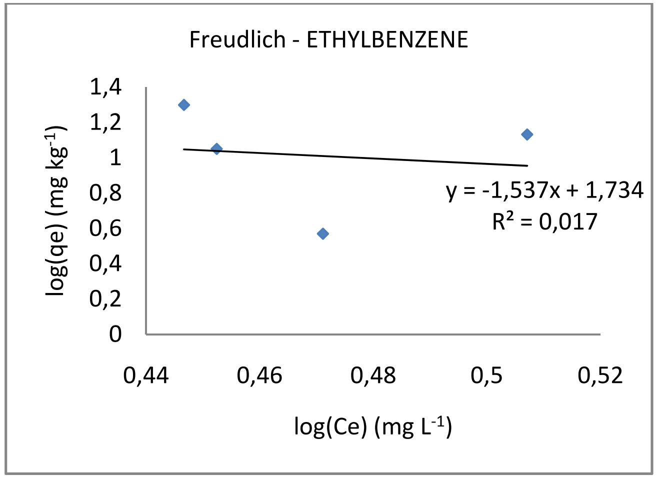

Langmuir - BENZENE
y = 0,674x - 1,751
R² = 0,083
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
2,9
3
3,1
3,2
3,3
3,4
3,5

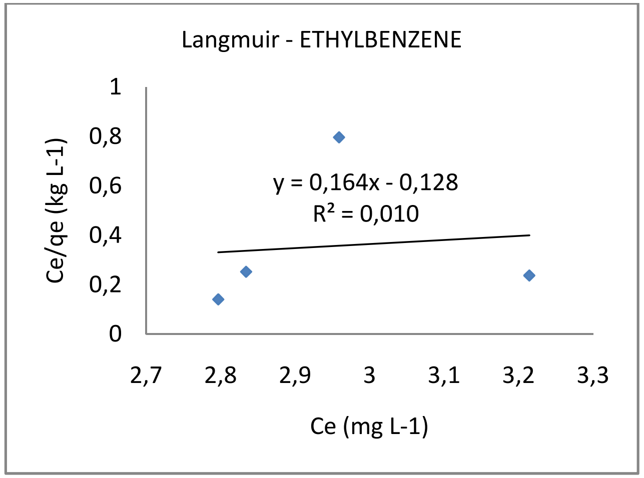

Γραμμική -BENZENE
y = -4,021x + 24,71
R² = 0,016
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)
0,00
5,00
10,00
15,00
20,00
2,90
3,00
3,10
3,20
3,30
3,40
3,50

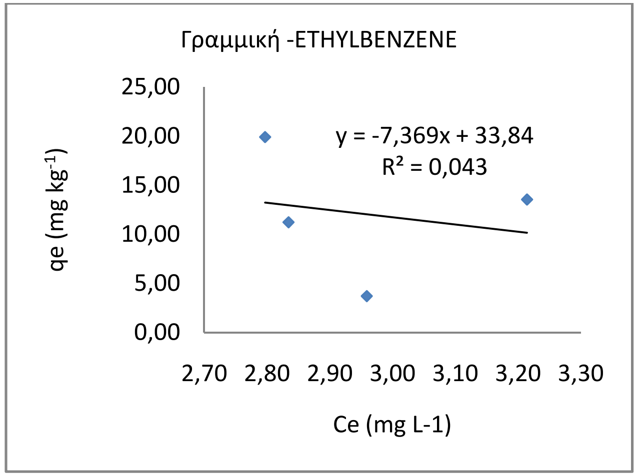

Freudlich - TOLUENE
y = -3,932x + 2,984
R² = 0,129
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)

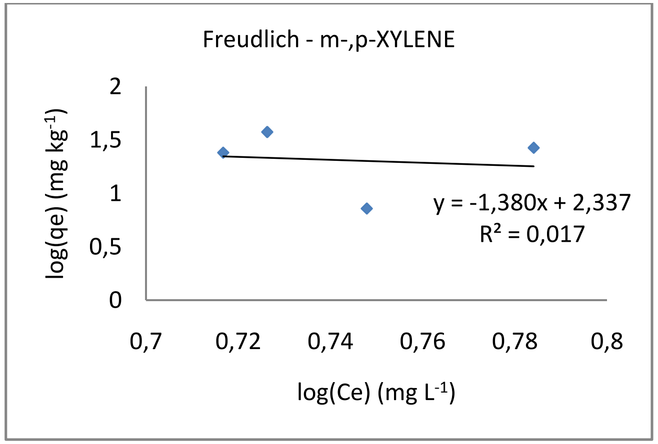

Langmuir - TOLUENE
y = 0,592x - 1,473
R² = 0,099
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)

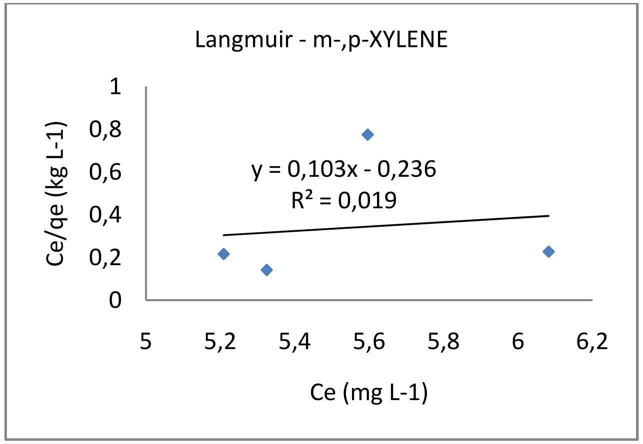

Γραμμική -TOLUENE
y = -11,02x + 47,00
R² = 0,182
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

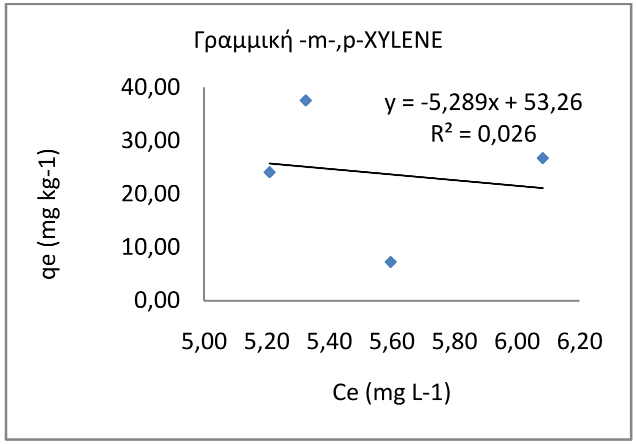

Freudlich - ETHYLBENZENE
y = -1,537x + 1,734
R² = 0,017
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)

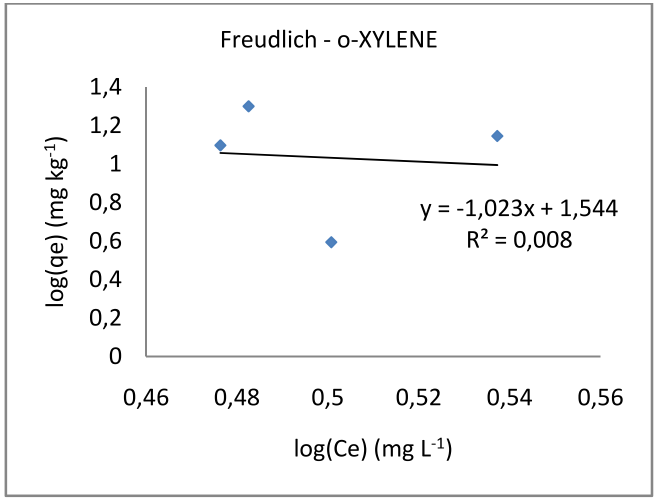

Langmuir - ETHYLBENZENE
y = 0,164x - 0,128
R² = 0,010
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)

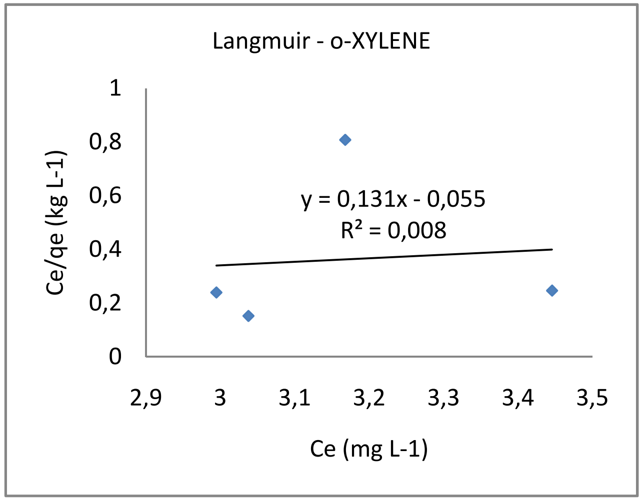

Γραμμική -ETHYLBENZENE
y = -7,369x + 33,84
R² = 0,043
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

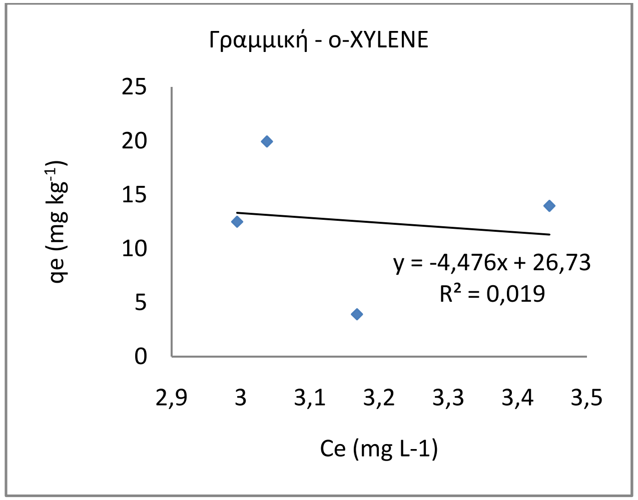

Freudlich - m-,p-XYLENE
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)
y = -1,380x + 2,337
R² = 0,017


Langmuir - m-,p-XYLENE
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)
y = 0,103x - 0,236
R² = 0,019


Γραμμική -m-,p-XYLENE
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)
y = -5,289x + 53,26
R² = 0,026


Freudlich - o-XYLENE
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)
y = -1,023x + 1,544
R² = 0,008


Langmuir - o-XYLENE
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)
y = 0,131x - 0,055
R² = 0,008


Γραμμική - o-XYLENE
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)
y = -4,476x + 26,73
R² = 0,019

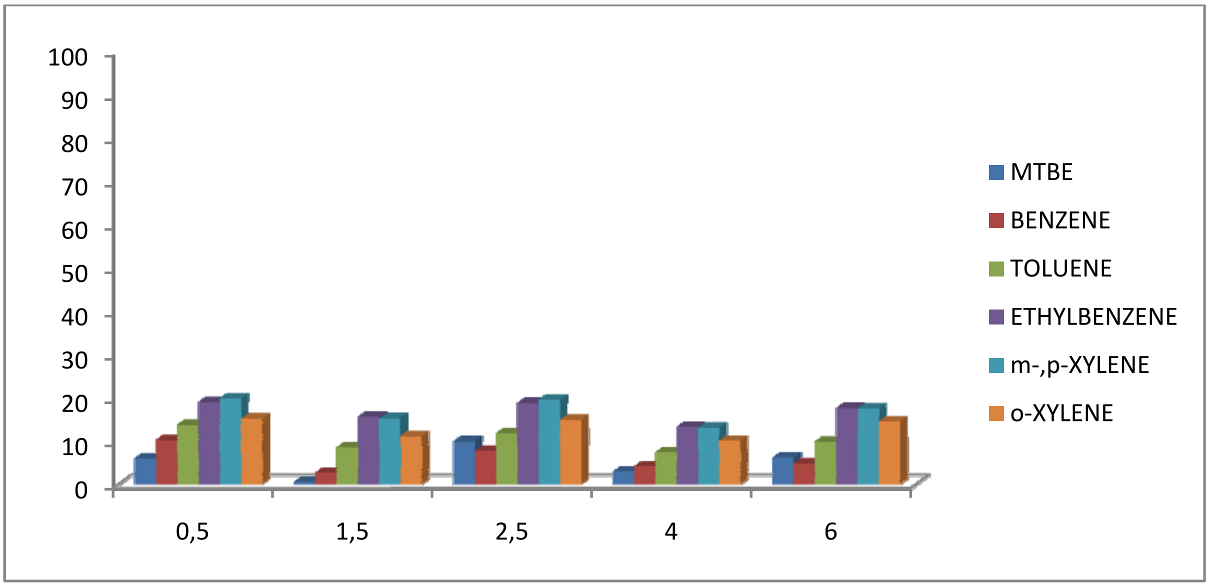
### 6.2.3 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για το δείγμα Δ350

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρής-φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

| Δόση Προσροφητικού Υλικού (gr) | MTBE | BENZENE | TOLUENE | ETHYLBENZENE | m-,p-XYLENE | o-XYLENE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co** | 4,4169 | 3,82262 | 3,83482 | 3,55838 | 6,76131 | 3,80079 |
| **0,5** | 4,15497 | 3,4351 | 3,31026 | 2,88373 | 5,42043 | 3,22457 |
| **1,5** | 4,39523 | 3,72331 | 3,51115 | 3,00553 | 5,73453 | 3,38181 |
| **2,5** | 3,98092 | 3,52848 | 3,38619 | 2,89151 | 5,44168 | 3,23584 |
| **4** | 4,29045 | 3,66608 | 3,55306 | 3,0879 | 5,87689 | 3,42173 |
| **6** | 4,14834 | 3,63985 | 3,45857 | 2,93324 | 5,57761 | 3,24931 |

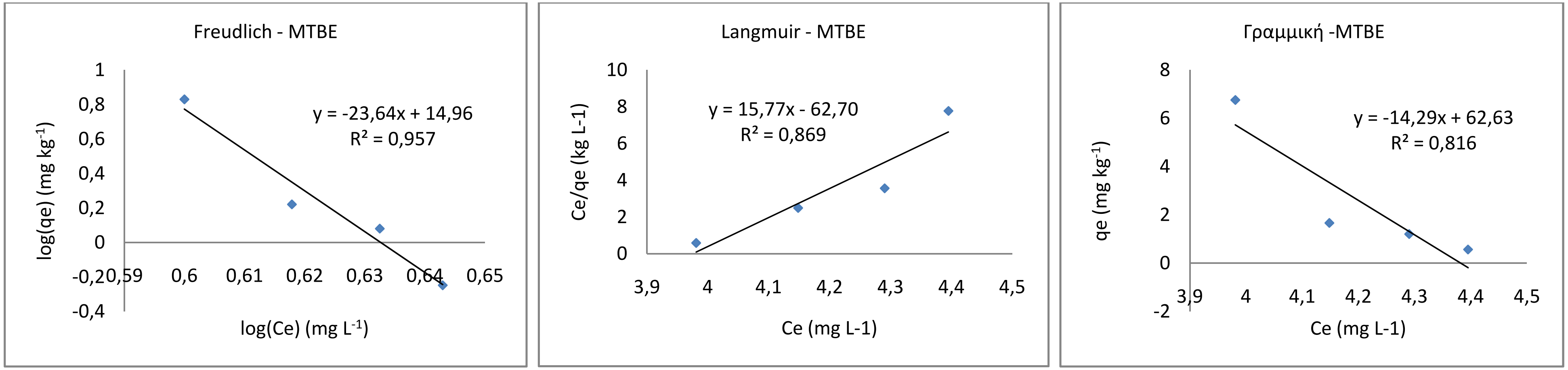
**Πίνακας 40** Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα Δ350.

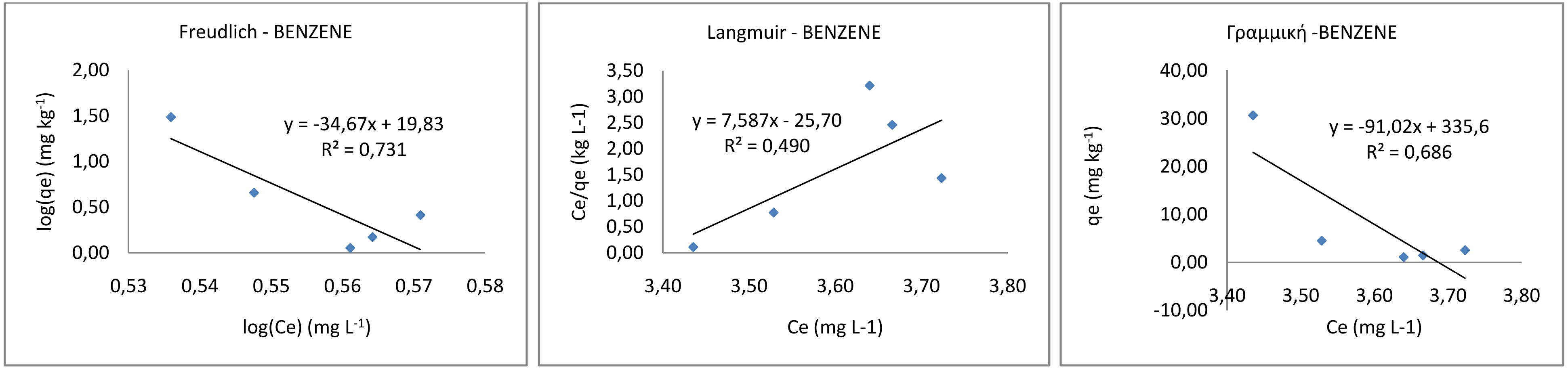
Στην συνέχεια, ακολουθεί ένα γράφημα που παρουσιάζει την ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση $\left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%\right)$ σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού.

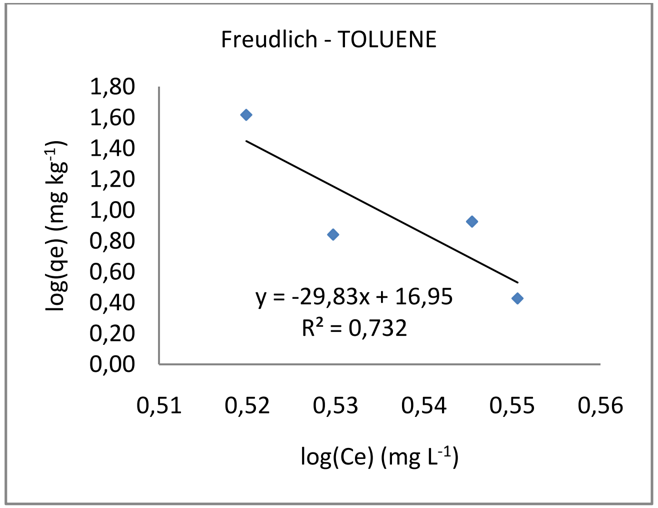


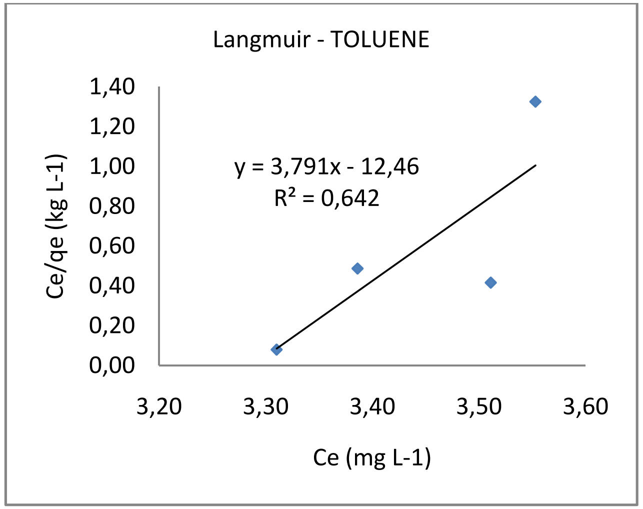

**Γράφημα 58** Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα Δ350.

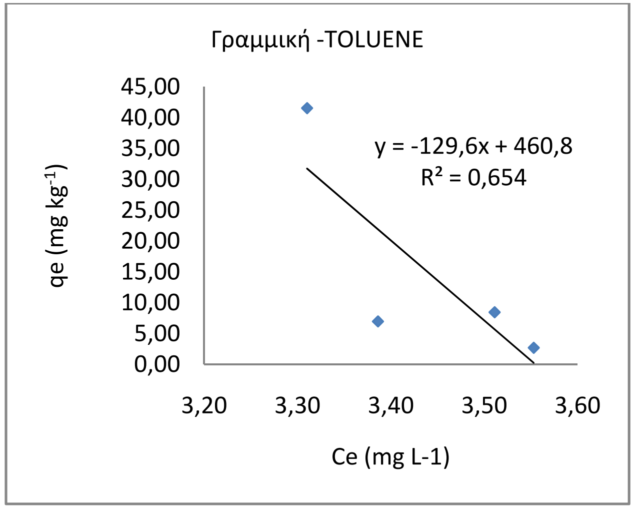
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το Δ350 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα μοντέλα ισόθερμων.

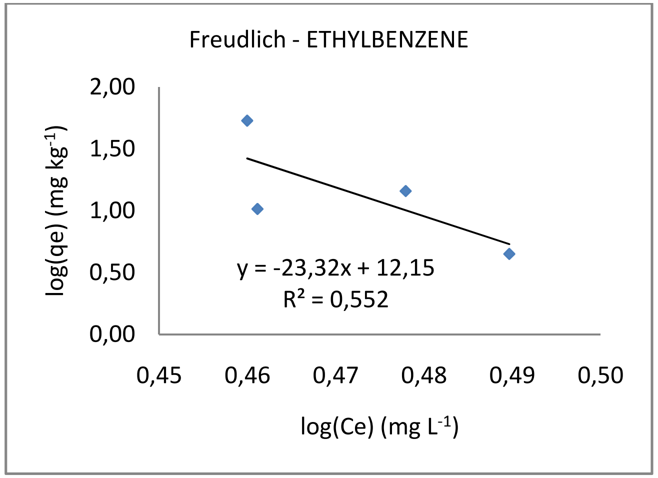

Freudlich - MTBE
y = -23,64x + 14,96
R² = 0,957
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)
Langmuir - MTBE
y = 15,77x - 62,70
R² = 0,869
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)
Γραμμική -MTBE
y = -14,29x + 62,63
R² = 0,816
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

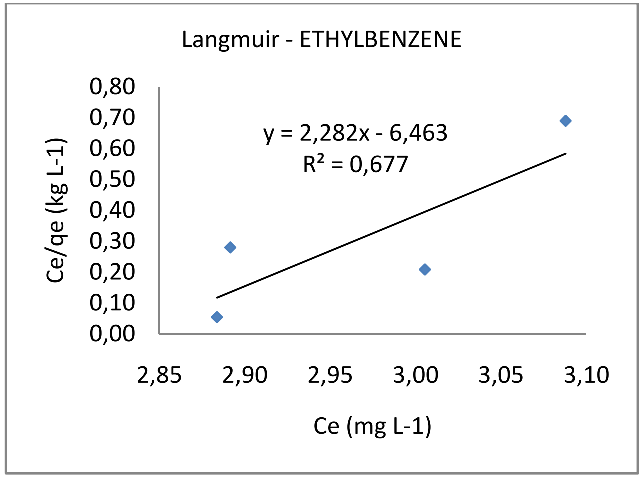

Freudlich - BENZENE
y = -34,67x + 19,83
R² = 0,731
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)
Langmuir - BENZENE
y = 7,587x - 25,70
R² = 0,490
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)
Γραμμική -BENZENE
y = -91,02x + 335,6
R² = 0,686
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

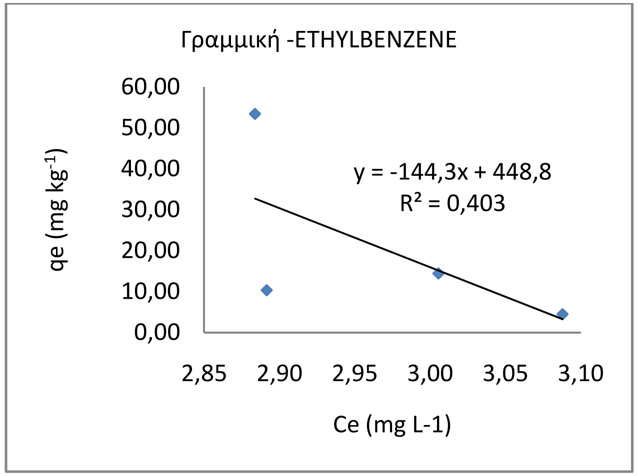

Freudlich - TOLUENE
y = -29,83x + 16,95
R² = 0,732
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)

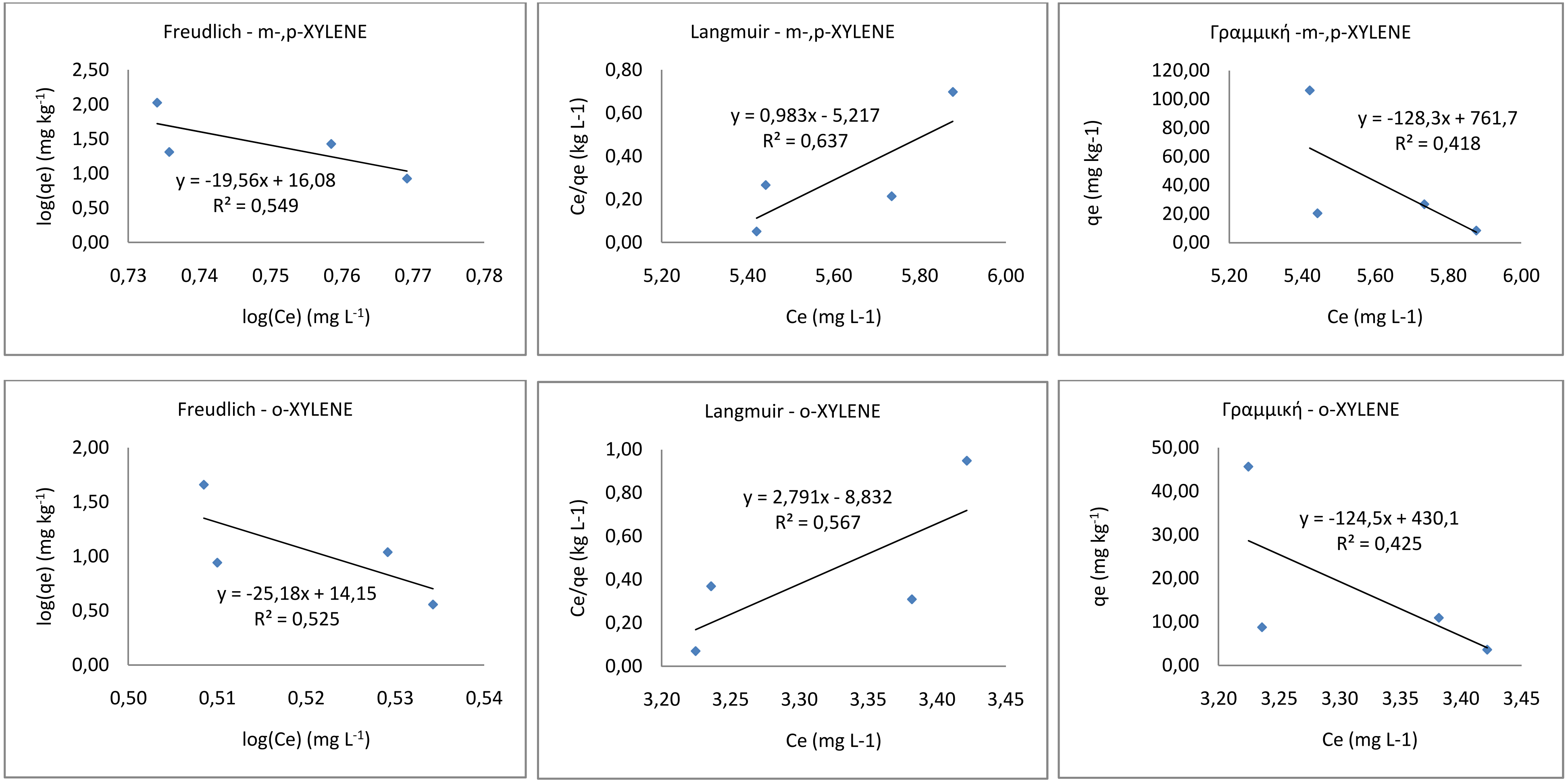

Langmuir - TOLUENE
y = 3,791x - 12,46
R² = 0,642
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)


Γραμμική -TOLUENE
y = -129,6x + 460,8
R² = 0,654
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)


Freudlich - ETHYLBENZENE
y = -23,32x + 12,15
R² = 0,552
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)


Langmuir - ETHYLBENZENE
y = 2,282x - 6,463
R² = 0,677
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)


Γραμμική -ETHYLBENZENE
y = -144,3x + 448,8
R² = 0,403
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)


Freudlich - m-,p-XYLENE
y = -19,56x + 16,08
R² = 0,549
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)
Langmuir - m-,p-XYLENE
y = 0,983x - 5,217
R² = 0,637
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)
Γραμμική -m-,p-XYLENE
y = -128,3x + 761,7
R² = 0,418
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)
Freudlich - o-XYLENE
y = -25,18x + 14,15
R² = 0,525
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)
Langmuir - o-XYLENE
y = 2,791x - 8,832
R² = 0,567
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)
Γραμμική - o-XYLENE
y = -124,5x + 430,1
R² = 0,425
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

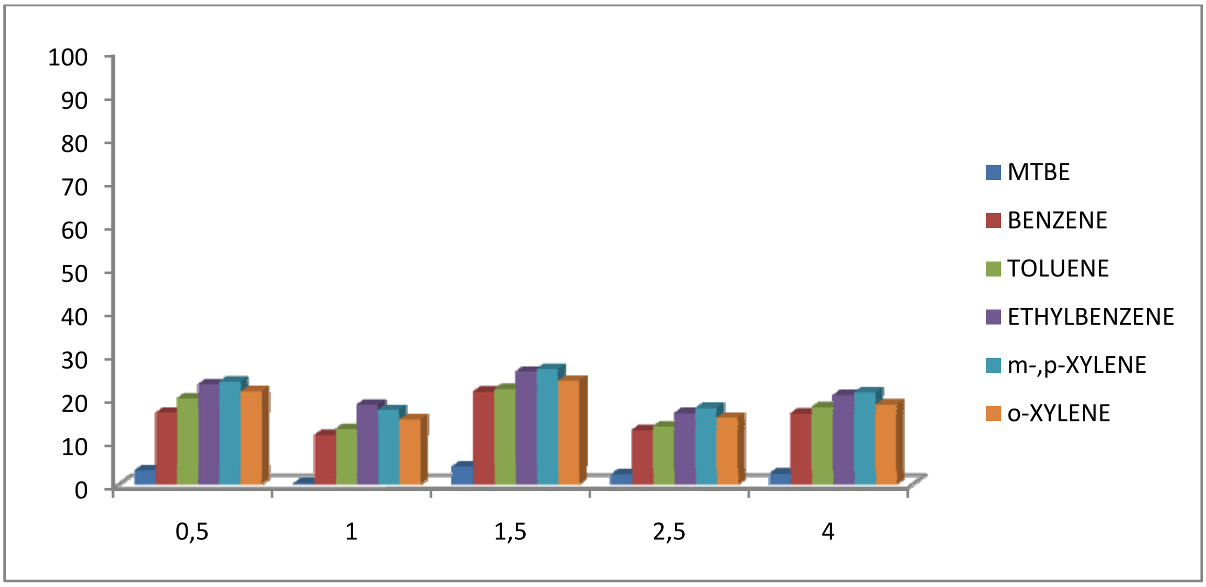
### 6.2.4 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για το δείγμα Δ450

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρής-φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

| Δόση Προσροφητικού Υλικού (gr) | MTBE | BENZENE | TOLUENE | ETHYLBENZENE | m-,p-XYLENE | o-XYLENE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co** | 3,41541 | 4,18095 | 4,48749 | 4,31094 | 8,54083 | 4,35077 |
| **0,5** | 3,30787 | 3,49159 | 3,59814 | 3,31639 | 6,51484 | 3,41898 |
| **1** | 3,41081 | 3,7064 | 3,91513 | 3,51938 | 7,07805 | 3,70168 |
| **1,5** | 3,27761 | 3,28769 | 3,50087 | 3,19159 | 6,26835 | 3,31361 |
| **2,5** | 3,34001 | 3,65851 | 3,88941 | 3,60485 | 7,04123 | 3,68602 |
| **4** | 3,33167 | 3,49866 | 3,68871 | 3,42586 | 6,73462 | 3,54989 |

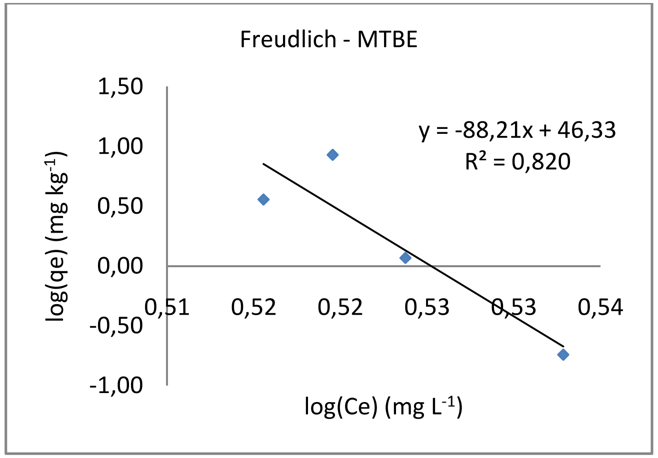
**Πίνακας 41** Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα Δ450.

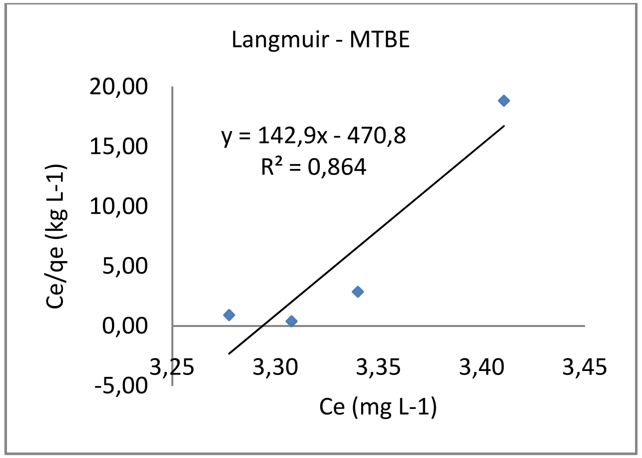
Στην συνέχεια, ακολουθεί ένα γράφημα που παρουσιάζει την ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση $\left(\frac{C_0-C_t}{C_0}\cdot 100\%\right)$ σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού.

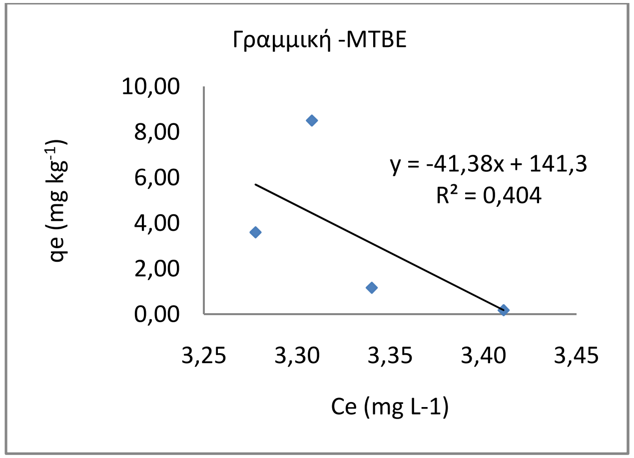


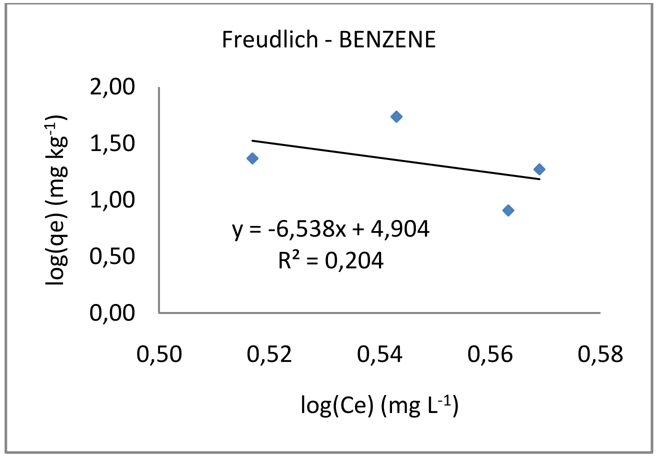

**Γράφημα 59 Π**οσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα Δ450.

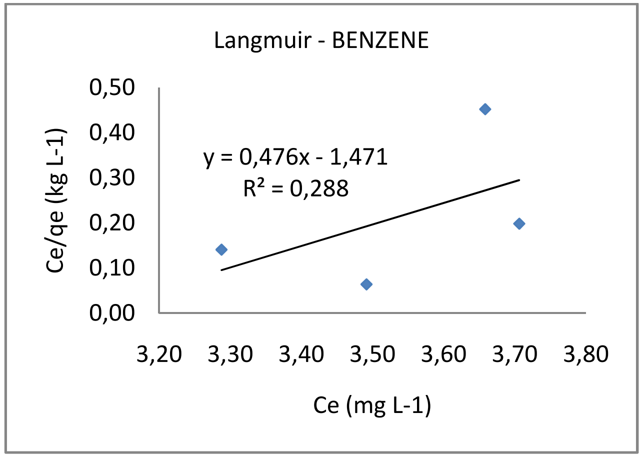
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το Δ450 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα μοντέλα ισόθερμων.

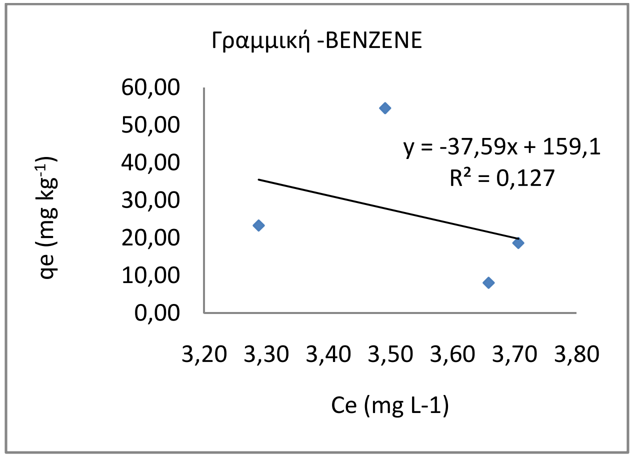

Freudlich - MTBE
y = -88,21x + 46,33
R² = 0,820
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)

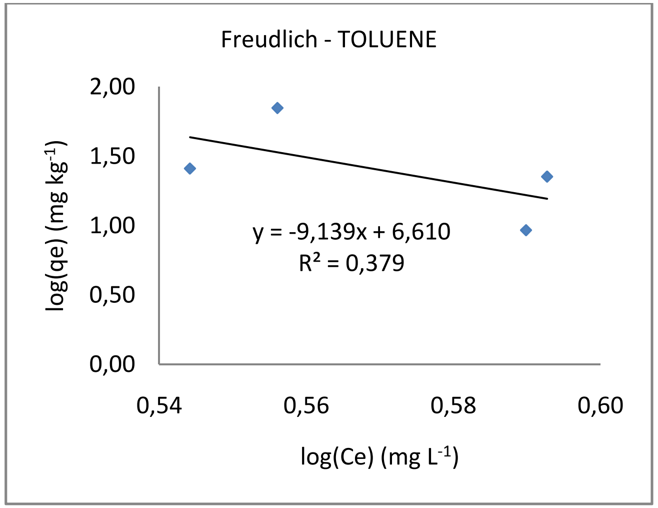

Langmuir - MTBE
y = 142,9x - 470,8
R² = 0,864
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)

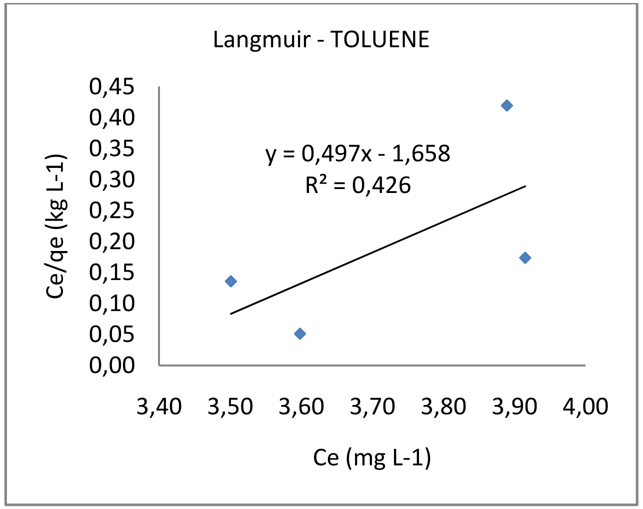

Γραμμική -MTBE
y = -41,38x + 141,3
R² = 0,404
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

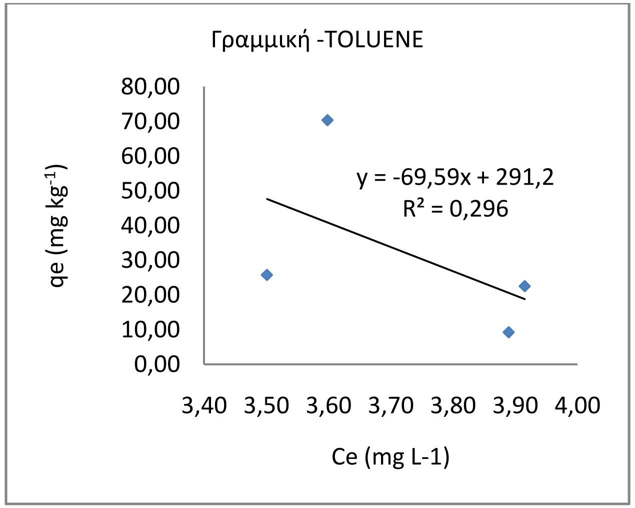

Freudlich - BENZENE
y = -6,538x + 4,904
R² = 0,204
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)

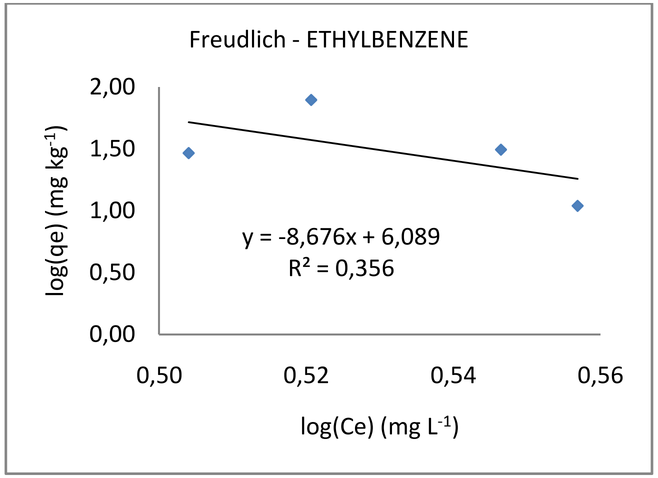

Langmuir - BENZENE
y = 0,476x - 1,471
R² = 0,288
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)

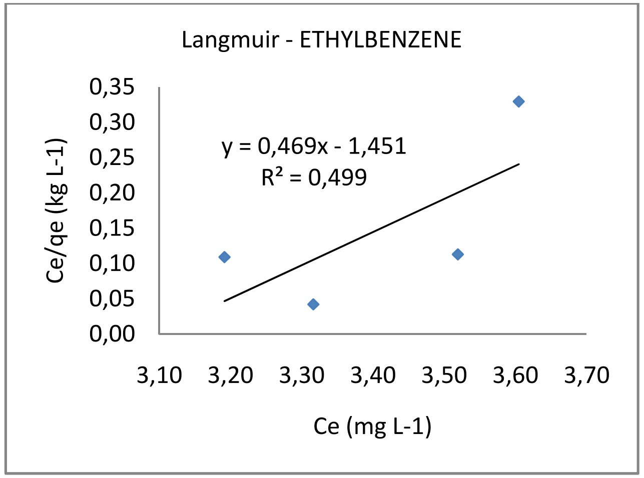

Γραμμική -BENZENE
y = -37,59x + 159,1
R² = 0,127
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

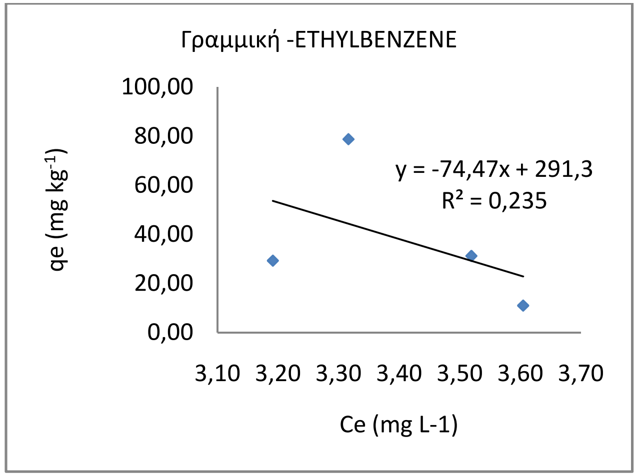

Freudlich - TOLUENE
y = -9,139x + 6,610
R² = 0,379
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)

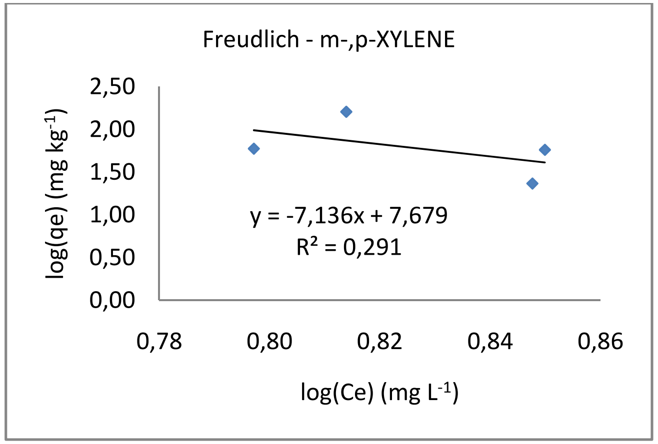

Langmuir - TOLUENE
y = 0,497x - 1,658
R² = 0,426
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)

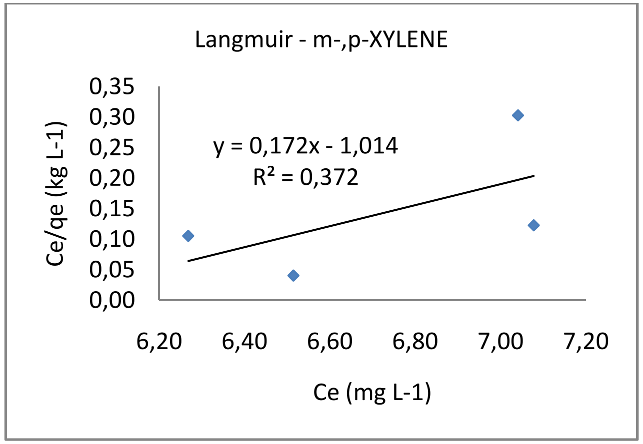

Γραμμική -TOLUENE
y = -69,59x + 291,2
R² = 0,296
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

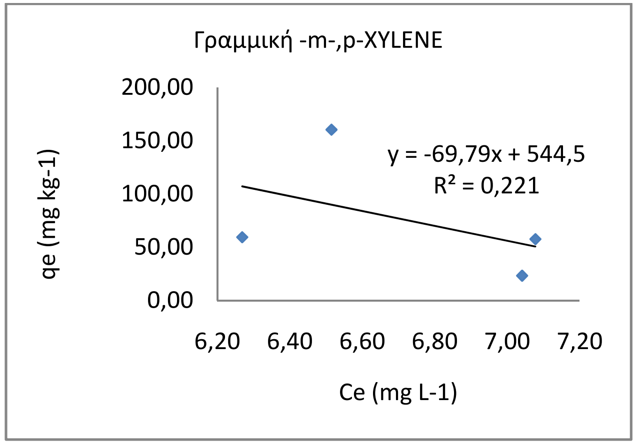

Freudlich - ETHYLBENZENE
y = -8,676x + 6,089
R² = 0,356
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)

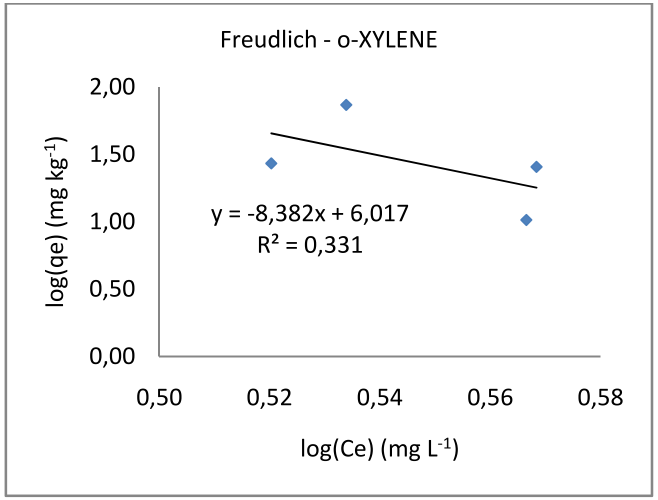

Langmuir - ETHYLBENZENE
y = 0,469x - 1,451
R² = 0,499
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)

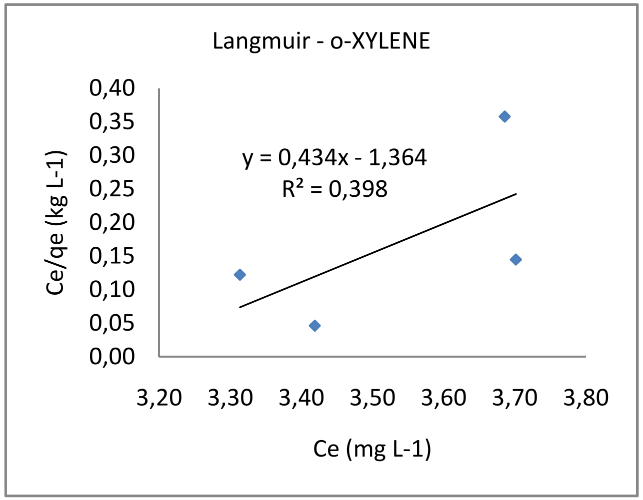

Γραμμική -ETHYLBENZENE
y = -74,47x + 291,3
R² = 0,235
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

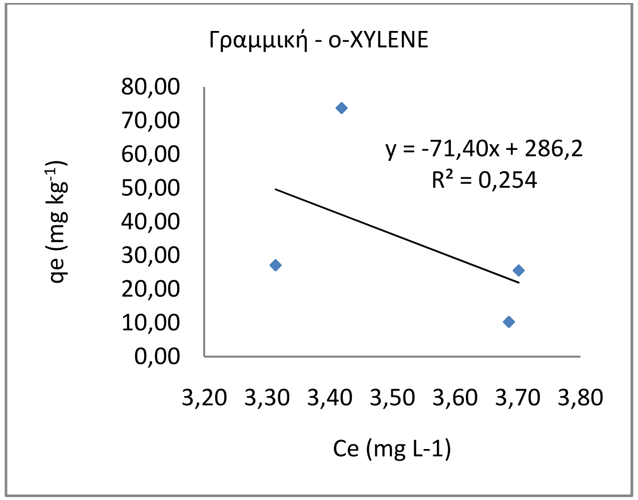

Freudlich - m-,p-XYLENE
y = -7,136x + 7,679
R² = 0,291
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)


Langmuir - m-,p-XYLENE
y = 0,172x - 1,014
R² = 0,372
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)


Γραμμική -m-,p-XYLENE
y = -69,79x + 544,5
R² = 0,221
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)


Freudlich - o-XYLENE
y = -8,382x + 6,017
R² = 0,331
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)


Langmuir - o-XYLENE
y = 0,434x - 1,364
R² = 0,398
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)


Γραμμική - o-XYLENE
y = -71,40x + 286,2
R² = 0,254
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

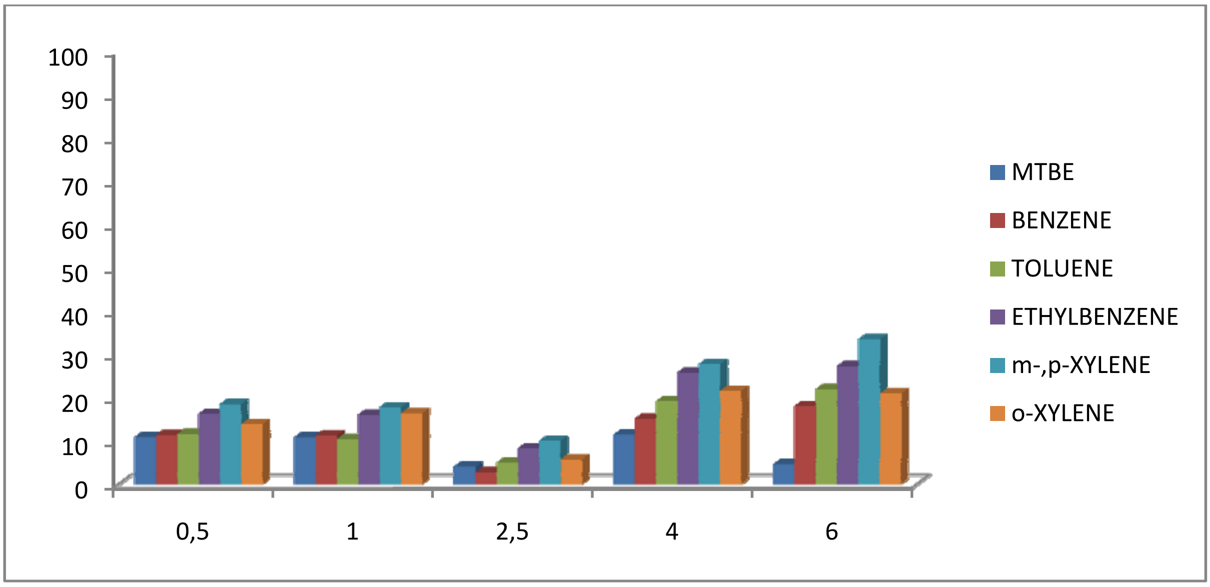
### 6.2.5 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για το δείγμα Δ550

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρής-φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

| Δόση Προσροφητικού Υλικού (gr) | MTBE | BENZENE | TOLUENE | ETHYLBENZENE | m-,p-XYLENE | o-XYLENE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co** | 4,15659 | 3,94431 | 4,20269 | 4,18225 | 8,39121 | 4,13903 |
| **0,5** | 3,7066 | 3,49761 | 3,71519 | 3,50385 | 6,84371 | 3,56605 |
| **1** | 3,7081 | 3,50102 | 3,76504 | 3,51210 | 6,90423 | 3,46201 |
| **2,5** | 3,98951 | 3,83644 | 3,99684 | 3,83745 | 7,55478 | 3,90399 |
| **4** | 3,68227 | 3,34792 | 3,39805 | 3,10446 | 6,06661 | 3,24979 |
| **6** | 3,96675 | 3,23358 | 3,28043 | 3,04183 | 5,58123 | 3,26948 |

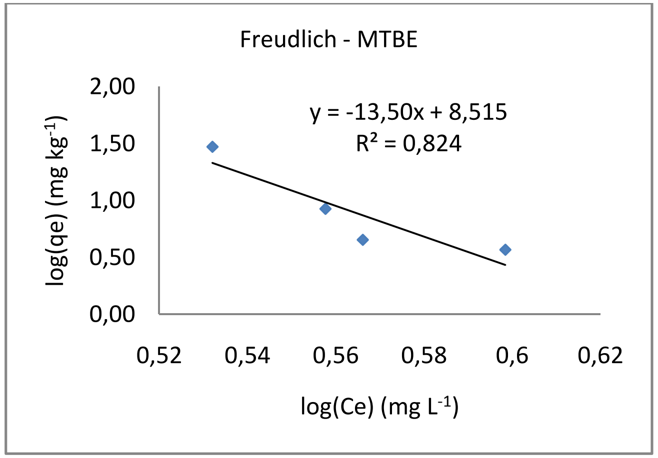
**Πίνακας 42** Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα Δ550.

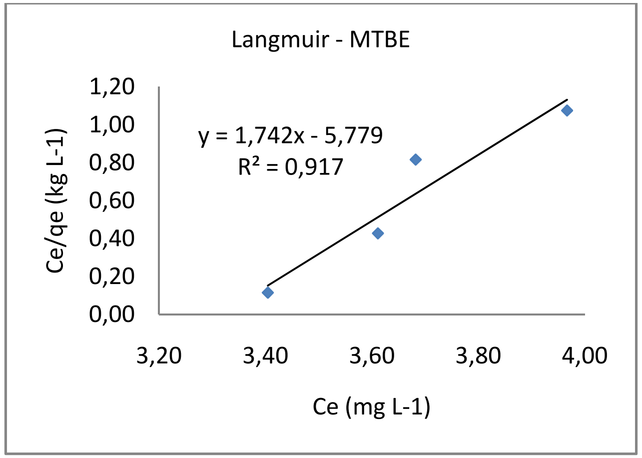
Στην συνέχεια, ακολουθεί ένα γράφημα που παρουσιάζει την ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση $\left(\frac{C_0-C_t}{C_0}\cdot 100\%\right)$ σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού.

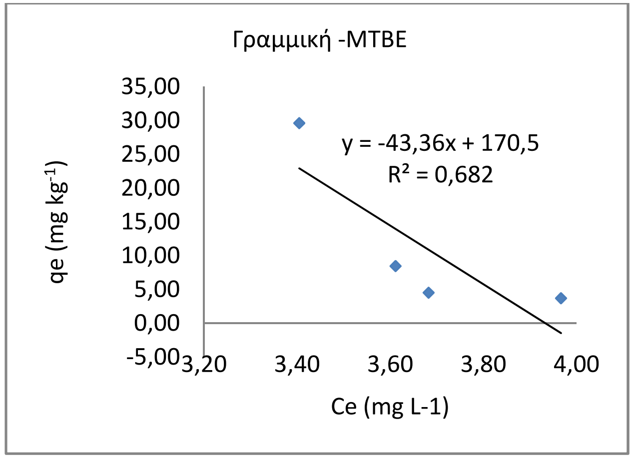


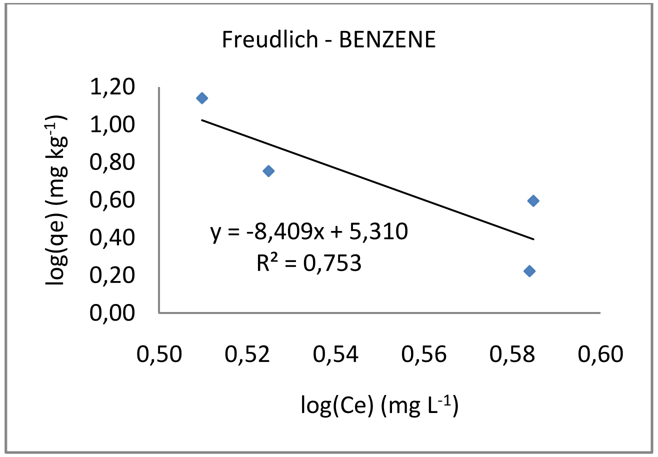

**Γράφημα 60** Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα Δ550.

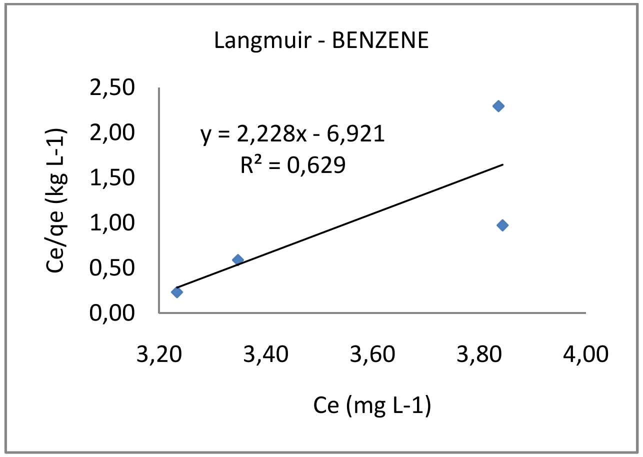
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το Δ550 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα μοντέλα ισόθερμων.

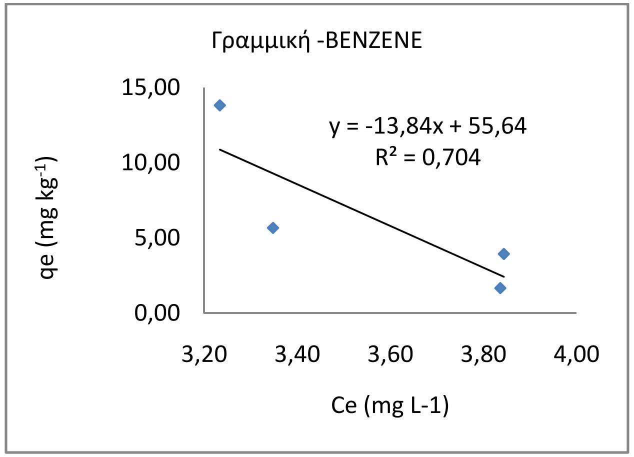

Freudlich - MTBE
y = -13,50x + 8,515
R² = 0,824
log(qe) (mg kg-1)
2,00
1,50
1,00
0,50
0,00
0,52
0,54
0,56
0,58
0,6
0,62
log(Ce) (mg L-1)

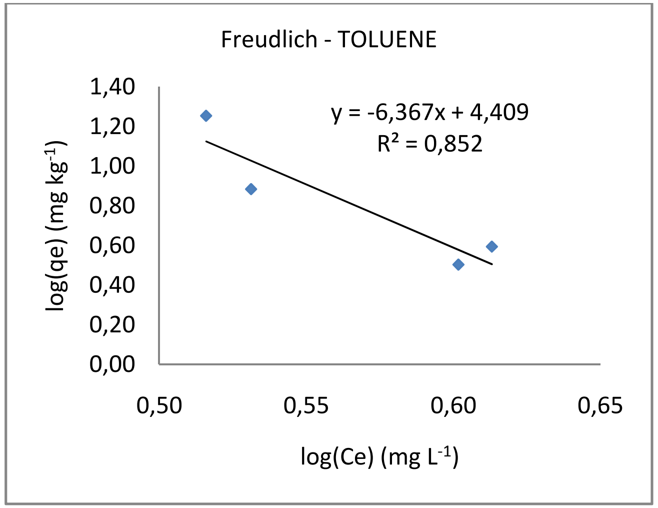

Langmuir - MTBE
y = 1,742x - 5,779
R² = 0,917
Ce/qe (kg L-1)
1,20
1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
3,20
3,40
3,60
3,80
4,00
Ce (mg L-1)

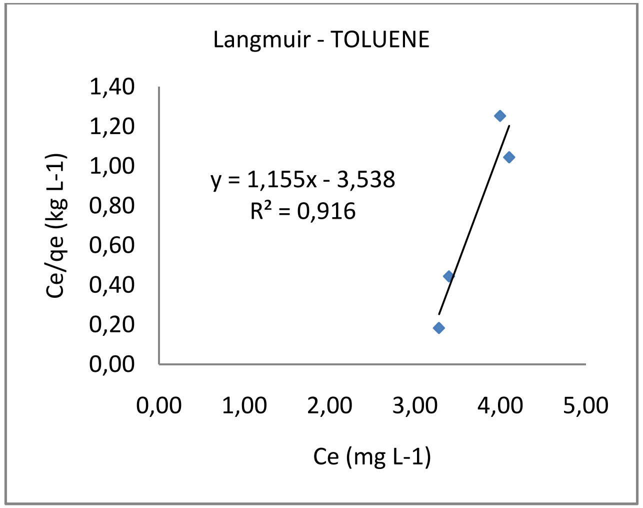

Γραμμική -MTBE
y = -43,36x + 170,5
R² = 0,682
qe (mg kg-1)
35,00
30,00
25,00
20,00
15,00
10,00
5,00
0,00
-5,00
3,20
3,40
3,60
3,80
4,00
Ce (mg L-1)

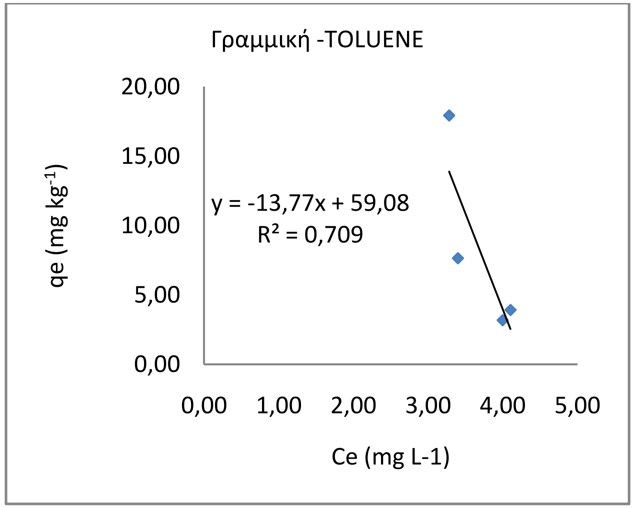

Freudlich - BENZENE
y = -8,409x + 5,310
R² = 0,753
log(qe) (mg kg-1)
1,20
1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
0,50
0,52
0,54
0,56
0,58
0,60
log(Ce) (mg L-1)

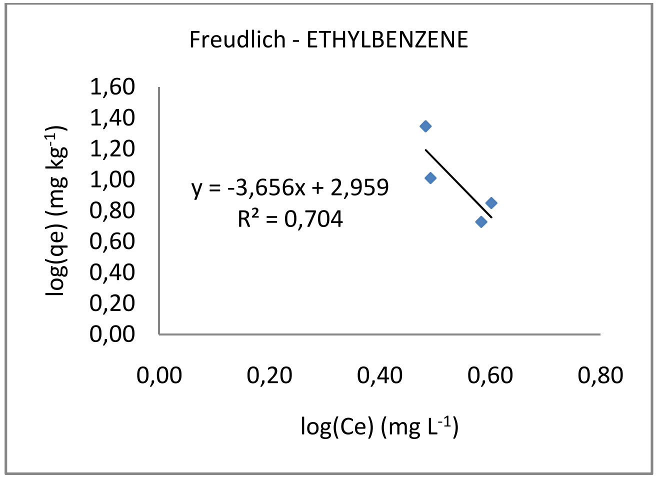

Langmuir - BENZENE
y = 2,228x - 6,921
R² = 0,629
Ce/qe (kg L-1)
2,50
2,00
1,50
1,00
0,50
0,00
3,20
3,40
3,60
3,80
4,00
Ce (mg L-1)

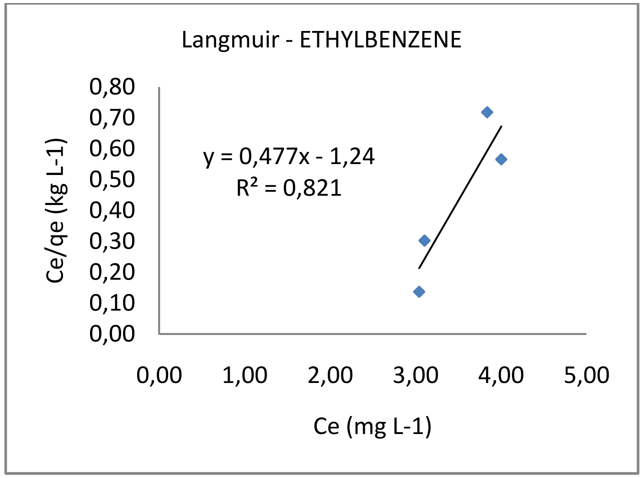

Γραμμική -BENZENE
y = -13,84x + 55,64
R² = 0,704
qe (mg kg-1)
15,00
10,00
5,00
0,00
3,20
3,40
3,60
3,80
4,00
Ce (mg L-1)

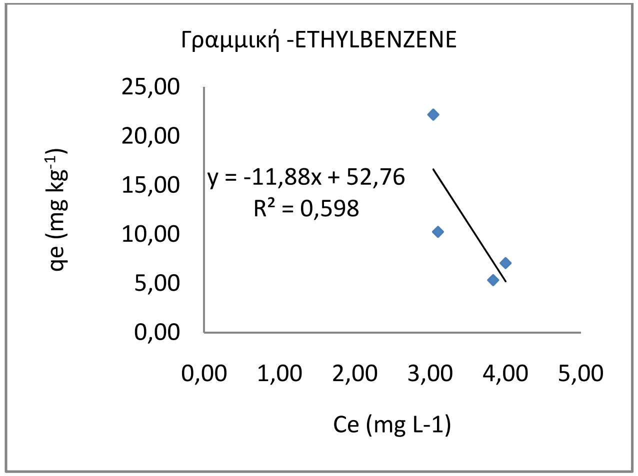

Freudlich - TOLUENE
y = -6,367x + 4,409
R² = 0,852
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)

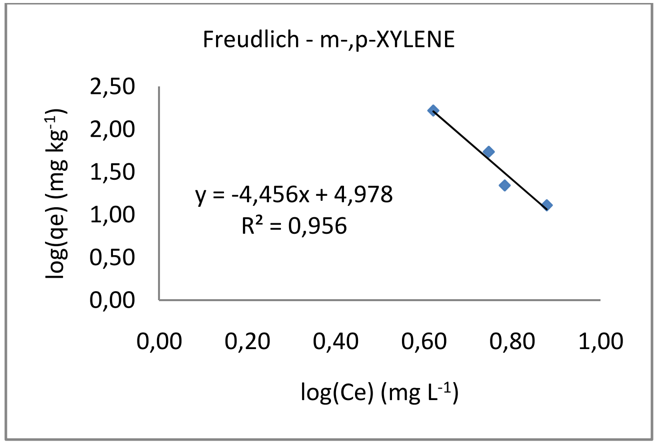

Langmuir - TOLUENE
y = 1,155x - 3,538
R² = 0,916
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)

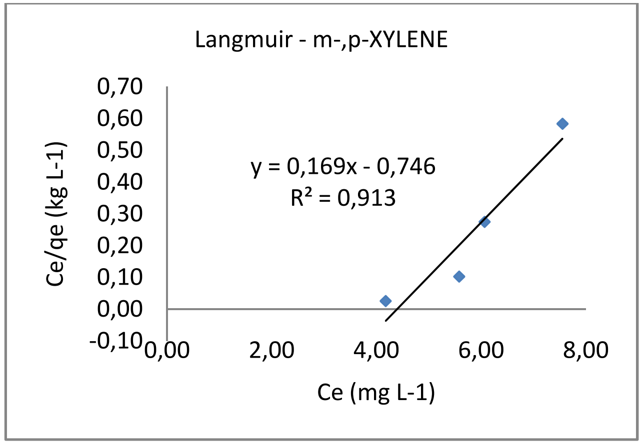

Γραμμική -TOLUENE
y = -13,77x + 59,08
R² = 0,709
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

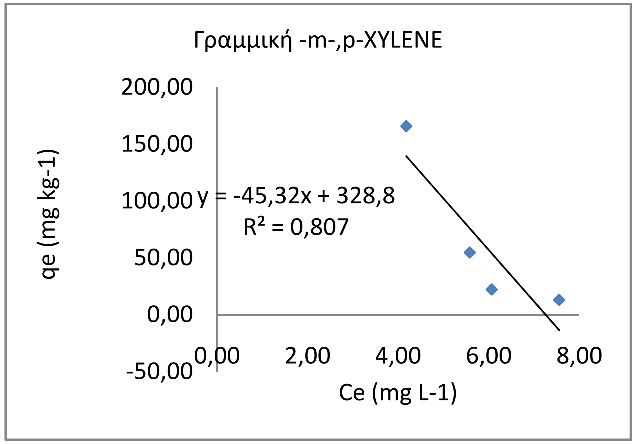

Freudlich - ETHYLBENZENE
y = -3,656x + 2,959
R² = 0,704
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)

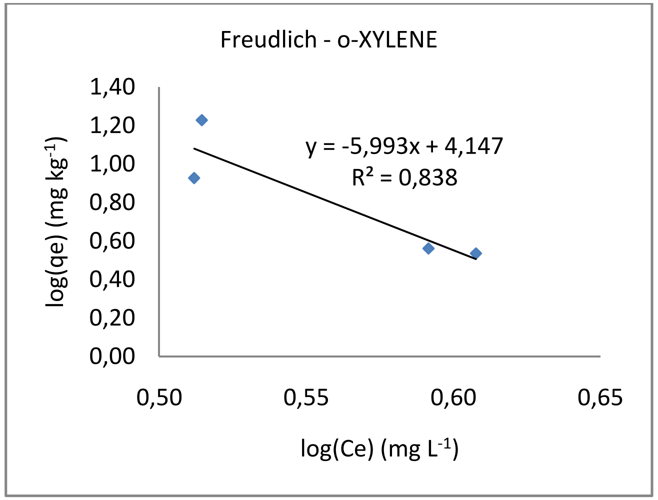

Langmuir - ETHYLBENZENE
y = 0,477x - 1,24
R² = 0,821
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)

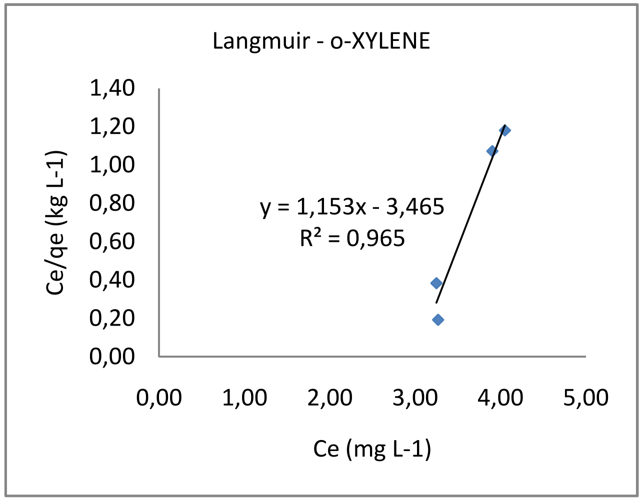

Γραμμική -ETHYLBENZENE
y = -11,88x + 52,76
R² = 0,598
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

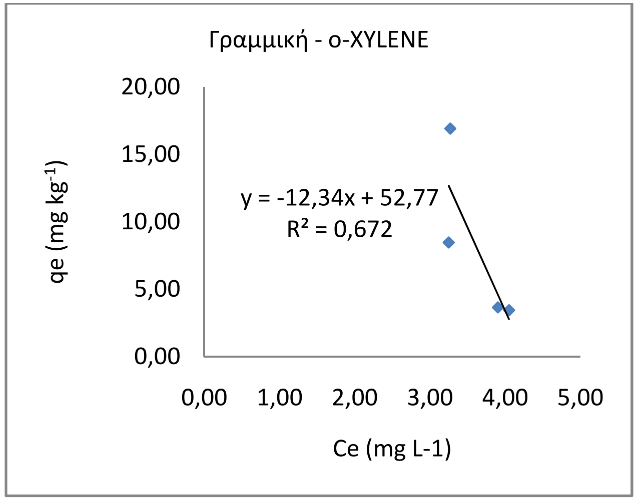

Freudlich - m-,p-XYLENE
y = -4,456x + 4,978
R² = 0,956
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)


Langmuir - m-,p-XYLENE
y = 0,169x - 0,746
R² = 0,913
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)


Γραμμική -m-,p-XYLENE
y = -45,32x + 328,8
R² = 0,807
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)


Freudlich - o-XYLENE
y = -5,993x + 4,147
R² = 0,838
log(qe) (mg kg-1)
log(Ce) (mg L-1)


Langmuir - o-XYLENE
y = 1,153x - 3,465
R² = 0,965
Ce/qe (kg L-1)
Ce (mg L-1)


Γραμμική - o-XYLENE
y = -12,34x + 52,77
R² = 0,672
qe (mg kg-1)
Ce (mg L-1)

### 6.2.6 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης

Όπως παρατηρείται από τα γραφήματα των ισόθερμων, η προσρόφηση των ρύπων (BTEX και MtBE) στα προσροφητικά υλικά (Δraw, Δ250, Δ350, Δ450, Δ550), σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, φαίνεται να περιγράφεται με μεγαλύτερη ακρίβεια από την εξίσωση του Freundlich. Σε αρκετές περιπτώσεις και η εξίσωση του Langmuir δίνει ικανοποιητικούς συντελεστές $R^2$. Με τη βοήθεια των ισόθερμων (γραφημάτων) υπολογίστηκαν οι συντελεστές των εξισώσεων Freundlich και Langmuir. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες.

| | **Freundlich** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **Draw** | | | | |
| | | **$R^2$** | **1/n** | **log(Kf)** | **Kf** |
| MTBE | y = -33,711x + 22,208 | 0,8644 | -33,711 | 22,208 | 1,614E+22 |
| BENZENE | y = -5,4476x + 4,0778 | 0,9727 | -5,4476 | 4,0778 | 1,196E+04 |
| TOLUENE | y = -4,4051x + 3,7218 | 0,9816 | -4,4051 | 3,7218 | 5,270E+03 |
| ETHYLBENZENE | y = -4,3674x + 3,6773 | 0,9669 | -4,3674 | 3,6773 | 4,757E+03 |
| m,p-xylene | y = -3,9924x + 5,0222 | 0,9401 | -3,9924 | 5,0222 | 1,052E+05 |
| o-xylene | y = -5,3807x + 4,35 | 0,9526 | -5,3807 | 4,35 | 2,239E+04 |
| | **D350** | | | | |
| MTBE | y = -23,646x + 14,96 | 0,9579 | -23,646 | 14,96 | 9,120E+14 |
| BENZENE | y= -34,672x + 19,833 | 0,7319 | -34,672 | 19,833 | 6,808E+19 |
| TOLUENE | y = -29,833x + 16,957 | 0,7327 | -29,833 | 16,957 | 9,057E+16 |
| ETHYLBENZENE | y = -23,325x + 12,151 | 0,6777 | -23,325 | 12,151 | 1,416E+12 |
| m,p-xylene | y = -19,56x + 16,08 | 0,549 | -19,56 | 16,08 | 1,202E+16 |
| o-xylene | y = -25,182x + 14,156 | 0,5259 | -25,182 | 14,156 | 1,432E+14 |
| | **D550** | | | | |
| MTBE | y = -13,503x + 8,515 | 0,8241 | -13,503 | 8,515 | 3,273E+08 |
| BENZENE | y = -8,4097x + 5,3104 | 0,7538 | -8,4097 | 5,3104 | 2,044E+05 |
| TOLUENE | y = -6,3679x + 4,4099 | 0,8526 | -6,3679 | 4,4099 | 2,570E+04 |
| ETHYLBENZENE | y = -3,6561x + 2,9592 | 0,7048 | -3,6561 | 2,9592 | 9,103E+02 |
| m,p-xylene | y = -4,4564x + 4,9781 | 0,9563 | -4,4564 | 4,9781 | 9,508E+04 |
| o-xylene | y = -5,9936x + 4,1478 | 0,8381 | -5,9936 | 4,1478 | 1,405E+04 |

**Πίνακας 43** Συντελεστές των εξισώσεων Freundlich.

| | **Langmuir** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **Δraw** | | | | |
| | | **$R^2$** | **1/a** | **1/ab** | **b** |
| MTBE | y = 3,7614x - 15,297 | 0,6213 | 3,7614 | -15,297 | -0,2458914 |
| BENZENE | y = 0,5399x - 1,1955 | 0,6516 | 0,5399 | -1,1955 | -0,4516102 |
| TOLUENE | y = 0,2185x - 0,4682 | 0,8393 | 0,2185 | -0,4682 | -0,4666809 |
| ETHYLBENZENE | y = 0,1757x - 0,3601 | 0,8602 | 0,1757 | -0,3601 | -0,48792 |
| m,p-xylene | y = 0,0615x - 0,2362 | 0,8878 | 0,0615 | -0,2362 | -0,2603726 |
| o-xylene | y = 0,2042x - 0,4919 | 0,8592 | 0,2042 | -0,4919 | -0,415125 |
| | **Δ350** | | | | |
| MTBE | y = 15,775x - 62,708 | 0,8698 | 15,775 | -62,708 | -0,2515628 |
| BENZENE | y = 7,5874x - 25,704 | 0,5907 | 7,5874 | -25,704 | -0,2951836 |
| TOLUENE | y = 3,7912x - 12,466 | 0,6425 | 3,7912 | -12,466 | -0,3041232 |
| ETHYLBENZENE | y = 2,2821x - 6,4635 | 0,6777 | 2,2821 | -6,4635 | -0,353075 |
| m,p-xylene | y = 0,9833x - 5,2174 | 0,6371 | 0,9833 | -5,2174 | -0,1884655 |
| o-xylene | y = 2,7915x - 8,8322 | 0,5677 | 2,7915 | -8,8322 | -0,3160594 |
| | **Δ450** | | | | |
| MTBE | y = 142,96x - 470,89 | 0,864 | 142,96 | -470,89 | -0,3035953 |
| BENZENE | y = 0,4766x - 1,4714 | 0,2887 | 0,4766 | -1,4714 | -0,3239092 |
| TOLUENE | y = 0,4975x - 1,6584 | 0,4265 | 0,4975 | -1,6584 | -0,2999879 |
| ETHYLBENZENE | y = 0,4694x - 1,4512 | 0,4999 | 0,4694 | -1,4512 | -0,3234564 |
| m,p-xylene | y = 0,172x - 1,014 | 0,3729 | 0,172 | -1,014 | -0,1696252 |
| o-xylene | y = 0,4342x - 1,3649 | 0,3983 | 0,4342 | -1,3649 | -0,3181185 |
| | **Δ550** | | | | |
| MTBE | y = 1,7422x - 5,7791 | 0,9176 | 1,7422 | -5,7791 | -0,3014656 |
| BENZENE | y = 2,2283x - 6,9214 | 0,6299 | 2,2283 | -6,9214 | -0,3219435 |
| TOLUENE | y = 1,1556x - 3,5384 | 0,9166 | 1,1556 | -3,5384 | -0,3265883 |
| ETHYLBENZENE | y = 0,4779x - 1,24 | 0,8219 | 0,4779 | -1,24 | -0,3854032 |
| m,p-xylene | y = 0,1698x - 0,7465 | 0,9132 | 0,1698 | -0,7465 | -0,2274615 |
| o-xylene | y = 1,1531x - 3,4653 | 0,9658 | 1,1531 | -3,4653 | -0,3327562 |

**Πίνακας 44** Συντελεστές των εξισώσεων Langmuir.

Από τα γραφήματα της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των ρύπων (BTEX και MtBE) από τα δείγματα διατομικής γης Δraw, Δ250, Δ350, Δ450, Δ550, είναι φανερό ότι, με την αύξηση της δόσης του προσροφητικού υλικού, δεν παρατηρείται σημαντική αύξηση που ποσοστού απομάκρυνσης των ρύπων από το υδατικό διάλυμα. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η απομάκρυνση των ρύπων από το υδατικό διάλυμα και η προσρόφηση τους στην διατομική γη, οφείλεται κυρίως στην υδροφοβικότητα των ρύπων και στην διαφορά του χημικού δυναμικού, εκφρασμένη ως διαφορά συγκέντρωσης και όχι λόγω της προτίμησης-συγγένειας των προσροφητικών υλικών προς τους συγκεκριμένους ρύπους.

Επίσης, παρατηρείται μια αυξημένη προσρόφηση των ρύπων από τα δείγματα της διατομικής γης Δ250, Δ350, Δ450, Δ550, σε χαμηλές δόσεις προσροφητικού υλικού και σε σχέση με το δείγμα διατομικής γης Δraw. Το γεγονός αυτό μπορεί ίσως να εξηγηθεί από το ότι η θερμική επεξεργασία του διατομίτη επιδρά στην επιφάνεια του, με αποτέλεσμα την μερική απομάκρυνση των ομάδων υδροξυλίου από αυτή. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ανάπτυξη ενός υδροφοβικότερου χαρακτήρα. Ο περισσότερο υδρόφοβος χαρακτήρας των υλικών αυτών, διευκολύνει την μετακίνηση των υδρόφοβων ουσιών του BTEX από την υδατική φάση προς την επιφάνεια των προσροφητικών υλικών. Ωστόσο, αυξάνοντας την δόση του προσροφητικού υλικού δεν παρατηρείτε αξιοσημείωτη αύξηση της απομάκρυνσης των ρύπων, κάτι το οποίο παρατηρείται για το δείγμα διατομικής γης Δraw, καθώς η διαφορά του χημικού δυναμικού στο διάλυμα έχει μειωθεί σημαντικά εμποδίζοντας έτσι την επιπλέον προσρόφηση μορίων.

Ο ακατέργαστος διατομίτης Δraw, παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης για μεγάλες δόσεις προσροφητικού υλικού (4,6gr διατομικής γης), σε σχέση με τα άλλα δείγματα διατομικής γης. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι λόγω του υδροφιλικού χαρακτήρα της επιφάνειας του ανεπεξέργαστου διατομίτη χρειάζονται μεγαλύτερες δόσεις προσροφητικού υλικού για την ικανοποιητική προσρόφηση των ρύπων. Επίσης δείχνει ότι οι ενεργές ομάδες υδροξυλίου του Δraw παίζουν σημαντικότερο ρόλο στην προσρόφηση των BTEX από ότι ο υδροφοβικός χαρακτήρας των άλλων δειγμάτων διατομικής γης.

Ακόμα, παρατηρείται μια μειωμένη ικανότητα απομάκρυνσης του MtBE από τα υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης στα δείγματα της διατομικής γης. Το γεγονός αυτό, όπως έχει προαναφερθεί, οφείλεται κυρίως στο ότι ο MtBE παρουσιάζει πολύ μεγάλη διαλυτότητα (42-54 g/L στους 20-25 °C) στην θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων, αλλά και στην μικρή συγγένεια-προτίμηση των προσροφητικών υλικών της διατομικής γης προς την ουσία αυτή.

Τέλος, η ικανότητα προσρόφησης από την διατομική γη των ρύπων εξακολουθεί να ακολουθεί την εξής σειρά:

$$m,p-ξυλόλιο > Αιθυλοβενζόλιο > o-ξυλολιο > Τολουόλιο > Βενζόλιο > MtBE$$

Η προτίμηση προσρόφησης με τη δεδομένη σειρά μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη μείωση της διαλυτότητας, την αύξηση του μοριακού βάρους ή και την αύξηση της υδροφοβικότητας των χημικών ουσιών που ακολουθεί την ίδια σειρά.

# 7 Συμπεράσματα και Προτάσεις

## 7.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ικανότητα της διατομικής γης στην προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων (BTEX και MtBE) από υδατικό διάλυμα. Για το λόγω αυτό, το κλάσμα της φυσικής ακατέργαστης διατομικής γης με διάμετρο σωματιδίων μικρότερη των 120 μm διαχωρίστηκε με υγρή κοσκίνιση, πλύθηκε με απιονισμένο νερό και υπέστη ξήρανση στους $105^{o}C$ για 12 ώρες. Το φυσικό ακατέργαστο υλικό αναλύθηκε ορυκτολογικά και χημικά. Τελικά δημιουργήθηκαν πέντε δείγματα διατομικής γης. Η φυσική ακατέργαστη διατομική γη καθώς και τροποποιημένη θερμικά διατομική γη στους 250, 350, 450 και $550^{o}C$ και τα δείγματα ονομάστηκαν αντίστοιχα Δraw, Δ250, Δ350, Δ450 και Δ550. Τα πέντε δείγματα διατομικής γης εξετάστηκαν ως προς τα φυσικά χαρακτηριστηκα τους, όπως η ειδική επιφάνεια, η κατανομή εσωτερικών πόρων, το pH και το μέγεθος των σωματιδίων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ειδική επιφάνεια και των πέντε δειγμάτων διατομικής γης δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές, αποτέλεσμα κυρίως της μικρή θερμοκρασίας επεξεργασίας του διατομίτη.

Από τα αποτελέσματα κινητικής της προσρόφησης εκτιμήθηκε ότι ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας είναι 25 ώρες. Ακόμα τα αποτελέσματα των πειραμάτων της κινητικής της προσρόφησης, για τα πέντε δείγματα διατομικής γης, εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και στο intraparticle μοντέλο διάχυσης. Διαπιστώθηκε ότι το κινητικό μοντάλο ψευδοδεύτερης τάξης προσεγγίζει καλύτερα την προσρόφηση BTEX και MtBE και στα πέντε δείγματα διατομικής γης, υπο τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία: $20^{o}C$, δόση προσροφητικού: 1gr/ 40mL, συγκέντρωση: 5mg/ L). Ακόμα διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα της διατομικής γης Δ350 και Δ450 παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των BTEX και MtBE απο τα υδατικά διαλύματα.

Από τα αποτελέσματα της ισορροπίας της προσρόφησης διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα διατομικής γης Δ350 και Δ450 παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των ρύπων από το υδατικό διάλυμα για χαμηλές δόσεις προσροφητικού υλικού. Αντίθετα, το δείγμα διατομικής γης Δraw παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα απομάκρυνσης για υψηλές δόσεις προσροφητικού υλικού (4,6 gr). Ακόμα τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ισορροπίας της προσρόφησης, για τα πέντε δείγματα διατομικής γης, εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα μοντέλα Freundlich, Langmuir και στο μοντέλο γραμμικής ισόθερμης. Διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο Freundlich προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση BTEX και MtBE και στα πέντε δείγματα διατομικής γης, υπό συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας. Σε αρκετές περιπτώσεις και το μοντέλο Langmuir προσομοίαζε σε καλό βαθμό τα πειραματικά δεδομένα.

Γενικά η ικανότητα προσρόφησης από την διατομική γη των ρύπων φαίνεται να ακολουθεί την εξής σειρά:

$$m,p - \xi\upsilon\lambda\acute{o}\lambda\iota o > A\iota\theta\upsilon\lambda o\beta\varepsilon\nu\zeta\acute{o}\lambda\iota o > o - \xi\upsilon\lambda o\lambda\iota o > T o\lambda o\upsilon\acute{o}\lambda\iota o > B\varepsilon\nu\zeta\acute{o}\lambda\iota o > MtBE$$

Η προτίμηση προσρόφησης με τη δεδομένη σειρά μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη μείωση της διαλυτότητας, την αύξηση του μοριακού βάρους ή και την αύξηση της υδροφοβικότητας των χημικών ουσιών που ακολουθεί την ίδια σειρά.

Τέλος τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν μια μειωμένη ικανότητα απομάκρυνσης του MtBE από τα υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης στα δείγματα της διατομικής γης. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι ο MtBE παρουσιάζει πολύ μεγάλη διαλυτότητα (42-54 g/L στους 20-25 °C) στην θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων, αλλά και στην μικρή συγγένεια-προτίμηση των προσροφητικών υλικών της διατομικής γης προς την ουσία αυτή.

## 7.2 Προτάσεις

Μελλοντικά θα ήταν χρήσιμο να εξεταστεί η επίδραση των αρχικών συγκεντρώσεων των προσροφούμενων ουσιών, του μεγέθους των κόκκων του προσροφητικού υλικού, του pH και της θερμοκρασίας διεξαγωγής των πειραμάτων στην προσρόφηση των BTEX και MtBE στην διατομική άργιλο.

Θα μπορούσε επίσης να πραγματικοποιηθεί μια μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης των ουσιών του BTEX και MtBE σε διατομική γη, με σκοπό τον προσδιορισμό της ικανότητας προσρόφησης των μεμονομένων ουσιών, καθώς και τον προσδιορισμό της ανταγωνιστικής δράσης των ουσιών κατά την ταυτόχρονη προσρόφηση.

Επιπροσθέτως, θα μπορούσε να μελετηθεί η χημική τροποποίηση της διατομικής γης με διάφορες χημικές ουσίες, με στόχο να αποκτήσει οργανο-φιλικές ιδιότητες και να βελτιωθεί σημαντικά η προσροφητική της ικανότητα.

Τέλος, θα ήταν χρήσιμο να μελετηθεί η προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων σε διατομική γη, μέσω πειραμάτων συνεχούς ροής, με χρήση στηλών μικρής κλίμακας.

## Ελληνική Βιβλιογρφία:

Βαμβασάκης Ι., "Μελέτη Ρόφησης BTEX και MtBE σε Διατομική Γη", Διπλωματική εργασία, (Χανιά 2007).

Γιαννακουδάκης Δ.Α., "Γενική Φυσική Χημεία Μέρος Ι", Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης., 2000

"Ενόργανη Ανάλυση Ι (Συμπληρωματικές σημειώσεις σε θέματα διαχωρισμών)", Αθήνα, 2005

Ζαμπετάκης Α.Λ., Μανιός Β.Θ & Καρατζάς Γεώργιος, ¨Καινοτομικές μέθοδοι Εξύπανσης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων. Η τεχνολογία της Φυτοεξύπανσης¨, Heleco '05, ΤΕΕ, Αθήνα,(3-6 Φεβρουαρίου 2005).

Κωστάκης Γ., ''Εισαγωγή στην αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών (μέρος σημειώσεων του μαθήματος)'', Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά (2003).

Χρηστίδης Γ., "Σημειώσεις Κοιτασματολογίας ΙΙ (Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα)", Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά (2002).

R.L.Pecsok, L.D. Shields, T. Cairns, I.G.McWilliam ¨Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση¨, 1980

## Ξένη Βιβλιογραφία:

A. Chaisena, K. Rangsriwatananon, ¨Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite¨, Materials Letters.59, 1474-1479 (2004)

Ahmet Erdal Osmanlioglu,''Natural diatomite process for removal of radioactivity from liquid waste'', Applied Radiation and Isotopes 65, 17–20, (2007).

Al-Ghouti, M.A., M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen and M.N. Ahmad, "The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of Diatomaceous earth", Journal of Environmental Management, 69(3), 229-238 (2003).

Al-Ghouti, M., Khraisheh, M.A.M., Ahmad, M.N.M., Allen, S., Thermodynamic behavior and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. J. Colloid Interf. Sci. 287, 6-13, (2005).

Al-Qodah, Z., Lafi, W.K., Al-Anber, Z., Al-Shannag, M., Harahsheh, A., Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. Desalination. 217, 212-224, (2007).

Annesini, M.C., Gironi, F., Monticelli, B., Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds. Wat.Res. 34, 2989-2996, (2000).

Bi, E., Haderlein, S., Schmidt, T., Sorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBE) to synthetic resins. Wat. Res. 39, 4164-4176, (2005).

Carmody, O., Frost, R., Xi, Y., Kokot, S., Adsorption of hydrocarbons on organo-clays - Implications for oil spill remediation. J. Colloid Interf. Sci. 305, 17-24, (2007).

Crittenden, J.C., Class Notes, Michigan Technological University, Houghton, MI, (1999).

Daifullah, A.A.M. and Girgis, B.S., Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. Colloid. Surface. A. 214, 181-193, (2003).

D' Silva, A.P., "Adsorption of antioxidants by carbon blacks", Carbon, 36(9), 1317-1325 (1998).

Emin Erdem, Gülay Çölgeçen, Ramazan Donat, ''The removal of textile dyes by diatomite earth'', Journal of Colloid and Interface Science 282, 314–319, (2005).

G.R. Matos & A. Founie, Αμερικάνικη Γεωλογική Υπηρεσία, "Στατιστική για τη χρήση Διατομικής γης", 15 Σεπτεμβρίου 2005.

Hung, H. and Lin, T., Adsorption of MTBE from contaminated water by carbonaceous resins and mordenite zeolite. J. Hazard. Mater. 135, 210-217, (2006).

Jinlu Wu, Y.S. Yang, Jinhua Lin,''Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite'', Journal of Hazardous Materials B127, 196–203, (2005).

Lin, H. S. and Huang, Y.C., Adsorption of BTEX from aqueous solution by macro reticular 15 resins. J. Hazard. Mater. A70, 21-37, (1999).

M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, M.N. Ahmad, S.J. Allen, ''Microcolumn studies of dye adsorption onto manganese oxides modified diatomite'', Journal of Hazardous Materials 146, 316–327, (2007).

Majeda A.M. Khraisheh, Yahya S. Al-degs, Wendy A.M. Mcminn , ''Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite'', Chemical Engineering Journal, 99, 177-184, (2004).

M.A.M. Khraisheh, M.A. Al-Ghouti, S.J. Allen, M.N. Ahmad,''Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite'', Water Research, 39, 922-932, (2005).

Metcalf & Eddy, "Wastewater Engineering, Treatment and Reuse" by McGraw-Hill Companies Inc, (2003).

Mohammad A. Al Ghouti, Majeda A.M. Khraisheh, Maha Tutuji, ''Flow injection potentiometric stripping analysis for study of adsorption of heavy metal ions onto modified diatomite'', Chemical Engineering Journal 104, 83–91, (2004).

Muster, T.H., Prestige, C.A., Hayes, R.A., "Water adsorption kinetic and contact angles of silica particles", Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 176, 253-266 (2001).

Patricia Baojiao Gao, Pengfei Jiang, Fuqiang An, Shuying Zhao, Zhen Ge, ''Studies on the surface modification of diatomite with polyethyleneimine and trapping effect of themodified diatomite for phenol'', Applied Surface Science 250, 273–279, (2005).

Reyad A. Shawabkeha, Maha F. Tutunji, ''Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay'', Applied Clay Science, 24, 111-120, (2003).

Shawabkeh, R.A. and Tununji, M.F., Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. Appl. Clay Sci. 24, 111-120, (2003).

Shaw, D.J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth, London, England, (1966).

Snoeyink, V.L., and R.S. Summers, "Adsorption of Organic Compounds," in R.D. Letterman (ed.), Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies 5$^{th}$ ed., American Water Works Association, McGraw-Hill, New York, (1999).

Tsai, W.T., Lai, C.W., Su, T.Y., Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents. J. Hazard. Mater. B134, 169-175, (2006).

Tsai, W.T., Hsien, K.J., Chang, Y.M. Lo, C.C., Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth. Bioresource Technol. 96, 657-663, (2005).

Wen-Tien Tsai, Chi-Wei Lai, Ting-Yi Su,''Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents'', Journal of Hazardous Materials B134, 169–175, (2006).

W.T. Tsai, K.J. Hsien, Y.M. Chang, C.C. Lo,'' Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth'', Bioresource Technology 96, 657–663, (2005).

Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, M.F.Tutunji,''Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite'', Wat. Res. 35(15), 3724-3728, (2001).

Yazaydin, A.O. and Thompson W.R., Molecular simulation of the adsorption of MTBE in Silicate, Mordenite and Zeolite Beta. J. Phys. Chem. 110, 14458-14462, (2006).

Yuan, P. and Wu, D.Q. and He, H.P. and Lin, Z.Y., “The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study”, Applied Surface Science, 227, 30-39 (2004).

Yuxiang Yang, Jianbo Zhang, Weinmin Yang, Jieda Wu, Rongsan Chen, ’’Adsorption properties for urokinase on local diatomite surface’’, Applied Surface Science, 206, 20-28, (2003).

Z. Al-Qodah, W.K. Lafi, Z. Al-Anber, M. Al-Shannag, A. Harahsheh,’’Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica’’, Desalination 217, 212–224, (2007).

Zhuravlev, L.T., “The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model”, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 173, 1-38 (2000).

## Δικτυακές πηγές:

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Benzene, εξακριβώθηκε 9 Απρ. 2008.
2. http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylbenzene, εξακριβώθηκε 9 Απρ. 2008.
3. http://en.wikipedia.org/wiki/MTBE, εξακριβώθηκε 9 Απρ. 2008.
4. http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene, εξακριβώθηκε 9 Απρ. 2008.
5. http://en.wikipedia.org/wiki/Xylenes, εξακριβώθηκε 9 Απρ. 2008.
6. http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/benzene.html, εξακριβώθηκε 14 Σεπτεμβρίου 2008.
7. http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/ethylben.html, εξακριβώθηκε 14 Σεπτεμβρίου 2008.
8. http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/methylte.html, εξακριβώθηκε 14 Σεπτεμβρίου 2008.
9. http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/toluene.html, εξακριβώθηκε 14 Σεπτεμβρίου 2008.
10. http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/xylenes.html, εξακριβώθηκε 14 Σεπτεμβρίου 2008.
11. http://www.ima-eu.org, εξακριβώθηκε 18 Ιουν. 2008.

# Παράρτημα Ι

**AIHA ERPG:** (American Industrial Hygiene Association), ***ERPG 1*** είναι η τιμή της μέγιστη συγκέντρωση μιας ουσίας στον αέρα, κάτω από την οποία θεωρείται ότι σχεδόν όλα τα άτομα θα μπορούσαν να εκτεθούν για χρονικό διάστημα μιας ώρας, χωρίς να αντιμετωπίζουν επιπτώσεις, εκτός από ήπιες παροδικές δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ή αντίληψη μιας σαφώς καθορισμένης απαράδεκτης μυρωδιάς. ***ERPG 2*** είναι η τιμή της μέγιστης συγκέντρωση μιας ουσίας στον αέρα, κάτω από την οποία θεωρείται ότι σχεδόν όλα τα άτομα θα μπορούσαν να εκτεθούν για χρονικό διάστημα μιας ώρας, χωρίς να αντιμετωπίζουν αμετάκλητες ή άλλες σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία.

**ACGIH TLV: (**American Conference of Governmental and Industrial Hygienist), είναι η συγκέντρωση μιας ουσίας στον αέρα, στην οποία οι περισσότεροι εργαζόμενοι μπορούν να εκτεθούν χωρίς δυσμενή αποτελέσματα.

**LC50:** είναι η συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας στον αέρα η έκθεση στην οποία, για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο του 50% ενός καθορισμένου πληθυσμού πειραματόζωων.

**LOAEL:** χαμηλότερο επίπεδο παρατήρησης επιβλαβών επιπτώσεων.

**NIOSH IDLH**: (National Institute of Occupational Safety and Health), NIOSH-συνιστώμενο όριο έκθεσης, το οποίο εξασφαλίζει το ότι ένας εργαζόμενος μπορεί να διαφύγει από μια κατάσταση έκθεσης, που δύναται να προκαλέσει θάνατο ή άμεση ή καθυστερημένη μόνιμη βλάβη στην υγεία του.

**NIOSH REL:** (National Institute of Occupational Safety and Health), NIOSH-συνιστώμενο όριο έκθεσης για μια 8ωρη ή 10ωρη TWA (time-weighted-average) έκθεση και/ ή το όριο.

**NIOSH STEL:** (National Institute of Occupational Safety and Health), μια 15λεπτη έκθεση TWA (time-weighted-average), η οποία δεν μπορεί να ξεπεραστεί σε καμία στιγμή κατά τη διάρκεια της ώρας εργασίας.

**OSHA ceiling:** (Occupational Safety and Health Administration), είναι η μέγιστη συγκέντρωση μιας ουσίας στον αέρα, που δεν πρέπει να ξεπεραστεί οποιαδήποτε στιγμή.

**OSHA PEL:** (Occupational Safety and Health Administration), είναι η συγκέντρωση μιας ουσίας στην οποία οι περισσότεροι εργαζόμενοι μπορούν να εκτεθούν χωρίς δυσμενή συνέπεια για 8ωρη παραμονή στο χώρο εργασίας, για 40 ώρες την εβδομάδα.

[a] Οι τιμές για την υγεία είναι τοξικολογικοί αριθμοί από τεστ σε ζώα ή τιμές ανάλυσης επικινδυνότητας που αναπτύχθηκαν από τη E.P.A..

[b] Οι ρυθμιστικοί αριθμοί είναι τιμές που έχουν ενσωματωθεί στους κανονισμούς της κυβέρνησης ενώ οι συμβουλευτικοί αριθμοί είναι μη ρυθμιστικές τιμές που παρέχονται από την κυβέρνηση ή από άλλες ομάδες, ως συμβουλές. Οι αριθμοί OSHA είναι ρυθμιστικοί ενώ οι αριθμοί NIOSH, ACGIH, και AIHA είναι συμβουλευτικοί.