

## ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

## ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών & Επικινδύνων Αποβλήτων

## Διδακτορική Διατριβή

#### στα πλαίσια του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική»

### Αποκατάσταση υδάτων ρυπασμένων από BTEX και MTBE με χρήση φυσικού και τροποποιημένου διατομίτη – Σύγκριση και συνδυασμός με άλλα φυσικά προσροφητικά υλικά

#### Μαρία Β. Αϊβαλιώτη Μηχανικός Περιβάλλοντος, Μ.Sc.

<u>Εξεταστική Επιτροπή:</u>

Καθ. Ευάγγελος Γιδαράκος (Επιβλέπων) Καθ. Ευάγγελος Βουδριάς Καθ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος Καθ. Νικόλαος Καλογεράκης Καθ. Γεώργιος Καρατζάς Επικ. Καθ. Αλέξανδρος Κατσαούνης Καθ. Νικόλαος Νικολαϊδης

XANIA

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2011

Στην οικογένειά μου , για την ατελείωτη υπομονή και επιμονή που έδειξε και μου μετέδωσε

## Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διδακτορική διατριβή, έπειτα από μια μακροχρόνια περίοδο στο Πολυτεχνείο Κρήτης, νιώθω ότι οφείλω να ευχαριστήσω πολλούς ανθρώπους, κάθε ένας εκ των οποίων με στήριξε και με βοήθησε σημαντικά με τον δικό του τρόπο.

Πρώτον και πριν από όλους οφείλω να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, ο οποίος από την αρχή των μεταπτυχιακών μου σπουδών πίστεψε σε εμένα και μου προσέφερε απλόχερα κάθε δυνατή στήριξη (πνευματική, υλική και οικονομική) ώστε να τις ολοκληρώσω. Στα συνολικά 8 χρόνια, που υπήρξα μέλος του εργαστηρίου του, είχα την ευκαιρία να αναπτύξω πολλές δραστηριότητες υπό την καθοδήγησή του, τόσο ερευνητικές, όσο και εκπαιδευτικές, αποκτώντας πολύτιμη εμπειρία και γνώση. Η συνεργασία μας ήταν πάντα άψογη και οι συμβουλές του πολύτιμες. Για όλα αυτά θα τον ευχαριστώ πάντα.

Τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου θα ήθελα επίσης να εκφράσω στα υπόλοιπα δύο μέλη της τριμελούς επιτροπής της διδακτορικής μου διατριβής, τους καθηγητές κ. Ευάγγελο Βουδριά και κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, οι οποίοι πάντα ήταν στη διάθεσή μου για ό,τι βοήθεια και συμβουλή χρειάστηκα κατά την εκπόνηση αυτής. Η καθοδήγησή τους και οι υποδείξεις τους ήταν πραγματικα πολύτιμες για εμένα.

Επίσης οφείλω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της εφταμελούς εξεταστικής επιτροπής της παρούσας διδακτορικής διατριβής, καθηγητές κ. Νικόλαο Καλογεράκη, κ. Γεώργιο Καρατζά, κ. Νικόλαο Νικολαϊδη και κ. Αλέξανδρο Κατσαούνη για την προσεκτική διόρθωση και αξιολόγηση αυτής.

Για την σημαντική παροχή εξοπλισμού, συμβουλών, γνώσεων και πληροφοριών οφείλω ακόμη να ευχαριστήσω:

- τον Καθηγητή κ. Κωστάκη και το προσωπικό (ιδιαίτερα τον κ. Στρατάκη) του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης,
- τον Καθηγητή κ. Περδικάτση και το προσωπικό (ιδιαίτερα την κα. Αποστολάκη) του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης,

- τον Καθηγητή κ. Σταμπολιάδη και το προσωπικό (ιδιαίτερα την κα. Παντελάκη) του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης,
- τις συνεργάτιδες του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων από το Τμήμα Επιστήμης των Υλικών και Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου της Μόντενα στην Ιταλία, καθηγήτριες κα Lancellotti και κα. Leonelli.

Στο σημείο αυτό οφείλω επίσης να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης, με τους οποίους δουλέψαμε μαζί, στηρίζοντας ο ένας τον άλλον και ανταλάσσοντας γνώσεις, απόψεις, ιδέες και συμβουλές. Ονομαστικά και με αλφαβητική σειρά αναφέρω τους κ. Μπάμπη Αβραμίδη, κα Καλλιόπη Αναστασιάδου, κ. Ιωάννη Βαμβασάκη, κ. Απόστολο Γιαννή, κα Αθανασία Κουσαϊτη, κ. Παναγιώτη Παπούλια, κα Δέσποινα Ποθουλάκη, κα Φωτεινή Σημαντηράκη και κ. Κωνσταντίνο Χριστόπουλο.

Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω το Κοινωφελές Ίδρυμα Αλέξανδρος Σ. Ωνάσης, το οποίο μου χορήγησε υποτροφία για την ολοκλήρωση των σπουδών μου ως υποψήφια διδάκτορ του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η εν λόγω χορηγία αποτέλεσε σημαντικότατη βοήθεια, αλλά και τιμή, για εμένα.

Τέλος, με αφορμή την ολοκλήρωση ενός μεγάλου (σχεδόν 13ετή) κύκλου της ζωής μου στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, από την πρώτη ημέρα εγγραφής μου στο προπτυχιακό κύκλο σπουδών έως και την ημέρα παρουσίασης της παρούσας διδακτορικής διατριβής, ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές μου, οι οποίοι σταδιακά διαμόρφωσαν τις γνώσεις μου και τον τρόπο σκέψης μου, οδηγόντας με μέχρι εδώ.

Χανιά, 2011 Μαρία Β. Αϊβαλιώτη

## Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής διερευνήθηκε η δυνατότητα χρήσης διατομίτη για την προσρόφηση κοινών πετρελαϊκών ρύπων (βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου, ξυλόλιων – BTEX, μέθυλο τριτοταγούς βουτυλαιθέρα – MTBE και τριτοταγούς άμυλο μεθυλαιθέρα – TAME) από ρυπασμένα ύδατα, με στόχο την αποκατάσταση αυτών.

Η επιλογή των συγκεκριμένων ρύπων βασίστηκε στο γεγονός ότι αυτοί απαντώνται και συνυπάρχουν σε πολλά ρυπασμένα πεδία, παρουσιάζοντας εν μέρει διαφορετικές ιδιότητες και συμπεριφορά και ως εκ τούτου η απομάκυνσή τους από υπόγεια (κυρίως) ύδατα αποτελεί συχνό πρόβλημα, που χρήζει αποτελεσματικής αντιμετώπισης σε παγκόσμιο επίπεδο. Η δε επιλογή του διατομίτη ως προσροφητικό υλικό βασίστηκε αφενός στο γεγονός ότι αποτελεί ένα φυσικό υλικό και αφετέρου στις ιδιότητές του, την αφθονία του σε πολλά μέρη του κόσμου και το χαμηλό του κόστος.

Για την αξιολόγηση του διατομίτη ως προσροφητικό υλικό των προαναφερόμενων ρύπων εξετάστηκαν τρία διαφορετικής προέλευσης δείγματα, τα οποία είτε χρησιμοποιήθηκαν απευθείας, είτε επεξεργαστηκαν θερμικά (σε θερμοκρασίες από 250°C έως 1.150 °C) και/ ή χημικά (με χρήση οξέων και βάσεων), με στόχο να βελτιστοποιηθούν τα χαρακτηριστικά τους και να ενισχυθεί η προσροφητική τους ικανότητα.

Μέσω της διεξαγωγής πειραμάτων προσρόφησης διαλείποντος έργου διερευνήθηκαν: α. η κινητική της προσρόφησης, β. οι ισόθερμες προσρόφησης, γ. τυχόν φαινόμενα μήτρας (matrix effects), δ. τυχόν ανταγωνιστικά φαινόμενα (competiticve effects), ε. η εκρόφηση των προσροφημένων στον διατομίτη ρύπων και στ. δυνατότητες αναγέννησης του εξαντλημένου διατομίτη. Επιπλέον, διερευνήθηκε η προσρόφηση των εξεταζόμενων ρύπων σε δύο ακόμη προσροφητικά υλικά: τον λιγνίτη (φυσικό και θερμικά επεξεργασμένο) και τον ενεργό άνθρακα, για λόγους σύγκρισης.

Τέλος, διεξήχθησαν πειράματα προσρόφησης σε στήλες, χρησιμοποιώντας μόνο διατομίτη και συνδυασμό αυτού με λιγνίτη, σε μια προσπάθεια πρώτης διερεύνησης των προσροφητικών δυνατοτήτων αυτού υπό συνθήκες ροής του προς επεξεργασία υδατικού διαλύματος, όπως αυτές ισχύουν σε ένα προσροφητικό φίλτρο ή ένα αντιδρών διαπερατό φράγμα.

Όπως προέκυψε, ο διατομίτης δύναται να παρουσιάσει σημαντικά διαφοροποιημένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες, ανάλογα με την προέλευση και την σύστασή του (ορυκτολογική και χημική) και κατ'

επέκταση διαφορετική προσροφητική ικανότητα ως προς τους εξεταζόμενους ρύπους. Η σύσταση του διατομίτη καθορίζει επίσης την επίδραση που θα έχουν οι διάφορες συνήθεις διεργασίες επεξεργασίας αυτού (είτε θερμικές, είτε χημικές) στα χαρακτηριστικά αυτού και κατά συνέπεια στην προσροφητική του ικανότητα.

Εν γένει, από την θερμική επεξεργασία και των τριών διαφορετικών δειγμάτων φυσικού διατομίτη, προέκυψε το συμπέρασμα ότι η εφαρμογή θερμοκρασίας ίσης με 550 °C επιφέρει μεγιστοποίηση της προσροφητικής ικανότητάς του, είτε μέσω της αύξησης της ειδικής επιφάνειάς του, είτε μέσω της πρόκλησης φυσικοχημικών μεταβολών της επιφάνειάς τους (π.χ. μεταβολή είδους και αριθμού αντιδρώντων σημείων – reactive sites, εκρόφηση νερού, κα.). Η δε χημική επεξεργασία του διατομίτη με χρήση ισχυρών οξέων και βάσεων (με παράλληλη εφαρμογή θερμικής επεξεργασίας ή όχι) επιτυγχάνει άριστο εξευγενισμό αυτού, με σχεδόν πλήρη απομάκρυνση όλων των πιθανών προσμίξεών του. Εντούτοις, ο εν λόγω εξευγενισμός όχι μόνο δεν συνοδεύεται απαραίτητα από αύξηση της ειδικής επιφάνειας του διατομίτη, αλλά αντιθέτως μπορεί να προκαλέσει μείωση αυτής. Σε κάθε περίπτωση η απομάκρυνση των προσμίξεων του διατομίτη επιφέρει σημαντική αύξηση της προσροφητικής του ικανότητας, γεγονός το οποίο μπορεί επίσης να αποδοθεί εν μέρει στην μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της επιφάνειάς του.

Η προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων στον διατομίτη, αν και μπορεί να συγκριθεί ποσοτικά με εκείνην αρκετών άλλων προσροφητικών μέσων (π.χ. ρητινών ή ακόμη και ορισμένων ειδών ενεργού άνθρακα), που έχουν εξεταστεί, βάσει της διεθνούς βιβλιογραφίας, κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα και από αυτήν που παρατηρήθηκε για τον λιγνίτη και τον ενεργό άνθρακα της παρούσας διδακτορικής διατριβής και από εκείνην που έχει επιτευχθεί από προσροφητικά υλικά άλλων μελετών. Παρόλα αυτά το ιδιαίτερα χαμηλό κόστος αυτού σε σχέση με άλλα χρησιμοποιούμενα προσροφητικά υλικά μπορεί να εξαλείψει την υποδεικνυόμενη κατωτερότητά του, επιτρέποντας την χρήση του υπό συγκεκριμένες συνθήκες.

Συμπερασματικά προκύπτει ότι ο διατομίτης αποτελεί ένα αρκετά ικανό προσροφητικό υλικό των εξεταζόμενων ενώσεων, ακόμη και όταν δεν διαθέτει τα βέλτιστα δυνατά απαιτούμενα χαρακτηριστικά (π.χ. τη μέγιστη δυνατή ειδική επιφάνεια) και παρουσιάζει δυνατότητες ενίσχυσης της προσροφητικής του ικανότητας με εφαρμογή σχετικά απλών και όχι ακριβών επεξεργασιών. Οι προσδιορισθείσες προσροφητικές δυνατότητες, σε συνδυασμό με την αφθονία του, το χαμηλό του κόστος και τις δυνατότητες αναγέννησης αυτού, καθιστούν περισσότερο από ενδιαφέρουσα την περαιτέρω μελέτη αυτού, με στόχο τον προσδιορισμό συγκεκριμένων προϋποθέσεων και περιορισμών, που απαιτεί η χρήση αυτού στην αντιμετώπιση πραγματικών προβλημάτων αποκατάστασης ρυπασμένων υδάτων από BTEX, MTBE, TAME και ενδεχομένως κι άλλους τυπικούς πετρελαϊκούς ρύπους.

## Abstract

The present thesis examines the possibility of using diatomite for typical petroleum contaminants (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes - BTEX, methyl tertiary butyl ether – MTBE, tertiary amyl methyl ether – TAME) adsorption from water, in order to remediate it.

The selection of these contaminants was based on the fact that they can be found and co-exist in many contaminated sites, presenting partially different properties and behavior and therefore their removal from underground (mainly) waters represents a frequent problem that needs to be dealt with in a global level. The selection of diatomite as an adsorbent was based on the fact that it is a natural material, it has special properties, it is abundant in many places of the world and it has low cost.

For the evaluation of diatomite as an adsorbent of the above mentioned contaminants three samples of different origin were used, in a raw form, as well as in a thermally (at temperatures from 250°C to 1.150 °C) and/ or chemically (using acids and bases) treated form, in order to optimize their characteristics and enhance their adsorption capacity.

Through the conduction of batch adsorption experiments, the following were investigated: a. adsorption kinetics, b. adsorption isotherms, c. potential matrix effects, d. potential competitive effects, e. contaminants' desorption from diatomite and f. diatomite regeneration potentials. In addition, the adsorption of the examined contaminants on two different adsorbents: lignite (raw and thermally treated) and activated carbon, was studied for comparison reasons.

Finally, adsorption experiments in columns were conducted, using only diatomite and combination of diatomite and lignite, in an effort to approach diatomite's adsorption capability under the conditions of flowing water, as they apply in an adsorption filter or a permeable reactive barrier.

As it was concluded, diatomite may present significantly different characteristics and properties, depending on its origin and composition (mineral and chemical) and therefore different adsorption capacity, as well. Its composition also determines the influence of any usual treatment (thermal or chemical) on its characteristics and its adsorption capacity.

In general, the thermal treatment of all three raw diatomite samples showed that the temperature of 550 °C results in maximization of their adsorption capacity, either through an increase of their specific surface, or by causing favorable physicochemical changes on their surface (e.g. change in the type and

the number of existing reactive sites, water desorption, etc.). The chemical treatment of diatomite using strong acids and bases (in combination with thermal treatment or not) achieves excellent purification of diatomite, removing any potential admixtures almost totally. However, this purification process does not necessarily leads to an increase in its specific surface, but on the contrary it may reduce it. In any case, the removal of diatomite's admixtures increases its adsorption capacity, probably because of several changes that are caused on the physicochemical properties of its surface.

The adsorption of the selected contaminants on diatomite, even though it can be quantitatively compared to that of other adsorbents (e.g. resins or even some types of activated carbon), that have also been tested, according to the existing literature, it is lower than the one that was determined for the lignite and activated carbon of the present thesis, as well as several other adsorbents of other studies. Despite that, its particularly low cost, compared to that of the other examined adsorbents, may eliminate its indicated inferiority, allowing its use under certain conditions.

In conclusion, diatomite represents a sufficiently effective adsorbent of the selected contaminants, even when it does not have the best possible characteristics (e.g. the maximum expected specific surface) and its adsorption capacity can be significantly enhanced by applying relatively simple and inexpensive treatment. The adsorption capacities that were measured in the present thesis, as well as diatomite's abundance, low cost and regeneration potentials, make its further study very interesting, aiming at determining specific conditions and restrictions on its use in dealing with real water remediation problems, concerning BTEX, MTBE, TAME and probably other petroleum contaminants as well.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	1
1.1. Αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων	1
1.2. Αντικείμενο και πρωτοτυπία παρούσας διδακτορικής διατριβής	2
	1
21 Εξεταζόμενοι Ρύποι	<del>ب</del> ار
	44 ار
2.1.1. DILA	+4 ا/
2.1.1.1.1. τ ενικα	+ م
2.1.1.2. Δυναιοτητές προσροφησης	۵
2.1.2. WIDL	وع م
2122 Λυνατότριτες προσφόφραρς	
2.1.2.2. Δυναιοτητές προσροφησης	۲۲ 14
2.1.3. 17 WE 2.1.3.1 Γενικά	14
2132 Λυνατότητες ποραρόφησης	15
	15
2.2. Σατομητις	
2.2.2. Γπεξεργασία	22
223 Χρήσεις – Εφαριμονές	24
2.2.4. Χρήσεις Εφαρμότες	29
23 Ποοσοόφηση	
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος	
31. Χημικά Αντιδραστήρια	
3.2. Προσροφητικά Υλικά	
3.2.1. Χαρακτηρισμός	40
3.2.2. Επεξεργασία	42
3.3. Αναλυτική Μέθοδος HS-SPME / GC-MS	44
3.4. Πειράματα Προσρόφησης	47
3.4.1. Διαλείποντος Έργου (Διατομίτης)	47
3.4.1.1. Διερεύνηση προσροφητικής ικανότητας φυσικού διατομίτη	47
3.4.1.2. Διερεύνηση προσροφητικής ικανότητας θερμικά επεξεργασμένου διατομίτη	48
3.4.1.3. Διερεύνηση προσροφητικής ικανότητας χημικά επεξεργασμένου διατομίτη	49
3.4.1.4. Διερεύνηση επιδράσεων μήτρας (matrix effects)	50
3.4.1.5. Διερεύνηση ανταγωνιστικών φαινομένων (competitive effects)	51
3.4.1.6. Διερεύνηση εκρόφησης	53
3.4.1.7. Διερεύνηση αναγέννησης	54
3.4.2. Διαλείποντος Έργου (Λιγνίτης)	54
3.4.3. Διαλείποντος Έργου (Ενεργός Άνθρακας)	56
3.4.4. Στήλης	56
	-0
κεψαλαίο 4. Επεζεργασία Δεουμένων	59
4. ι. κινιμικα πειραματα προσροφησης οιαλειποντος εργου	59
4.2. Ιουσερμα πειραματα προσροψησης οιαλειποντος εργου	02
4.5. πειραματά προσροφησης στηνης	04

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα και Συζήτηση	67
5.1. Χαρακτηριστικά προσροφητικών υλικών	67
5.1.1. Διατομίτης <sup>#1</sup> D	67
5.1.2. Διατομίτης <sup>#2</sup> D	69
5.1.3. Διατομίτης <sup>#3</sup> D	71
5.1.4. Λιγνίτης	74
5.1.5. Ενεργός άνθρακας	76
5.1.6. Σύγκριση	76
5.2. Προσροφητική ικανότητα διατομίτη	81
5.2.1. Φυσικός διατομίτης	81
5.2.2. Θερμικά επεξεργασμένος διατομίτης	87
5.2.2.1. Διατομίτης <sup>#1</sup> D	87
5.2.2.2. Διατομίτης <sup>#2</sup> D	93
5.2.2.3. Διατομίτης <sup>#3</sup> D	99
5.2.3. Χημικά επεξεργασμένος διατομίτης	105
5.2.4. Επιδράσεις μήτρας (Matrix Effects)	116
5.2.5. Ανταγωνιστικά φαινόμενα (Competitive Effects)	118
5.2.6. Εκρόφηση	
5.2.7. Αναγέννηση	137
5.3. Σύγκριση διατομίτη με άλλα προσροφητικά υλικά	137
5.3.1. Λιγνίτης	137
5.3.2. Ενεργός άνθρακας	152
5.3.3. Γενικά	165
5.4. Προσρόφηση σε στήλες	172
5.4.1. Διατομίτης	172
5.4.2. Συνδυασμός διατομίτη και λιγνίτη	185
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα	190
	464
Βιβνιολbαφια	194

Παράρτημα Α: Θεωρία και Ανάπτυξη Αναλυτικής Μεθόδου HS-SPME/GC-MS

## Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1: Κυριότερες φυσικές ιδιότητες των εξεταζόμενων ρύπων (Hwang et al., 2010, Rosell 2005, Moller et al., 2005, Fischer et al., 2004, European Chemicals Bureau, 2001, et. al., 2000, Jacobs et al., 2001, EPA, 2004, NICNAS, 2001, www.chemicalland2 Huttunen et al., 1997)	et al., Deeb 1.com, 5
Πίνακας 2: Τα μεγαλύτερα παγκόσμια αποθέματα διατομίτη (Indian Bureau of Mines, http://ibn /diatomite.pdf).	1 <i>.nic.in</i> 16
Πίνακας 3: Ενδεικτική ορυκτολογική σύσταση διαφορετικών δειγμάτων διατομίτη σε διάφορες χ	κώρες. 18
Πίνακας 4: Ενδεικτική χημική σύσταση διαφορετικών δειγμάτων διατομίτη σε διάφορες χώρες	19
Πίνακας 5: Πρόσφατες μελέτες χρήσης διατομίτη ως προσροφητικό υλικό	31
Πίνακας 6: Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) διατομίτη <sup>#1</sup> D	67
Πίνακας 7: Χημική σύσταση διατομίτη <sup>#1</sup> D	67
Πίνακας 8: Όγκος πόρων, μέση διάμετρος πόρων και ειδική επιφάνεια (BET) διατομίτη <sup>#1</sup> D	68
Πίνακας 9: Χημική σύσταση διατομίτη <sup>#2</sup> D	69
Πίνακας 10: Όγκος πόρων, μέση διάμετρος πόρων και ειδική επιφάνεια (BET) διατομίτη <sup>#2</sup> D	70
Πίνακας 11: Χημική σύσταση διατομίτη <sup>#3</sup> D	71
Πίνακας 12: Όγκος πόρων, μέση διάμετρος πόρων και ειδική επιφάνεια (BET) φυσικού και θε επεξεργασμένου διατομίτη <sup>#3</sup> D	ερμικά 71
Πίνακας 13: Όγκος πόρων, μέση διάμετρος πόρων και ειδική επιφάνεια (BET) χημικά επεξεργας διατομίτη <sup>#</sup> 3D	τμένου 72
Πίνακας 14: Μετρούμενες τιμές pH όλων των δειγμάτων διατομίτη <sup>#3</sup> D	73
Πίνακας 15: Χημική σύσταση λιγνίτη L	75
Πίνακας 16: Όγκος πόρων, μέση διάμετρος πόρων και ειδική επιφάνεια (BET) λιγνίτη L	75
Πίνακας 17: Κατανομή εσωτερικών πόρων και ειδική επιφάνεια (BET) ενεργού άνθρακα AC	76
Πίνακας 18: Σύγκριση ορυκτολογικής και χημικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων διο <sup>#1</sup> D, <sup>#2</sup> D και <sup>#3</sup> D	ιτομίτη 77
Πίνακας 19: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένω κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων φυσικού διατομίτη (#1D, #2D κ στα μοντέλα κινητικής ψευδο–πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και σωματιδιακής διάχυσης	ν των αι <sup>#3</sup> D) δια- 83
Πίνακας 20: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένω ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων φυσικού διατομίτη ( <sup>#1</sup> D, <sup>#</sup> <sup>#3</sup> D) στα μοντέλα Henry, Freundlich και Langmuir	ν των 2D και 85
Πίνακας 21: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένω κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων θερμικά επεξεργασμένου διο <sup>#1</sup> D στα μοντέλα κινητικής ψευδο–πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης κα σωματιδιακής διάχυσης	ν των ιτομίτη ι δια- 90

- Πίνακας 22: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης επιλεγμένων δειγμάτων θερμικά επεξεργασμένου διατομίτη <sup>#1</sup>D στα μοντέλα Henry, Freundlich και Langmuir......91
- Πίνακας 23: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων θερμικά επεξεργασμένου διατομίτη <sup>#2</sup>D στα μοντέλα κινητικής ψευδο–πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και διασωματιδιακής διάχυσης......96
- Πίνακας 24: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων θερμικά επεξεργασμένου διατομίτη <sup>#2</sup>D στα μοντέλα Henry, Freundlich και Langmuir.......97

- Πίνακας 42: Παράμετροι απόδοσης προσροφητικών στηλών με <sup>#3</sup>D και <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> (C<sub>o</sub> = 5ppm, F = 21,5 ml/h, m = 35,31 g & 38,36 g, αντίστοιχα)......173
- Πίνακας 44: Παράμετροι απόδοσης προσροφητικών στηλών με <sup>#3</sup>D και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις (C<sub>o</sub> = 5 2,5 1ppm, F = 21,5 ml/h, m = 35,77 g & 34,52 g, αντίστοιχα).
- Πίνακας 46: Παράμετροι απόδοσης προσροφητικών στηλών με  $^{#3}D_{HCI}$  και διαφορετικές παροχές διαλύματος (C<sub>0</sub> = 5, F = 21,5 40 11 ml/h, m = 35,77 g & 34,52 g, αντίστοιχα).......181
- Πίνακας 48: Παράμετροι απόδοσης προσροφητικών στηλών με  $^{#3}D_{HCI}$  και  $L_{750}$  σε διαφορετικές διατάξεις (C<sub>0</sub> = 5, F = 21,5 ml/h, m = 26,84 g & 30,03 g, αντίστοιχα)......188

### Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1:	Η παραγωγή διατομίτη ανά χώρα για το έτος 2008 (IndexMundi, http://www.indexmundi.com/en/ commodities/minerals/diatomite/diatomite_t5.html). 16
Διάγραμμα 2:	Σημείο μηδενικού φορτίου της επιφάνειας του φυσικού διατομίτη <sup>#3</sup> D (σημείο τομής τριών καμπυλών)73
Διάγραμμα 3:	Σύγκριση της ειδικής επιφάνειας (α) και του όγκου των πόρων (β) των εξεταζόμενων δειγμάτων διατομίτη <sup>#1</sup> D, <sup>#2</sup> D και <sup>#3</sup> D
Διάγραμμα 4:	Σύγκριση (α) της ειδικής επιφάνειας και (β) της κατανομής των πόρων όλων των εξεταζόμενων δειγμάτων
Διάγραμμα 5:	Σύγκριση (α) της ειδικής επιφάνειας και (β) της κατανομής των πόρων των δειγμάτων <sup>#1</sup> D <sub>550</sub> , <sup>#2</sup> D <sub>550</sub> , <sup>#3</sup> D, L, L <sub>250</sub> , L <sub>550</sub> , L <sub>750</sub> και AC80
Διάγραμμα 6:	Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για κάθε ένα από τα τρία εξεταζόμενα δείγματα φυσικού διατομίτη ( <sup>#1</sup> D, <sup>#2</sup> D και <sup>#3</sup> D)81
Διάγραμμα 7:	Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ένωσης στην υδατική φάση (mmol/L) για κάθε ένα από τα τρία εξεταζόμενα δείγματα φυσικού διατομίτη ( <sup>#1</sup> D, <sup>#2</sup> D και <sup>#3</sup> D) και επιλεγμένες ενώσεις – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή ισόθερμης Freundlich
Διάγραμμα 8:	Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τα τρία θερμικά επεξεργασμένα δείγματα και τον φυσικό διατομίτη #1D – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης
Διάγραμμα 9:	Ενδεικτική σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των τεσσάρων διαφορετικών εξεταζόμενων δειγμάτων <sup>#1</sup> D, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (αρχική συγκέντρωση ενώσεων, όγκο διαλύματος, μάζα προσροφητικού υλικού, χρόνο προσρόφησης, θερμοκρασία και ανάδευση)
Διάγραμμα 10:	Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ένωσης στην υδατική φάση (mmol/L) για κάθε ένα από τα δύο εξεταζόμενα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα και τον φυσικό διατομίτη <sup>#1</sup> D – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή ισόθερμης Freundlich92
Διάγραμμα 11:	Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τα τέσσερα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα και τον φυσικό διατομίτη <sup>#2</sup> D – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης
Διάγραμμα 12:	Ενδεικτική σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των πέντε διαφορετικών εξεταζόμενων δειγμάτων <sup>#2</sup> D, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (αρχική συγκέντρωση ενώσεων, όγκο διαλύματος, μάζα προσροφητικού υλικού, χρόνο προσρόφησης, θερμοκρασία και ανάδευση)
Διάγραμμα 13:	Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ένωσης στην υδατική φάση (mmol/L) για κάθε ένα από τα

εξεταζόμενα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα και τον φυσικό διατομίτη <sup>#2</sup>D – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή ισόθερμης Freundlich.......98

- Διάγραμμα 15: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των πέντε θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων <sup>#3</sup>D......102

- Διάγραμμα 18: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των οχτώ χημικά επεξεργασμένων δειγμάτων και του αρχικού ανεπεξέργαστου δείγματος #3D......110

- Διάγραμμα 25: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του δείγματος <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> για τις ενώσεις BTEX σε υδατικό διάλυμα όλων των ενώσεων και σε υδατικό διάλυμα μόνο με BTEX.....124

- Διάγραμμα 29: Σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων αναγέννησης με χρήση του δείγματος #3D<sub>HCI</sub> και φυσικού νερού λίμνης (Σειρά Α) και θαλλάσης (Σειρά Β)......138

Διάγραμμα 38:	Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα σε υπερκάθαρο νερό, νερό λίμνης και θαλάσσης, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (αρχική συγκέντρωση ενώσεων, όγκο διαλύματος, μάζα προσροφητικού υλικού, χρόνο προσρόφησης, θερμοκρασία και ανάδευση)
Διάγραμμα 39:	Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ένωσης στην υδατική φάση (mmol/L) για τον ενεργό άνθρακα και τα δείγματα L και L <sub>750</sub> – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή ισόθερμης Freundlich
Διάγραμμα 40:	Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τον ενεργό άνθρακα κατά τη διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων διερεύνησης ανταγωνιστικών φαινομένων – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης.
Διάγραμμα 41:	Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα για τις ενώσεις BTEX, MTBE και TAME σε υδατικό διάλυμα όλων των ενώσεων και σε υδατικό διάλυμα μόνο με BTEX ή MTBE ή TAME
Διάγραμμα 42:	Διακύμανση κόστους διαφορετικών προσροφητικών υλικών
Διάγραμμα 43:	Καμπύλη υπέρβασης για τις στήλες προσρόφησης με <sup>#3</sup> D και <sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub> (C <sub>o</sub> = 5ppm, F = 21,5 ml/h, m = 35,31 g & 38,36 g, αντίστοιχα)
Διάγραμμα 44:	Καμπύλη υπέρβασης για τις στήλες προσρόφησης με $^{#3}D_{HCI}$ και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις (C <sub>0</sub> = 5 – 2,5 - 1ppm, F = 21,5 ml/h, m = 35,77 g & 34,52 g, αντίστοιχα)177
Διάγραμμα 45: Η δ	Καμπύλη υπέρβασης για τις στήλες προσρόφησης με <sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub> και διαφορετικές παροχές διαλύματος (C₀ = 5, F = 21,5 – 40 – 11 ml/h, m = 36,10 g & 36,50 g, αντίστοιχα)182
Διάγραμμα 46:	Καμπύλη υπέρβασης για τις στήλες προσρόφησης με $^{#3}D_{HCI}$ κιαι $L_{750}$ ως μίγμα και διακριτά στρώματα (C <sub>0</sub> = 5, F = 21,5 ml/h, m = 26,84 g & 30,03 g, αντίστοιχα) 186

### Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1: Όψη διαφορετικών ειδών διατόμων σε διάφορα δείγματα διατομίτη με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Koukouzas, 2007, Jia et al., 2008)......17

Εικόνα 2:	Όψη των	΄ διατόμων	των	δειγμάτων	α)	<sup>#3</sup> D <sub>raw</sub> ,	b)	<sup>#3</sup> D <sub>550</sub> ,	c)	#3D <sub>HCI</sub>	και	d)	$^{\#3}D_{H2SO4}$	με	χρήση
	ηλεκτρονι	κού μικροσ	коπί	ου σάρωσr	אן.						•••••				74

### Περιεχόμενα Σχημάτων

Σχήμα 1: Ε	Ενδεικτική μορφή πλουμίου ρύπανσης σε ομογενή υδροφορέα, λόγω διαρροής βενζίνη	-,
ι	που περιείχε MTBE1	1
Σχήμα 2: Η	ł δομή των ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια του διατομίτη και η διεργασία αφυδάτωση	ς
(	αυτού <i>(Yuan et al., 2004).</i> 2	2
Σχήμα 3: Γι	ραφική επεξήγηση της διεργασίας της προσρόφησης ενός συστατικού στον ενεργό άνθρακ	α
(	(Metcalf and Eddy, 2003)3	5
Σχήμα 4: Ε	νδεικτική γραφική απεικόνιση της διεργασίας της προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου. 3	7
Σχήμα 5: Ε	νδεικτική μορφή των ισόθερμων προσρόφησης Freundlich, Langmuir και Henry3	7
Σχήμα 6: Ιδ	δεατή καμπύλη "υπέρβασης" <i>(Al-Degs et al., 2009).</i> 6	5

# Κεφάλαιο 1

\_

## Εισαγωγή

1.1. Αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων	.1
1.2. Αντικείμενο και πρωτοτυπία παρούσας διδακτορικής διατριβής	.2

#### 1.1. Αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων

Ακόμη και στην σημερινή εποχή, που η περιβαλλοντική συνείδηση έχει θεωρητικά αναπτυχθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό και η προστασία του περιβάλλοντος δεν αποτελεί πλέον άγνωστη έννοια, η εμφάνιση φαινομένων ρύπανσης εδαφών και κατ' επέκταση υπογείων και επιφανειακών υδάτων είναι δυστυχώς ιδιαίτερα συχνή, θέτοντας σε σοβαρό κίνδυνο τόσο τα φυσικά οικοσυστήματα, όσο και την ανθρώπινη υγεία. Ο αριθμός των πιθανών πηγών ρύπανσης, αλλά και των ενδεχόμενων ρύπων στις σύγχρονες ανεπτυγμένες κοινωνίες, είναι πραγματικά μεγάλος, καθιστώντας επιτακτική την ανάπτυξη εξειδικευμένων, κατάλληλων τεχνολογιών αποκατάστασης των εκάστοτε ρυπασμένων υδάτων.

Ειδικά η ρύπανση υπογείων υδάτων από πετρελαιοειδή (π.χ. βενζίνη) απαντάται σε αμέτρητα πεδία ανά τον κόσμο, γεγονός το οποίο συνδέεται άμεσα με την ευρύτατη χρήση τέτοιου είδους προϊόντων σε όλες σχεδόν τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Μάλιστα, τυπικοί πετρελαϊκοί ρύποι απαντώνται όχι μόνο σε υδροφορείς που υπόκεινται ή βρίσκονται πλησίων μεγάλων βιομηχανικών εγκαταστάσεων, αλλά και σε θεωρητικά περιβαλλοντικά αναβαθμισμένες περιοχές, καθώς πλέον συχνή και κοινή πηγή έκλυσης αυτών μπορούν να αποτελέσουν ακόμη και τα πρατήρια βενζίνης.

Η αντιμετώπιση των πετρελαϊκών ρύπων έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα εδώ και πολλές δεκαετίες, με αποτέλεσμα να έχουν αναπτυχθεί πολλές αποδοτικές τεχνολογίες αποκατάστασης υδάτων ρυπασμένων από πετρελαιοειδή και ειδικότερα τα συστατικά βενζόλιο – τολουόλιο – αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια (BTEX: Benzene – Toluene – Ethylbenzene – Xylene). Μεταξύ αυτών ξεχωρίζει η προσρόφηση, η οποία παρουσιάζει σημαντικότατα πλεονεκτήματα, συμπεριλαμβανομένης της απλότητας και της ευελιξίας στην εφαρμογή της (είτε ex-situ, είτε in-situ), καθώς και της επίτευξης υψηλών αποδόσεων. Κύριο «όπλο» αυτής αποτελεί ο ενεργός άνθρακας, που έχει αποδειχθεί άριστος προσροφητής οργανικών εν γένει ρύπων.

Παρόλα αυτά, ο ενεργός άνθρακας έχει ταυτιστεί με την δαπάνη υψηλού κόστους για την κατασκευή και την συντήρηση συστημάτων προσρόφησης, με αποτέλεσμα η αντικατάσταση αυτού από κατά προτίμηση φυσικά, άφθονα και φτηνά προσροφητικά υλικά να προσελκύει το έντονο ενδιαφέρον πολλών ερευνητών και όχι μόνο. Η αναγκαιότητα αντικατάστασης του ενεργού άνθρακα, όπου αυτό είναι εφικτό, ενισχύεται από δύο ακόμη παράγοντες: 1. την αδυναμία του ενεργού άνθρακα να αντιμετωπίσει εξίσου αποδοτικά με την πλειοψηφία των οργανικών ενώσεων, ορισμένους ρύπους, που παρουσιάζουν χαμηλή τάση προσρόφησης σε αυτόν (π.χ. μέθυλο τριτοταγής βουτυλαιθέρας – MTBE: Methyl Tertiary Butyl Ether), 2. το γεγονός ότι το υψηλό κόστος του ενεργού άνθρακα μπορεί να αποτελέσει ανασταλτικό παράγοντα για την αντιμετώπιση μικρής κλίμακας φαινομένων ρύπανσης υπογείων υδάτων, ιδιαίτερα όταν το εν λόγω κόστος επιβαρύνει μικρές κοινότητες και δήμους, με αποτέλεσμα τέτοιου είδους περιστατικά να αγνοούνται και να καλύπτονται. Στα πλαίσια της αναζήτησης πιθανών αντικαταστατών του ενεργού άνθρακα, έχουν εξεταστεί πολλά φυσικά (π.χ. ζεόλιθοι), αλλά και τεχνητά (π.χ. συνθετικές ρητίνες) υλικά, τα οποία επέδειξαν προσροφητική ικανότητα μικρότερη, ίση ή και μεγαλύτερη από αυτόν ως προς συγκεκριμένες ενώσεις. Γενικά, στην διεθνή βιβλιογραφία, οι υπάρχουσες μελέτες έχουν πάντοτε ως κύριο κριτήριο της καταλληλότητας ενός υλικού για την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων την προσροφητική του ικανότητα, αλλά συχνά αγνοούν την αφθονία και/ ή το κόστος αυτού, υποδυκνείοντας πιθανές λύσεις, οι οποίες πρακτικά είναι οικονομικά μη συμφέρουσες.

Ο διατομίτης αποτελεί ένα φυσικό υλικό, το οποίο βρίσκεται σε αφθονία σε πολλά μέρη του κόσμου (συμπεριλαμβανομένης και της Ελλάδας), με αποτέλεσμα η τιμή προμήθειάς του να είναι ιδιαίτερα χαμηλή, τουλάχιστον σε σχέση με εκείνη του ενεργού άνθρακα. Τα φυσικά χαρακτηριστικά που διαθέτει (π.χ. μεγάλη ειδική επιφάνεια) και η έως τώρα χρήση αυτού σε διάφορες εφαρμογές (π.χ. ως διηθητικό μέσο), καθιστούν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα την διερεύνηση της καταλληλότητάς του ως προσροφητικό μέσο και πιο συγκεκριμένα ως προσροφητικό μέσο τυπικών πετρελαϊκών ρύπων (BTEX, MTBE, κα.) και αποτέλεσαν κινητήρια δύναμη της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

#### 1.2. Αντικείμενο και πρωτοτυπία παρούσας διδακτορικής διατριβής

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελεί η διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης διατομίτη για την προσρόφηση κοινών πετρελαϊκών ρύπων από ρυπασμένα ύδατα, με στόχο την αποκατάσταση αυτών. Πιο συγκεκριμένα, διερευνάται η προσροφητική ικανότητα του διατομίτη, είτε στην φυσική του μορφή, είτε έπειτα από κατάλληλη θερμική και / ή χημική επεξεργασία, ως προς τα συστατικά BTEX, MTBE και TAME (τριτοταγή άμυλο μεθυλαιθέρα) από υδατικά διαλύματα.

Η σημασία της διδακτορικής διατριβής έγκειται κυρίως στα εξής:

- οι εξεταζόμενοι ρύποι είναι ιδιαίτερα κοινοί, συνυπάρχουν σε πολλά ρυπασμένα πεδία και ως εκ τούτου σε πολλούς επιστήμονες και μηχανικούς θα μπορούσαν να φανούν αξιοποιήσιμα τα αποτελέσματά της,
- οι εξεταζόμενοι ρύποι παρουσιάζουν αρκετές διαφορές στις ιδιότητές τους (π.χ. διαλυτότητα, πτητικότητα, κτλ) και κατ' επέκταση στη συμπεριφορά τους εντός του νερού (π.χ. εντός ενός υπόγειου υδροφορέα) και στις υφιστάμενες δυνατότητες ταυτόχρονης απομάκρυνσής τους από αυτό μέσω της διεργασίας της προσρόφησης,
- 3. το υποψήφιο προσροφητικό υλικό (διατομίτης) είναι άφθονο και φτηνό,
- 4. οι εφαρμοσθείσες επεξεργασίες του υποψήφιου προσροφητικού υλικού, με στόχο την βελτίωση της απόδοσής του, δεν επιφέρουν σημαντική αύξηση του κόστους χρήσης αυτού,

Η <u>πρωτοτυπία</u> της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής εντοπίζεται αφενός στο ότι δεν έχει ποτέ διερευνηθεί η δυνατότητα προσρόφησης των BTEX, MTBE και TAME από υδατικό διάλυμα με χρήση διατομίτη και αφετέρου ότι στα πλαίσια της εν λόγω διερεύνησης έχουν χρησιμοποιηθεί τρεις διαφορετικές υδατικές μήτρες (υπερκάθαρο νερό και φυσικό νερό λίμνης και θάλασσας), παρέχοντας ρεαλιστικά αποτελέσματα ως προς την απόδοση του συγκεκριμένου προσροφητικού υλικού. Επιπλέον, έχουν μελετηθεί φαινόμενα ανταγωνισμού μεταξύ των εξεταζόμενων ρύπων, καθώς και δυνατότητες εκρόφησης αυτών και αναγέννησης του χρησιμοποιημένου διατομίτη.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής αναπτύχθηκε και βελτιστοποιήθηκε από την αρχή μια νέα μέθοδος μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Micro-Extraction – SPME) σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία και φασματογραφία μάζας (Gas Chromatography / Mass Spectrometry – GC/MS), για την ταυτόχρονη ανάλυση των εξεταζόμενων ρύπων.

Πιο αναλυτικά, στόχους της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελούν τα εξής:

- Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης BTEX, MTBE και TAME σε φυσικό, θερμικά και χημικά τροποποιημένο διατομίτη.
- Ο προσδιορισμός των ισόθερμων προσρόφησης BTEX, MTBE και TAME σε φυσικό, θερμικά και χημικά τροποποιημένο διατομίτη.
- 3. Η διερεύνηση φαινομένων μήτρας (matrix effects)
- 4. Η διερεύνηση ανταγωνιστικών φαινομένων (competitive effects).
- 5. Η μελέτη της εκρόφησης των BTEX, MTBE και TAME από φυσικό, θερμικά ή χημικά τροποποιημένο διατομίτη (βάσει των αποτελεσμάτων των προηγούμενων σταδίων).
- 6. Η μελέτη της αναγέννησης του χρησιμοποιημένου προσροφητικού υλικού.
- Η σύγκριση των αποτελεσμάτων για τον διατομίτη με εκείνα άλλων φυσικών προσροφητικών υλικών (π.χ. λιγνίτης).
- Η χρήση στηλών για την μελέτη της προσρόφησης BTEX, MTBE και TAME σε φυσικό, θερμικά ή χημικά τροποποιημένο διατομίτη ή μίγματος αυτού με άλλα φυσικά προσροφητικά υλικά.

Απώτερος στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η συμβολή στην ευρύτερη μελέτη, που εκπονείται, για την αποκατάσταση υπογείων υδάτων από τυπικούς πετρελαϊκούς ρύπους, με την υπόδειξη των προσροφητικών δυνατοτήτων ενός φτηνού και άφθονου υλικού, που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σχετικά εύκολα και με χαμηλό κόστος για την αντιμετώπιση τουλάχιστον περιορισμένης έκτασης και έντασης φαινομένων ρύπανσης.

# Κεφάλαιο 2

\_

# Θεωρητικό

# Μέρος

4
4
4
8
9
9
14
15
15
16
22
24
29

#### 2.1. Εξεταζόμενοι Ρύποι

Οι ρύποι, οι οποίοι μελετήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, είναι οι εξής:

- Βενζόλιο (Benzene)
- Τολουόλιο (Toluene)
- Αιθυλοβενζόλιο (Ethylbenzene)
- Ξυλόλια (m-, p-, o-Xylenes)
- Μέθυλο τριτοταγής βουτυλαιθέρας (Methyl Tertiary Butyl Ether MTBE)
- Τριτοταγής άμυλο μεθυλαιθέρας (Tertiary Amyl Methyl ether TAME)

Ο λόγος επιλογής των συγκεκριμένων ρύπων ήταν αφενός το γεγονός ότι αποτελούν τυπικούς πετρελαϊκούς ρύπους, που συνυπάρχουν σε πολλά ρυπασμένα πεδία και ως εκ τούτου σε πολλούς επιστήμονες και μηχανικούς θα μπορούσαν να φανούν αξιοποιήσιμα τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής και αφετέρου το ότι παρουσιάζουν αρκετές διαφορές στις ιδιότητές τους (Πίνακας 1) (π.χ. διαλυτότητα, πτητικότητα, κτλ) και κατ' επέκταση στη συμπεριφορά τους εντός του νερού (π.χ. εντός ενός υπόγειου υδροφορέα) και στις υφιστάμενες δυνατότητες απομάκρυνσής τους από αυτό μέσω της διεργασίας της προσρόφησης.

#### 2.1.1. BTEX

#### 2.1.1.1. Γενικά

Ο όρος BTEX εκπροσωπεί τις χημικές ενώσεις βενζόλιο (benzene), τολουόλιο (toluene), αιθυλοβενζόλιο (ethylbenzene) και ξυλόλια (m-, p-, o-xylenes), οι οποίες ανήκουν στα πτητικά οργανικά συστατικά (VOC – volatile organic compounds), που απαντώνται κυρίως σε πετρελαϊκά προϊόντα, όπως τη βενζίνη και το ντίζελ (U.S. EPA - http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/glossary .htm#b).

Γενικά, τα BTEX ανήκουν στην οικογένεια των μονοκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και έχουν σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, λόγω της τοξικότητάς τους. Κάθε μια ένωση χωριστά παρουσιάζει τα δικά της φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και διαθέτει γενικά ιδιότητες (βλ. Πίνακα 1), οι οποίες διαφέρουν εν μέρει μεταξύ τους, γεγονός που έχει επιτρέψει την αξιοποίηση κάθε μιας εξ' αυτών σε διαφορετικές βιομηχανικές εφαρμογές / χρήσεις.

Οι συγκεκριμένες χημικές ενώσεις απαντώνται ιδιαίτερα συχνά σε ρυπασμένα εδάφη και υπόγειους υδροφορείς, κυρίως ως αποτέλεσμα διαρροών πετρελαϊκών προϊόντων από δεξαμενές αποθήκευσης, αγωγούς μεταφοράς, διυλιστήρια, κα.. Στο υπέδαφος (ανάλογα πάντα και με τις εκάστοτε επικρατούσες συνθήκες) ένα μέρος αυτών των ενώσεων θα εξατμιστεί στον εδαφικό αέρα και / ή στην

Ιδιότητα / Ρύπος	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλοβενζόλιο	m-ξυλόλιο	p-ξυλόλιο	ο-ξυλόλιο	MTBE	TAME
Χημική δομή	$\bigcirc$	CH <sub>3</sub>	О-сн <sub>2</sub> сн <sub>3</sub>	СНэ	CH3 CH3	СН-снз	CH <sub>s</sub>   H <sub>s</sub> C-C-O-CH <sub>s</sub>   CH <sub>s</sub>	СН3 Н3С-СН2-С-ОСН3 СН3
Μοριακός τύπος	$C_6H_6$	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	$C_8H_{10}$	$C_8H_{10}$	$C_8H_{10}$	$C_8H_{10}$	$C_5H_{12}O$	$C_6H_{14}O$
Μοριακό βάρος (g/mol)	78	92	106	106	106	106	88	102
Πυκνότητα (g/cm³ – 20∘C)	0,8787	0,8669	0,867	0,86	0,861	0,8802	0,741	0,77
Διαλυτότητα στο νερό (mg/L – 20ºC)	1.700	515	152	162	198	175	40.000 - 54.300	2.600 - 20.000
Σταθερά Henry (kPa⋅m³/mol - 25ºC)	0,55	0,67	0,80	0,70	0,71	0,50	0,04 (20°C)	0,09 (20°C)
Τάση ατμών (mm Hg – 20°C)	95,2	28,4	9,5	6,15	6,5	6,6	249 (25°C)	68-75
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K <sub>ow</sub> – 20ºC)	2,13	2,69	3,15	3,20	3,15	3,13	1,12	1,68
Συντελεστής κατανομής στον οργανικό άνθρακα (log K <sub>oc</sub> - 25ºC)	1,99	2,03	2,21		2,2 – 2,56		1,09-1,57	1,75-1,82
Σημείο τήξης (°C)	5,5	-93	-95	-48	13,2	-24	-109	-80
Σημείο βρασμού (ºC)	80,1	110,6	136	139	138,5	144,4	55,2	86,3

Πίνακας 1: Κυριότερες φυσικές ιδιότητες των εξεταζόμενων ρύπων (Hwang et al., 2010, Rosell et al., 2005, Moller et al., 2005, Fischer et al., 2004, European Chemicals Bureau, 2001, Deeb et. al., 2000, Jacobs et al., 2001, EPA, 2004, NICNAS, 2001, www.chemicalland21.com, Huttunen et al., 1997).

ατμόσφαιρα, κάποιο άλλο θα προσροφηθεί στα εδαφικά σωματίδια, ενώ ένα τρίτο σημαντικό μέρος αυτών θα διαλυθεί στο νερό και θα ταξιδέψει μαζί του, σύμφωνα με την κατεύθυνση της υπόγειας ροής (Virtzinia Tech - http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/gwprimer/btex/btex.html).

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται χωριστά οι εν λόγω χημικές ενώσεις, δίνοντας έμφαση στα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες αυτών.

#### <u>Βενζόλιο</u>

Το βενζόλιο είναι ένα διάφανο, πτητικό και εύφλεκτο υγρό, με χαρακτηριστική οσμή (αντιληπτή σε συγκέντρωση ίση ή μεγαλύτερη των 5 mg/m<sup>3</sup>), το οποίο αποτελεί φυσικό συστατικό του αργού πετρελαίου. Χρησιμοποιείται ευρέως ως πρόσθετο συστατικό της βενζίνης (για την αύξηση του αριθμού των οκτανίων της), αλλά και στη βιομηχανία για την παραγωγή, μεταξύ άλλων, φαρμάκων, πλαστικών, λιπαντικών, εκρηκτικών και χρωμάτων (EPA - http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/benzene .html).

Η έκθεση σε βενζόλιο μπορεί να έχει πολύ σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία, καθώς έχει αποδειχθεί ότι 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. Βάσει των διαθέσιμων στοιχείων και μελετών, η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβάλλοντος έχει χαρακτηρίσει το βενζόλιο ως καρκινογόνο ένωση.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, το βενζόλιο είναι το συστατικό με το μικρότερο μοριακό βάρος (78 g/mol) από τα BTEX, καθώς επίσης και τη μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό (1.700 mg/L στους 20 °C). Είναι ιδιαίτερα πτητικό στην καθαρή του μορφή, με τάση ατμών ίση με 95,2 mm Hg, αλλά όταν διαλυθεί στο νερό η τάση εξάτμισής του είναι μικρή (σταθερά του Νόμου του Henry ίση με μόλις 0,55 kPa·m<sup>3</sup>/mol στους 25 °C). Βάσει της τιμής του συντελεστή κατανομής στον οργανικό άνθρακα K<sub>oc</sub> (1,99 στους 25 °C), το βενζόλιο παρουσιάζει την μικρότερη τάση προσρόφησης, σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά BTEX.

#### <u>Τολουόλιο</u>

Το τολουόλιο είναι ένα διάφανο, εύφλεκτο, διαθλαστικό υγρό με επίσης χαρακτηριστική οσμή (αντιληπτή σε συγκέντρωση ίση ή μεγαλύτερη των 2,9 ppm), το οποίο ελαφρώς διαλύεται στο νερό. Χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλύτης στη βιομηχανία για χρώματα, πλαστικά, μελάνια, κόλλες, δέρματα και άλλα χημικά παράγωγα. Όπως και το βενζόλιο, μπορεί επίσης να αυξήσει τα οκτάνια σε καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης (EPA - http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/toluene.html).

Η εισπνοή μικρών ποσοτήτων τολουολίου μπορεί να μην αποδεικνύεται τοξική, όμως σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί ναυτίες, ενώ σε μεγάλα χρονικά διαστήματα μπορεί να προκαλέσει μη αναστρέψιμες εγκεφαλικές βλάβες. Η πολύ μικρή διαλυτότητα του τολουολίου στο νερό επηρεάζει και το μεταβολισμό του στο ανθρώπινο σώμα, εμποδίζοντας την αποβολή του από αυτό. Η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβάλλοντος δεν έχει ταξινομήσει το τολουόλιο ως καρκινογόνο ένωση.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, το τολουόλιο είναι το συστατικό με το δεύτερο μικρότερο μοριακό βάρος (92 g/mol) από τα BTEX. Τόσο η διαλυτότητά του στο νερό, όσο και η τάση ατμών του, είναι σχεδόν υποτριπλάσιες από εκείνες του βενζολίου (515 mg/L και 28,4 mm Hg στους 20 °C, αντίστοιχα), γεγονός το οποίο το καθιστά πιο πτητικό στο νερό, αλλά λιγότερο πτητικό στην καθαρή του μορφή, σε σχέση με το βενζόλιο. Βάσει της τιμής του συντελεστή κατανομής στον οργανικό άνθρακα K<sub>oc</sub> (2,03 στους 25 °C), το τολουόλιο παρουσιάζει την δεύτερη μικρότερη τάση προσρόφησης, σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά BTEX.

#### <u>Αιθυλοβενζόλιο</u>

Το αιθυλοβενζόλιο είναι ένα άχρωμο και εύφλεκτο υγρό, το οποίο μυρίζει όπως η βενζίνη (αντιληπτή οσμή σε συγκέντρωση ίση ή μεγαλύτερη των 2,3 ppm) και είναι σχετικά αδιάλυτο στο νερό. Σε υγρή μορφή επιπλέει στην επιφάνεια του νερού και μπορεί να προκαλέσει ανάφλεξη και φωτιά. Χρησιμοποιείται κυρίως στην πετροχημική βιομηχανία, στην παραγωγή στυρενίου και συνθετικών πολυμερών, ως διαλύτης και ως συστατικό της ασφάλτου, καυσίμων, χρωμάτων, μελανιών και καπνού (EPA -http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/ethylben.html).

Η έκθεση σε αιθυλοβενζόλιο μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό στα μάτια, το συκώτι και το αναπνευστικό σύστημα, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλούνται ζαλάδες και λιποθυμίες, έως και θάνατος. Η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβάλλοντος δεν έχει ταξινομήσει το τολουόλιο ως καρκινογόνο ένωση.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, το αιθυλοβενζόλιο διαθέτει το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, μαζί με τα ξυλόλια (106 g/mol), από τα BTEX, καθώς επίσης και τη μικρότερη διαλυτότητα στο νερό (152 mg/L στους 20 °C). Με τάση ατμών ίση με 9,5 mm Hg, δεν θεωρείται μεν ιδιαίτερα πτητικό στην καθαρή του μορφή, σε σχέση με τα άλλα BTEX, αλλά όταν διαλυθεί στο νερό παρουσιάζει την μεγαλύτερη τάση εξάτμισης (σταθερά του Νόμου του Henry ίση με 0,80 kPa·m<sup>3</sup>/mol στους 25 °C). Βάσει της τιμής του συντελεστή κατανομής στον οργανικό άνθρακα K<sub>oc</sub> (2,21 στους 25 °C), το αιθυλοβενζόλιο παρουσιάζει σημαντική τάση προσρόφησης, σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά BTEX.

#### <u>Ξυλόλια</u>

Με τον γενικό όρο ξυλόλια περιγράφεται μια ομάδα τριών συστατικών της βενζίνης, η οποία περιλαμβάνει τα όρθο- (ο), μετά- (m), πάρα- (p) ισομερή του διμεθυλοβενζολίου. Τα ξυλόλια ως μίγμα είναι ένα διαφανές και εύφλεκτο υγρό, που είναι πρακτικά αδιάλυτο στο νερό και έχει χαρακτηριστική γλυκιά οσμή. Τα ξυλόλια απαντώνται στο πετρέλαιο και στο κάρβουνο, ενώ παράλληλα χρησιμοποιούνται ως διαλύτες σε βιομηχανίες εκτύπωσης, ελαστικών και δερμάτων (http://www.epa. gov/ttnatw01/ hlthef/xylenes.html).

Τα ξυλόλια επηρεάζουν κυρίως τον εγκέφαλο και προκαλούν πονοκεφάλους, αδυναμία των μυών, ζαλάδες και χάσιμο ισορροπίας, μειωμένες αντιδράσεις, κενά μνήμης, πόνους στο στομάχι, ενώ είναι επίσης υπεύθυνα για ερεθισμούς σε δέρμα, μάτια και αναπνευστικό σύστημα (δυσκολία στην αναπνοή). Σε πολύ υψηλά επίπεδα έκθεσης μπορεί να προκληθεί θάνατος. Η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβάλλοντος δεν έχει ταξινομήσει τα ξυλόλια ως καρκινογόνες ενώσεις.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, τα ξυλόλια διαθέτουν το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, μαζί με το αιθυλοβενζόλιο (106 g/mol), από τα BTEX, καθώς και χαμηλή διαλυτότητα στο νερό (162-198 mg/L στους 20 °C). Με τάση ατμών από 6,15 έως 6,6 mm Hg, δεν θεωρούνται ιδιαίτερα πτητικά στην καθαρή τους μορφή, σε σχέση με τα άλλα BTEX, αλλά όταν διαλυθούν στο νερό παρουσιάζουν σημαντική τάση εξάτμισης (σταθερά του Νόμου του Henry ίση με 0,5 – 0,71 kPa·m<sup>3</sup>/mol στους 25 °C). Βάσει της τιμής του συντελεστή κατανομής στον οργανικό άνθρακα K<sub>oc</sub> (2,2 – 2,56 στους 25 °C), τα ξυλόλια παρουσιάζουν σημαντική τάση προσρόφησης, σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά BTEX.

Τα συστατικά BTEX, λόγω της ιδιαίτερα συχνής εμφάνισής τους σε ρυπασμένα πεδία παγκοσμίως, έχουν μελετηθεί εντατικά, γεγονός το οποίο σε συνδυασμό με τα χαρακτηριστικά, που διαθέτουν, οδήγησε στην επιτυχή εφαρμογή πολλών διαφορετικών διεργασιών απομάκρυνσής τους από το νερό, συμπεριλαμβανομένων της βιοαποδόμησης, της εκφύσησης με αέρα, της οξείδωσης και της προσρόφησης, με διαφορετικά μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα έκαστη.

#### 2.1.1.2. Δυνατότητες προσρόφησης

Η απομάκρυνση των BTEX από υδατικά διαλύματα (και όχι μόνο) μέσω της προσρόφησης αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη, αλλά και αποτελεσματική, πρακτική, η οποία παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες διαθέσιμες πρακτικές, όπως τη βιοαποδόμηση και την οξείδωση. Το κυριότερο ίσως πλεονέκτημά της είναι το γεγονός ότι τα BTEX δεν καταστρέφονται, αλλά είναι δυνατόν να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν (*Lin and Huang, 1999*).

Ο ενεργός άνθρακας παρουσιάζεται να είναι το πλέον αποδοτικό και ευρέως χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό για τα BTEX (Daifullah and Girgis, 2003), επιτυγχάνοντας ιδιαίτερα υψηλές αποδόσεις. Το υψηλό κόστος του δεν έχει αποτρέψει σε σημαντικό βαθμό την χρήση του για την απομάκρυνση των συγκεκριμένων ρύπων από υδατικά διαλύματα και ως εκ τούτου οι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία μελέτες για την εξεύρεση εναλλακτικών προσροφητικών υλικών για τα BTEX είναι ελάχιστες.

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για την προσρόφηση των BTEX από υδατικά διαλύματα έχουν χρησιμοποιηθεί ακόμη διάφορες ρητίνες (Lin and Huang, 1999) και οργανικές άργιλοι (Sharmasarkar et al., 2000, Carmody et al., 2007). Συγκεκριμένα, οι ρητίνες έχουν υιοθετηθεί ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές, λόγω της σχετικά εύκολης αναγέννησής τους (Lin and Huang, 1999). Πλέον πρόσφατες μελέτες (Lu et al., 2008, Su et al., 2010a, b) εξετάζουν την χρήση νανοϋλικών από άνθρακα για την προσρόφηση των BTEX από υδατικά διαλύματα.

#### 2.1.2. MTBE

#### 2.1.2.1. Γενικά

Ο MTBE αποτελεί ένα άχρωμο, εύφλεκτο και καύσιμο υγρό, το οποίο είναι πτητικό, με χαμηλό σημείο τήξης και βρασμού, υψηλή τάση ατμών και χαμηλή τάση προσρόφησης. Επίσης, παρουσιάζει σημαντική διαλυτότητα τόσο σε οργανικούς διαλύτες, όσο και στο νερό (*Jacobs et al., 2001*).

Ο MTBE αποτελεί ένα ανθρωπογενές χημικό, το οποίο δεν έχει ανιχνευθεί ποτέ στο περιβάλλον από φυσικές πηγές. Η κύρια χρήση του είναι ως πρόσθετο συστατικό της αμόλυβδης βενζίνης, το οποίο άρχισε να χρησιμοποιείται στα μέσα της δεκαετίας του 1970, αρχικά σε χαμηλά ποσοστά (2-5 % κ.β.) με στόχο την αύξηση των οκτανίων της βενζίνης και στη συνέχεια σε υψηλότερα ποσοστά (11-15 % κ.ο.) για την αύξηση της απόδοσης της καύσης της βενζίνης και τον περιορισμό της εκπομπής ανεπιθύμητων αέριων ρύπων (European Chemicals Bureau, 2001). Ανάλογα με την εκάστοτε εταιρία παραγωγής βενζίνης και την χώρα δραστηριοποίησης αυτής, η περιεκτικότητα του MTBE στην βενζίνη κυμαίνεται από 0 έως και 15 % κ.β. (Fabritus et al, 2005).

Μια άλλη λιγότερο εκτεταμένη χρήση του MTBE είναι ως ενδιάμεσο προϊόν της παραγωγικής διαδικασίας ισοβουτυλενίου υψηλής καθαρότητας. Επίσης, ο MTBE στην καθαρή του μορφή χρησιμοποιείται ως διαλύτης στην φαρμακοβιομηχανία ή ακόμη και ως κινητή φάση στην χρωματογραφία (*European Chemicals Bureau, 2001*).
Κεφάλαιο 2

Αμέσως μετά την εξάπλωση της χρήσης του MTBE στη βενζίνη, ιδιαίτερα σε ορισμένες πολιτείες των Η.Π.Α., εκφράστηκαν πολλά παράπονα για εμφάνιση συμπτωμάτων ναυτίας, ζαλάδας, ερεθισμών στα μάτια και στο λαιμό, καθώς επίσης και αναπνευστικών προβλημάτων. Η έκταση και η ένταση των εν λόγω παραπόνων σταδιακά πήρε πολύ μεγάλες διαστάσεις, οδηγώντας στη διεξαγωγή ελέγχων από υγειονομικές υπηρεσίες, οι οποίοι απέδειξαν την ύπαρξη MTBE στο αίμα της πλειονότητας των ανθρώπων που εμφάνιζαν τα παραπάνω συμπτώματα *(Jacobs et al., 2001)*. Τελικά, δημιουργήθηκε μια ισχυρή διαμάχη μεταξύ των εταιριών παραγωγής και χρήσης MTBE, των απλών πολιτών και των εκάστοτε αρμόδιων αρχών. Από τη μια πλευρά, οι εταιρίες παρουσίαζαν στοιχεία ποιότητας αέρα, τα οποία έδειχναν σημαντική μείωση της συγκέντρωσης επικινδύνων ρύπων (π.χ. CO) στην ατμόσφαιρα των περιοχών που χρησιμοποιούσαν βενζίνη με MTBE, ενώ παράλληλα τόνιζαν την ανυπαρξία επιστημονικών μελετών και αποδείξεων για την πιθανή τοξικότητα του MTBE στον άνθρωπο μέσω εισπνοής. Από την άλλη πλευρά, τα παράπονα και η διεξαγωγή μελετών σχετικά με την αρνητική επίδραση του MTBE στην ανθρώπινη υγεία συνεχώς αυξάνονταν.

Πολύ σύντομα αποκαλύφθηκε και μια νέα, ιδιαίτερα σημαντική, αρνητική επίδραση του MTBE, η οποία δεν μπορούσε να τεθεί υπό καμία αμφισβήτηση και αφορούσε στην εκτεταμένη ρύπανση του εδάφους και των υπογείων υδάτων από αυτόν. Η μη πλήρης γνώση της υφιστάμενης κατάστασης ρύπανσης, σε συνδυασμό με την επίσης περιορισμένη μελέτη των πιθανών επιπτώσεων του MTBE στην ανθρώπινη υγεία, προσέδωσε στην όλη κατάσταση «δραματικές» διαστάσεις. Έως το 1994 περισσότερα από 1,5 εκατομμύρια διαφορετικά πεδία στις Η.Π.Α. παρουσίαζαν εκτεταμένη ρύπανση από MTBE *(Jacobs et al., 2001)*.

Στην Ευρώπη, ο MTBE έχει επίσης ανιχνευθεί σε πολλά διαφορετικά πεδία/ περιβαλλοντικά μέσα (Rosell et al., 2006). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο MTBE έχει ανιχνευθεί σε πόσιμο νερό και δείγματα χιονιού διαφορετικών πόλεων της Γερμανίας (σε συγκεντρώσεις από 17 έως και 712ng/L και 11 έως 631ng/L, αντίστοιχα) (Kolb and Puttnann, 2006a, 2006b), σε σημεία των εκβολών του ποταμού Tamar στο Ηνωμένο Βασίλειο (σε συγκεντρώσεις έως και 194ng/L) (Guitart et al., 2004), σε δείγματα βροχής σε διαφορετικές πόλεις της Γερμανίας (σε συγκεντρώσεις έως και 85ng/L) (Achten et al., 2001), σε λίμνη της Ελβετίας (σε συγκεντρώσεις έως και 1,4μg/L) και αλλού (Schmidt et al., 2004).

Η μελέτη των ιδιοτήτων του MTBE, τόσο όσον αφορά στην τύχη του στο περιβάλλον, όσο και στην επίδρασή του στην ανθρώπινη υγεία, είναι πλέον εκτεταμένη και εντατική, προκειμένου να δοθεί σύντομα μια αξιόπιστη απάντηση στα υπάρχοντα προβλήματα και φόβους. Παράλληλα, οι υφιστάμενες τεχνολογίες αποκατάστασης υπογείων υδάτων δοκιμάζονται συνεχώς ως προς την αποτελεσματικότητά τους στην αντιμετώπιση του MTBE, εξετάζοντας παράλληλα νέες παραλλαγές αυτών.

Τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα των μελετών, που αφορούν στον MTBE, αλλά και τη ρύπανση των υπογείων υδάτων από αυτόν, έχουν αποδείξει τα εξής:

- Το νερό που έχει ρυπανθεί με MTBE παρουσιάζει χαρακτηριστική δυσάρεστη γεύση και οσμή σε συγκεντρώσεις έστω και 2 μg/L και 2,5 μg/L, αντίστοιχα (Chisala et al., 2007), αντιληπτές από τον άνθρωπο, που το καθιστούν μη πόσιμο.
- Η ικανότητα του MTBE να προκαλέσει καρκίνο στον άνθρωπο δεν είναι αποδεδειγμένη και ως εκ τούτου η U.S. EPA τον έχει χαρακτηρίσει ως πιθανά / ύποπτη καρκινογόνο ουσία. Ιδιαίτερα θετικό είναι το γεγονός ότι ο MTBE, λόγω της μεγάλης διαλυτότητάς του, δεν παρουσιάζει τάση βιοσυσσώρευσης στους οργανισμούς.
- Η υψηλή διαλυτότητα του MTBE στο νερό καθιστά τη μεταφορά του στο υπέδαφος μέσω του υπόγειου νερού ιδιαίτερα εύκολη και ταχεία. Ακόμη και αν είναι αναμεμιγμένος με άλλα πετρελαϊκά προϊόντα (π.χ. BTEX), παρουσιάζει μια ξεχωριστή και ιδιάζουσα συμπεριφορά, ταξιδεύοντας ιδιαίτερα γρήγορα, σχεδόν ταυτόχρονα με το νερό, αποτελώντας πολλές φορές «αγγελιοφόρο» του πλουμίου ρύπανσης που ακολουθεί (Σχήμα 1).



**Σχήμα 1:** Ενδεικτική μορφή πλουμίου ρύπανσης σε ομογενή υδροφορέα, λόγω διαρροής βενζίνης, που περιείχε MTBE.

- Η δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ του MTBE και του νερού ευθύνεται όχι μόνο για την υψηλή διαλυτότητά του, αλλά επίσης και για τη μείωση της πτητικότητάς του στο νερό, σε αντίθεση με την ιδιαίτερα αυξημένη πτητικότητα που παρουσιάζει όταν βρίσκεται σε καθαρή μορφή. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι αν και ο MTBE είναι 3 φορές πιο πτητικός από το βενζόλιο στην καθαρή του μορφή, είναι 10 φορές λιγότερο πτητικός όταν βρίσκεται μέσα σε υδατική φάση (EPA, 1998). Ως εκ τούτου η τάση μεταφοράς του MTBE στον εδαφικό αέρα μέσω εξάτμισης είναι σχετικά περιορισμένη.
- Όσον αφορά στην τάση του MTBE να προσροφάται στο εδαφικό υλικό, αυτή είναι ιδιαίτερα περιορισμένη και εμφανίζεται μονάχα σε εδάφη με ιδιαίτερα αυξημένο ποσοστό σε οργανικό άνθρακα. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι σε έναν αμμώδη υδροφορέα με μέτρια περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα (0,1%) ο MTBE προσροφάται σε ποσοστό μόλις 8%, ενώ αντίθετα το βενζόλιο και το αιθυλοβενζόλιο παρουσιάζουν ποσοστά προσρόφησης ίσα με 39% και 72%, αντίστοιχα (Rosell et al., 2005). Βάσει των παραπάνω, ερμηνεύεται και η αρκετά χαμηλή τιμή που παρουσιάζει ο συντελεστής κατανομής στην οργανική φάση (K<sub>oc</sub>) (βλ. Πίνακα 1).

 Τα ιδιάζοντα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του MTBE καθιστούν την εξυγίανση υπογείων υδάτων αρκετά ακριβή, χρονοβόρα και τεχνικά απαιτητική.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, ο MTBE παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό (έως ~54.000 mg/L στους 20 °C) από όλους τους εξεταζόμενους ρύπους. Είναι ιδιαίτερα πτητικός στην καθαρή του μορφή, με τάση ατμών ίση με 249 mm Hg, αλλά όταν διαλυθεί στο νερό η τάση εξάτμισής του είναι ελάχιστη (σταθερά του Νόμου του Henry ίση με μόλις 0,04 kPa·m<sup>3</sup>/mol στους 20 °C). Βάσει της τιμής του συντελεστή κατανομής στον οργανικό άνθρακα K<sub>oc</sub> (1,09–1,59 στους 25 °C), ο MTBE παρουσιάζει την μικρότερη τάση προσρόφησης.

# 2.1.2.2. Δυνατότητες προσρόφησης

Ο MTBE δεν παρουσιάζει σημαντική τάση προσρόφησης, σε σχέση με άλλα πτητικά οργανικά συστατικά, ούτε καν στον ενεργό άνθρακα (Li et al., 2003a). Ως εκ τούτου, η έρευνα πάνω στην εξεύρεση και / ή δημιουργία εναλλακτικών προσροφητικών υλικών, που θα μπορούσαν να απομακρύνουν τον MTBE από υδατικά διαλύματα, διαρκώς εντατικοποιείται.

Προς τη συγκεκριμένη κατεύθυνση, έχουν πρόσφατα δημοσιευτεί αρκετές μελέτες, από τις οποίες ενδεικτικά αναφέρονται οι ακόλουθες:

- Abu-Lail et al., 2010 → συνολικά 9 διαφορετικοί κοκκώδεις ζεόλιθοι, ειδικής επιφάνειας από 158 έως και 533 m²/g, χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζοντας προσροφητική ικανότητα από 0,02 έως και 25,6 mg/g (κατά την ισόθερμη Langmuir) σε χρόνο 24 ωρών. Παράλληλα, μελετήθηκε η επίδραση της φυσικής οργανικής ύλης στη διεργασία της προσρόφησης.
- Ji et al., 2009 → παρασκευάστηκε και εξετάστηκε ένα νέο <u>πολυμερές</u> προσροφητικό υλικό με ειδική επιφάνεια 782 m<sup>2</sup>/g, το οποίο παρουσίασε προσροφητική ικανότητα ίση με ~18 mg/g ως προς τον MTBE σε χρόνο 25 ωρών.
- Rossner and Knappe, 2008 →χρησιμοποιήθηκε ένας ζεόλιθος (HiSiv 3000), μια οητίνη (Ambersorb 563) και ένας ενεργός άνθρακας (CC-602 GAC), ειδικής επιφάνειας (BET) 346, 566 και 1.270 m²/g, αντίστοιχα, για την απομάκρυνση του MTBE από υδατικό διάλυμα. Αποδείχθηκε ότι ο συγκεκριμένος ενεργός άνθρακας παρουσίασε μικρότερη προσροφητική ικανότητα από τα άλλα δύο εξεταζόμενα προσροφητικά υλικά και σημαντικότερη μείωση αυτής, όταν χρησιμοποιήθηκε φυσικό νερό αντί για υπερκάθαρο. Οι χρόνοι ισορροπίας κυμαίνονταν από μερικά λεπτά έως 18 ώρες.
- Lu et al., 2008 → παρασκευάστηκαν δύο <u>σύνθετοι νανο-ζεόλιθοι</u> με κρυστάλλους silicalite-1 και ιπτάμενη τέφρα ή διατομίτη, με ειδική επιφάνεια (BET) 73 και 45 m<sup>2</sup>/g, αντίστοιχα. Σε 24 ώρες επιτεύχθηκαν προσροφητικές ικανότητες ως προς τον MTBE έως 92,5 και 48,4 mg/g, αντίστοιχα (κατά την ισόθερμη Langmuir). Το πιο αποδοτικό υλικό εκ των δύο μελετήθηκε

περαιτέρω ως προς την προσροφητική του ικανότητα ως προς τον MTBE, με πειράματα διαλείποντος έργου και στήλης, σε επόμενη μελέτη της ίδιας ερευνητικής ομάδας (Lu et al., 2009).

- Hung and Lin, 2006 →εξετάστηκαν 2 <u>ρητίνες</u> (Ambersorb 563 και Ambersorb 572) και ένας ζεόλιθος (μορντενίτης) με ειδική επιφάνεια (BET) από 477 έως και 958 m²/g. Ο χρόνος ισορροπίας ήταν 4 ημέρες, ενώ η μέγιστη προσροφητική ικανότητα κάθε υλικού ήταν διαφορετική ανάλογα με τη μήτρα του υδατικού διαλύματος (απιονισμένο ή φυσικό νερό).
- Quinlivan et al., 2005 → εξετάστηκαν συνολικά 15 διαφορετικά δείγματα ενεργού άνθρακα (τα 3 προϊόντα ACF-10, ACF-15 και ACF-20 και τροποποιήσεις αυτών με χημική και θερμική επεξεργασία) με ειδική επιφάνεια (BET) από 760 έως 1680 m²/g, επιτυγχάνοντας προσροφητική ικανότητα από 0,012 έως 0,75 mg/g, που μειώθηκε έως και ~69 %, όταν χρησιμοποιήθηκε φυσικό νερό, αντί για υπερκάθαρο. Ο χρόνος ισορροπίας σε κάθε περίπτωση ήταν 4 εβδομάδες.
- Knappe and Rossner Campos, 2005 →χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικά είδη ζεόλιθων (ZSM-5, μορντενίτης, β και Y) ειδικής επιφάνειας (BET) από 282 έως και 806 m²/g, 3 είδη ενεργού άνθρακα (CC-602, F-600 και UC-830) ειδικής επιφάνειας (BET) από 820 έως και 1.140 m²/g και μια <u>ρητίνη</u> (Ambersorb 563) με ειδική επιφάνεια (BET) 515 m²/g. Επιτεύχθηκαν προσροφητικές ικανότητες ως προς τον MTBE από 0,103 έως και 1,792 mg/g (Ambersorb 563) σε υδατικό διάλυμα με φυσική οργανική ύλη (εντός 3 εβδομάδων), οι οποίες όμως ήταν έως και ~58 % μειωμένες σε σχέση με εκείνες, που παρατηρήθηκαν, απουσία φυσικής οργανικής ύλης.
- Hung et al., 2005 → εξετάστηκαν συνολικά 4 διαφορετικά είδη ενεργού άνθρακα και 2 ζεόλιθοι ως προς την ικανότητα προσρόφησης MTBE από υδατικό διάλυμα, παρουσία και απουσία φυσικής οργανικής ύλης.
- Bi et al., 2005 → εξετάστηκαν διαφορετικές συνθετικές ρητίνες (Ambersorb 563, Optipore L493, Amberlite XAD7 και Amberlite XAD4) ειδικής επιφάνειας από 450 έως και 1.224 m²/g, επιτυγχάνοντας προσροφητική ικανότητα από 0,11 έως 22,4 mg/g για τον MTBE. Οι χρόνοι ισορροπίας κυμαίνονταν από 4 έως 40 ώρες.
- Sutherland et al., 2004 → εξετάστηκαν 2 διαφορετικά είδη ενεργού άνθρακα (Calgon F-400 και F-600), που πέτυχαν προσροφητική ικανότητα από 0,11 έως και 19,94 mg/g, σε πειράματα στήλης. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους απομάκρυνσης του MTBE, όπως εκφύσηση με αέρα και οξείδωση, στην εν λόγω μελέτη, αποδείχθηκε ότι η χρήση ενεργού άνθρακα για την προσρόφηση του MTBE είναι αρκετά πιο ακριβή.
- Li et al., 2003a → συντέθηκαν και εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί <u>β-ζεολίθοι</u>, ειδικής επιφάνειας BET από 416 έως και 463 m²/g. Τελικά επετεύχθη από 30 έως και 95 % μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του MTBE σε 25 ml υδατικού διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης

11 mg/L, με χρήση 5 mg προσροφητικού υλικού, εντός 30 λεπτών (προσροφητική ικανότητα από 16,5 έως ~52 mg/g).

- Shih et al., 2003 → εξετάστηκαν 2 διαφορετικά είδη ενεργού άνθρακα (PCB και CC-602), που πέτυχαν προσροφητική ικανότητα από 0,11 έως και 0,22 mg/g, η οποία όμως μειώθηκε αρκετά, παρουσία συστατικών BTX, λόγω ανταγωνιστικών φαινομένων με τον MTBE.
- Lin et al., 2002 → εξετάστηκε μια συγκεκριμένη <u>ρητίνη</u> (Ambersorb 563) με ειδική επιφάνεια (BET) 550 m<sup>2</sup>/g, ως προς την προσροφητική της ικανότητα ως προς τον MTBE, μέσω διεξαγωγής ισόθερμων πειραμάτων διαλείποντος έργου και πειραμάτων στήλης.
- Annesini et al., 2000 → πολυμερές προσροφητικό υλικό (Amberlite XAD4) ειδικής επιφάνειας ~800 m²/g χρησιμοποιήθηκε για την ταυτόχρονη απομάκρυνση MTBE και TBA από υδατικό διάλυμα, επιτυγχάνοντας προσροφητική ικανότητα από 189 έως 379 mg/g ως προς τον MTBE. Ο απαιτούμενος χρόνος ισορροπίας ήταν 4 ώρες.
- Anderson, 2000 → χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικοί ζεόλιθοι (μορντενίτης, ZSM-5 και Y) και 1 ενεργός άνθρακας, επιτυγχάνοντας προσροφητική ικανότητα από 0,275 έως και 0,48 mg/g ως προς MTBE, εντός 15 min, παρουσία άλλων ρύπων (TCE και CHCl<sub>3</sub>) σε ίση αρχική συγκέντρωση.

# 2.1.3. TAME

# 2.1.3.1. Γενικά

Ο ΤΑΜΕ είναι ένα άχρωμο, εύφλεκτο, πτητικό υγρό με χαμηλό ιξώδες, χαρακτηριστική οσμή αιθέρα και σημαντική διαλυτότητα στο νερό. Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ως οξυγονούχο συστατικό της βενζίνης, όπως ο MTBE, ήδη από τα τέλη της δεκαετίας του 80 (Huttunent et al., 1997). Επιπλέον, ο TAME χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε τεχνικές χρωματογραφίας.

Η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις TAME έχει αρνητικές επιδράσεις στο κεντρικό νευρικό σύστημα, το συκώτι και τα νεφρά (Massachusetts Department of Environmental Protection, 2009). Παρόλο που οι διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με την τοξικότητα και την ενδεχόμενη καρκινογόνο δράση του TAME είναι περιορισμένες, έχει αποδειχθεί πιθανός καρκινογόνος παράγοντας για διάφορα όργανα και ιστούς (Belpoggi et al., 2002). Η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβάλλοντος δεν έχει ταξινομήσει τον TAME ως καρκινογόνο ένωση.

Η περιβαλλοντική συμπεριφορά του ΤΑΜΕ μοιάζει με εκείνην του ΜΤΒΕ, καθώς και αυτός αποτελεί έναν επίμονο ρύπο, ο οποίος έχει την ικανότητα να διαλύεται άμεσα στο υπόγειο νερό και να ταξιδεύει μαζί με αυτό πολύ γρήγορα. Η δε τάση προσρόφησής του είναι μικρή (Huttunent et al., 1997). Τα όρια

οσμής και γεύσης του TAME στο νερό έχουν προσδιοριστεί σε αρκετά μικρές συγκεντρώσεις, ίσες με 8 και 16 μg/L, αντίστοιχα (Van Wezel et al., 2009).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, ο TAME παρουσιάζει τη δεύτερη μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό (έως ~20.000 mg/L στους 20 °C) από όλους τους εξεταζόμενους ρύπους. Είναι αρκετά πτητικός στην καθαρή του μορφή, με τάση ατμών ίση με 68-75 mm Hg, αλλά όταν διαλυθεί στο νερό η τάση εξάτμισής του είναι πολύ μικρή (σταθερά του Νόμου του Henry ίση με μόλις 0,09 kPa·m<sup>3</sup>/mol στους 20 °C). Βάσει της τιμής του συντελεστή κατανομής στον οργανικό άνθρακα K<sub>oc</sub> (1,75 – 1,82 στους 25 °C), ο TAME παρουσιάζει την δεύτερη μικρότερη τάση προσρόφησης.

Ο ΤΑΜΕ δεν εντοπίζεται τόσο συχνά όσο ο ΜΤΒΕ ή τα ΒΤΕΧ. Η παραγωγή του το 2002 ήταν 287 kt παγκοσμίως και γενικά δεν έχουν καταγραφεί πολλές ή σοβαρές περιπτώσεις ρύπανσης με ΤΑΜΕ (Van Wezel et al., 2009). Ως εκ τούτου, η υφιστάμενη εμπειρία και βιβλιογραφία δεν παρέχουν επαρκή δεδομένα για το συγκεκριμένο ρύπο και την αντιμετώπιση αυτού.

# 2.1.3.2. Δυνατότητες προσρόφησης

Η δυνατότητα προσρόφησης του TAME από υδατικά διαλύματα έχει μελετηθεί ελάχιστα, στα πλαίσια της μελέτης των οξυγονούχων πρόσθετων της βενζίνης γενικότερα. Όπως προκύπτει από τη διαθέσιμη βιβλιογραφία, μέχρι στιγμής, μόνο ο ενεργός άνθρακας έχει χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση του TAME, παρουσιάζοντας όμως μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με εκείνη που παρουσιάζει για τον MTBE (Yu et al., 2005, Sutherland et al., 2005, Adams et al., 2002).

# 2.2. Διατομίτης

Ο διατομίτης (ή διατομική γη ή kieselguhr (Arik, 2003)) είναι άφθονος σε πολλά μέρη του κόσμου και έχει μοναδικά φυσικά χαρακτηριστικά (Elden at al., 2010), τα οποία τον κατέστησαν αξιοποιήσιμο σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές. Η εξόρυξη και η δημιουργία προϊόντων από διατομίτη άρχισαν στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα και αναπτύχθηκαν ραγδαία τα επόμενα 50 έτη (Seixas et al., 1997).

Η χώρα με τα μεγαλύτερα αποθέματα διατομίτη φαίνεται να είναι οι ΗΠΑ, ενώ αμέσως μετά ακολουθεί η Κίνα (Πίνακας 2). Σύμφωνα με πρόσφατα στοιχεία, το 2008 οι ΗΠΑ αποτέλεσαν, όπως θα ήταν αναμενόμενο, τον μεγαλύτερο παραγωγό διατομίτη, ενώ ακολούθησαν η Κίνα, η Δανία, η Ιαπωνία και το Μεξικό (Διάγραμμα 1).

Στην Ελλάδα έχουν εντοπιστεί δύο ειδών διατομίτες με διαφορετική προέλευση: διατομίτες θαλάσσιας προέλευσης στη Σάμο, την Ζάκυνθο, την Αίγινα και την Κεφαλονιά και διατομίτες λιμναίας προέλευσης και γλυκών υδάτων στην Φλώρινα, Κοζάνη, Ελασσόνα, κα. (Koukouzas, 2007). Σημαντικά αποθέματα διατομίτη έχουν εντοπιστεί επίσης στην Λέσβο και την Λήμνο (Τζεφέρης, 2010).



Πίνακας 2: Τα μεγαλύτερα παγκόσμια αποθέματα διατομίτη (Indian Bureau of Mines, http://ibm.nic.in /diatomite.pdf).

Η τιμή του διατομίτη διαμορφώνεται βάσει της καθαρότητάς του και γενικότερα των φυσικοχημικών του χαρακτηριστικών, που με τη σειρά τους καθορίζουν την προ-επεξεργασία, που πρέπει να υποστεί, καθώς και τις δυνατότητες μετέπειτα χρήσης αυτού. Σύμφωνα με πρόσφατα στοιχεία, η τιμή του διατομίτη το 2008 στις ΗΠΑ κυμάνθηκε από 7 έως 311 € ανά τόνο (IndexMundi,http:// www.indexmundi.com/en/ commodities/minerals/diatomite/diatomite\_t3.html).

#### 2.2.1. Χαρακτηριστικά - Ιδιότητες

Ο διατομίτης είναι ένα βιογενετικό ίζημα, που αποτελείται από απολιθωμένα σκελετικά διάτομα, τα οποία και καθορίζουν τις ιδιότητές του. Τα διάτομα είναι ένα είδος μονοκύπαρων ή ακύτταρων

**Διάγραμμα 1:** Η παραγωγή διατομίτη ανά χώρα για το έτος 2008 (IndexMundi, http://www.indexmundi.com/en/ commodities/minerals/diatomite/diatomite\_t5.html).

μικροσκοπικών αλγών (Elden at al., 2010), που απαντώνται σε μεγάλες ποσότητες, τόσο σε αλμυρά, όσο και σε γλυκά νερά (Jia et al., 2007), έχουν μέγεθος 10-200 μm και δομή, που παρουσιάζει 80-90% κενούς πόρους (Bahramian et al., 2008). Αυτά προσροφούν πυρίτιο από το νερό, το μεταβολίζουν και το εναποθέτουν ως έναν εξωτερικό σκελετό, με ειδική επιφάνεια έως και 100 m<sup>2</sup>/g (Korunic, 1998). Μετά τον θάνατό τους, ο εξωτερικός σκελετός βυθίζεται στον πυθμένα και με την πάροδο του χρόνου, τεράστιες ποσότητες συσσωρεύονται, σχηματίζοντας σταδιακά το υλικό που είναι γνωστό ως «γη διατόμων» (Jia et al., 2007). Μετά την ιζηματοποίηση του σκελετού και τον ανασυνδυασμό αυτού, η ειδική του επιφάνεια μειώνεται, λόγω της κρυσταλοποίησης του πυριτίου (Korunic, 1998).

Το 1930 περισσότερα από 10.000 διαφορετικά είδη διατόμων ήταν ήδη γνωστά (Kaufhold et al., 2008), ενώ γενικότερα έχουν εντοπιστεί περισσότερα από 25.000 είδη διατόμων με τελείως διαφορετική μορφολογία (Korunic, 1998) (Εικόνα 1).







Διατομίτης Πτολεμαϊδας, Ελλάδα Διατομίτης Celatom FW80 (Aldrich) Διατομίτης Πτολεμαϊδας, Ελλάδα Εικόνα 1: Όψη διαφορετικών ειδών διατόμων σε διάφορα δείγματα διατομίτη με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Koukouzas, 2007, Jia et al., 2008).

Το πυρίτιο των απολιθωμένων σκελετών των διατόμων μοιάζει πολύ με το οπάλιο ή ένυδρο πυρίτιο ως προς την σύνθεσή του (SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O). Εκτός από το δεσμευμένο νερό, που ποικίλει από 3,5 έως 8%, οι πυριτικοί αυτοί σκελετοί μπορεί ακόμη να περιέχουν μικρές ποσότητες αλουμινίου και ακόμη μικρότερες ποσότητες σιδήρου και αλκαλικών μετάλλων (*Arik, 2003*).

Τα διάτομα παρουσιάζουν ιδιότητες, όπως υψηλό πορώδες με ισχυρή τάση προσρόφησης και άψογη θερμική αντίσταση (Yuan et al., 2004). Η σκληρότητά τους είναι μεταξύ 4,5 και 5 της κλίμακας Moh, ενώ μετά από κατάλληλη επεξεργασία (π.χ. θερμική) αυτή μπορεί να αυξηθεί σε 5,5 έως 6 της κλίμακας Moh (Kadey, 1983).

Παρόλο που τα διάτομα παρουσιάζονται άμορφα στο μικροσκόπιο, κατά την ορυκτολογική ανάλυση ακατέργαστου διατομίτη προσδιορίζεται συχνά χριστοβαλίτης (Kadey, 1983).

Ο διατομίτης μπορεί να απαντηθεί σε υψηλή καθαρότητα ή να περιέχει διάφορες προσμίξεις σε διαφορετικά ποσοστά, όπως άμμο, άργιλο, ιλύ, ασβεστόλιθο, ηφαιστειακή τέφρα, κα. (Yilmaz and Ediz, 2008, Chaisena and Rangsriwatananon, 2005). Άλλα ορυκτά, που ενδέχεται να είναι παρόντα, είναι ο άστριος, η μίκα, το πυροξένιο, κα. (Kadey, 1983).

Ο υψηλής τάξης διατομίτης, περιέχει κατ' ελάχιστο περίπου 95% ένυδρο πυρίτιο (SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O), είναι λιγότερο άφθονος στην φύση και περιέχει κυρίως αργίλιο σε ποσοστό όχι μεγαλύτερο από 3-4 % και άλλες προσμίξεις σε ποσοστό μικρότερο από 1-2 % (Goren et al., 2002a) (π.χ. αλκαλικά μέταλλα, σίδηρο (Jia et al., 2007) και οργανικά συστατικά). Γενικά, συστατικά, τα οποία ενδέχεται να περιέχει ο διατομίτης, είναι το αργίλιο, το μαγνήσιο, το νάτριο, ο σίδηρος, ο φώσφορος, το νικέλιο, ο ψευδάργυρος και το μαγγάνιο (Korunic, 1998).

Στον Πίνακα 3 και 4 παρουσιάζονται ενδεικτικές ορυκτολογικές και χημικές, αντίστοιχα, συστάσεις διαφορετικών δειγμάτων διατομίτη από διάφορα μέρη του κόσμου. Όπως είναι εμφανές, οι εν λόγω συστάσεις μπορούν να διαφέρουν σημαντικά, ακόμη και σε δείγματα της ίδιας χώρας, καθιστώντας τις ιδιότητες αυτών σημαντικά διαφορετικές.

Ορυκτό	Ταϊλάνδη	<b>Κίνα</b> 1	<b>Κίνα</b> <sub>2</sub>	Ελλάδα 1	Ελλάδα <sub>2</sub>	Τουρκία
(% κ.β.)	Chaisena and Rangsriwatananon, 2005	Yuan 20	et al., 04	Koukouzas, 2007	Fragoulis et al., 2004	Gürel and Yildiz, 2007
Άμορφο πυρίτιο		78,6	59,5			
Χαλαζίας		5,4	11,9	$\checkmark$		$\checkmark$
Καολινίτης	$\checkmark$	7,9	8,2			
Μοντμοριλονίτης	$\checkmark$		6,8			
Ιλλίτης	$\checkmark$		5,4			
Μαρμαρυγίας		3,3	4,3			
Άστριος		2,9	1,5			
Χλωρίτη						
Μοσχοβίτη				$\checkmark$		
Ασβεστίτης						
Βερμικουλίτης						
Σμεκίτης						
Χριστοβαλίτης						$\checkmark$

Πίνακας 3: Ενδεικτική ορυκτολογική σύσταση διαφορετικών δειγμάτων διατομίτη σε διάφορες χώρες.

Συστατικό	Ταϊλάνδη	<b>Κίνα</b> 1	<b>Κίνα</b> <sub>2</sub>	Ισπανία	Ιαπωνία <sub>1</sub>	Ιαπωνία 2	Τουρκία	Ελλάδα 1	Ελλάδα 2	Σερβία	ΗΠА	Κένυα	Ρωσία	Μεξικό	Αργεντινή
(% к.β.)	Chaisena and Rangsriwatananon, 2005	Yuan 20	et al., )04	Galán et al., 1993	Kawabe et al., 1999	Wajima et al., 2006	Şan et al., 2009	Koukouzas, 2007	Fragoulis et al., 2004	Stanković et al., 2009		Ros	s, 1981		Mazzoni and Aglietti, 1994
SiO <sub>2</sub>	71,90	82,95	65,24	70	83	92,8	68,08	32,20 – 72,60	59,52 – 64,04	93,07	87,90	84,50	79,92	91,20	82,3
$AI_2O_3$	14,60	5,75	15,96	2,8	6	3,4	17,99	5,52 – 14,12	16,68 – 17,83	3,87	3,72	3,06	6,58	3,20	6,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,78	1,41	3,12	2,5	1,9	2,0	3,36	4,03 - 8,34	5,90 - 8,08	0,56	1,09	1,86	3,56	0,70	1,70
TiO <sub>2</sub>	0,51	0,69	0,56	-	-	-	0,28	0,22 - 0,77	-	-	0,10	0,17	0,48	0,16	0,37
$P_2O_5$	-	-	-	-	-	-	-	0,1 – 0,48	-	-	0,10	0,04	-	0,05	-
CaO	0,17	0,24	0,50	10,4	0,5	0,3	0,98	0,65 – 21,36	1,35 – 1,82	0,59	0,30	1,80	1,43	0,05	0,70
MgO	0,69	0,06	1,66	0,68	0,6	0,5	4,22	2,13 – 5,43	1,79 – 1,81	0,80	0,55	0,39	0,98	0,42	0,55
K <sub>2</sub> O	1,85	-	-	0,49	-	0,5	1,32	0,49 – 1,97	1,92 – 2,58	0,56	0,41	0,91	0,72	0,24	1,60
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,30
MnO	0,01		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Со	-	-	-	-	-	-	-	0,12 - 8,88	-	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	-	0,06	0,29	0,77	-	0,5	0,67	0,35 – 1,87	0,48 – 1,28	0,05	0,31	1,19	0,65	0,24	1,94
MnO <sub>2</sub>	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 4: Ενδεικτική χημική σύσταση διαφορετικών δειγμάτων διατομίτη σε διάφορες χώρες.

Ο διατομίτης μοιάζει με την κιμωλία, είναι μαλακός, εύθρυπτος, μη μεταλλικός (Liu et al., 2007), λεπτόκοκκος και συνήθως ανοιχτόχρωμος. Παρόλα αυτά, το χρώμα του διατομίτη μπορεί να ποικίλει από άσπρο (του χιονιού), όταν είναι πολύ καθαρός έως πράσινο (της ελιάς), όταν περιέχει σημαντικές ποσότητες οργανικών υπολειμμάτων και υψηλό ποσοστό υγρασίας (Kadey, 1983).

Ο διατομίτης είναι πορώδης, ελαφρύς με πυκνότητα μεταξύ 0,32 έως 0,54 kg/L (Kadey, 1983), χημικά αδρανής στα περισσότερα υγρά και αέρια και διαθέτει χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα και υψηλό σημείο τήξης (Korunic, 1998). Ο διατομίτης έχει αρκετά πολύπλοκη δομή, αναρίθμητους μικροσκοπικούς πόρους, κοιλότητες και κανάλια, που του προσδίδουν μεγάλη ειδική επιφάνεια (έως και 200 m²/g (Wu et al., 2005, Hadjar et al., 2008)), υψηλή τάση προσρόφησης και χαμηλή πυκνότητα. Άλλες βασικές ιδιότητες του διατομίτη είναι η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και το μικρό μέγεθος σωματιδίων (Şan et al., 2009). Ο διατομίτης είναι επίσης μονωτής, μη εύφλεκτος και αδιάλυτος στο νερό (Li et al., 2009).

Όσο λιγότερες προσμίξεις έχει ο διατομίτης, τόσο μεγαλύτερο πορώδες και διαπερατότητα παρουσιάζει. Το πορώδες του διατομίτη κυμαίνεται από 25 έως 65 %. Παρά το μεγάλο πορώδες του, ο διατομίτης παρουσιάζει μικρή διαπερατότητα, από 0,01 έως 10 mD (Akin et al., 2008, Hoffman and Kovscek, 2005), γεγονός το οποίο οφείλεται στο ιδιαίτερα μικρό μέγεθος των διατόμων και των τμημάτων αυτών. Ένα άλλο χαρακτηριστικό του διατομίτη είναι η μεγάλη συμπιεστότητα (Hoffman and Kovscek, 2005).

Μελέτη πάνω στην ικανότητα του διατομίτη να διατηρεί αναλλοίωτες τις όποιες ιδιότητές του με την πάροδο του χρόνου, απέδειξε ότι υπό κοινές συνθήκες αποθήκευσης (όχι σε υψηλή θερμοκρασία και υγρασία) δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μεταβολές στα βασικά του χαρακτηριστικά, όπως για παράδειγμα την ειδική επιφάνειά του και την ικανότητά του να προσροφά νερό (Kaufhold et al., 2008).

Γενικά, η αντιδραστικότητα του διατομίτη συνδέεται εγγενώς με την παρουσία αντιδρώντων σημείων (reactive sites) στην επιφάνειά του. Τα εν λόγω σημεία όχι μόνο καθορίζουν το φορτίο, την οξύτητα, τη διαλυτότητα και την υδροφοβικότητα της επιφάνειας του διατομίτη, αλλά αποτελούν επίσης σημεία διεξαγωγής αντιδράσεων, διαμορφώνοντας σε πολύ μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του διατομίτη (Yuan et al., 2004, Elden at al., 2010).

Πρωτεύοντα αντιδρώντα σημεία της επιφάνειας του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου αποτελούν οι ομάδες υδροξυλίων (hydroxyl groups), οι οποίες ταξινομούνται βάσει του προσανατολισμού τους και των δεσμών υδρογόνου (απομονωμένες ή δεσμευμένες με υδρογόνο). Πέραν των ομάδων υδροξυλίων, όξινα σημεία (acid sites) θεωρούνται επίσης σημαντικά αντιδρώντα σημεία της επιφάνειας του διατομίτη (Yuan et al., 2004).

Αξίζει επιπλέον να αναφερθεί, ότι ο διατομίτης παρουσιάζει ποζολανικές ιδιότητες, οι οποίες μάλιστα ήταν γνωστές από την αρχαιότητα. Ο τρούλος της Αγίας Σοφιάς στην Κωνσταντινούπολη (γύρω στο 450 μ.Χ.) κατασκευάστηκε με τούβλα, που είχαν ως βάση τον διατομίτη. Παρόλα αυτά, μόλις τα τελευταία χρόνια έχει καταστεί εντατική η έρευνα πάνω στην χρήση του διατομίτη ως πρόσθετο υλικό του τσιμέντου (Yilmaz and Ediz, 2008).

Ο διατομίτης θεωρείται μη τοξικός για τα θηλαστικά (Arnaud et al., 2005). Παρόλα αυτά, υπάρχει το ενδεχόμενο εμφάνισης πνευμονοκονίασης σε ανθρώπους που εκτίθενται γα μεγάλο χρονικό διάστημα σε σκόνη διατομίτη (Ross, 1981). Γενικά, οι αναφορές επί της πνευμονικής τοξικότητας του διατομίτη είναι αντικρουόμενες (Adamis et al., 2000), καθώς κάποιες αναφέρουν ότι ο ανεπεξέργαστος διατομίτης δεν μπορεί να προκαλέσει πνευμονοκονίαση (Dutra and Valley, 1965), ενώ άλλες κάνουν λόγο για εμφάνιση πνευμονοκονίασης σε άτομα, που είχαν δουλέψει με ανεπεξέργαστο διατομίτη (Beskow, 1978).

Μια από τις πρώτες αναφορές, που συσχέτιζαν την έκθεση σε διατομίτη με κρούσματα πνευμονοκονίασης, δημοσιεύτηκε το 1932 από τους Legge and Rosencrantz και αφορούσε σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας διατομίτη στην Καλιφόρνια. Μάλιστα υπάρχουν και αναφορές ότι ο διατομίτης που προέρχεται από γλυκά ύδατα είναι λιγότερο τοξικός από εκείνον που προέρχεται από θαλάσσια διάτομα (*Bertke, 1964*).

Μελέτη των Rafnsson and Gunnarsdóttir (1997), που επικεντρώθηκε σε μια ομάδα εργαζομένων σε βιομηχανία διατομίτη στην Ισλανδία, οι οποίοι εκτίθεντο καθημερινά σε σημαντικές ποσότητες διατομίτη, αλλά και χριστοβαλίτη, έδειξε ότι ο κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα στην εν λόγω ομάδα ήταν ελαφρά αυξημένος, αλλά στατιστικά ασήμαντος. Παρόλα αυτά, παρατηρήθηκε μια τάση εμφάνισης περισσότερων κρουσμάτων καρκίνου του πνεύμονα για μεγαλύτερες περιόδους έκθεσης σε χριστοβαλίτη. Ο χριστοβαλίτης σχηματίζεται (ως κρυσταλλικό πυρίτιο) σε ποσοστό από 10 έως 60% όταν ο διατομίτης θερμανθεί σε θερμοκρασία περίπου 1.000 °C (Hughes et al., 1998, Seixas et al., 1997).

Μια άλλη ενδιαφέρουσα μελέτη των Fuchs et al. (1997) αναφέρει ότι η κατάποση διατομίτη μειώνει τα επίπεδα της χοληστερίνης στο αίμα και επηρεάζει θετικά τον μεταβολισμό των λιπιδίων στον άνθρωπο. Όπως υποτίθεται η μεγάλη ειδική επιφάνεια του διατομίτη ευνοεί την προσρόφηση λιπιδίων και οξέων της χολής σε αυτόν, μειώνοντας την αναρρόφησή τους κατά μήκος της γαστρεντερικής οδού. Ο διατομίτης επίσης διαφημίζεται ως πρόσθετο διαιτητικής διατροφής για την προστασία των νυχιών, των μαλλιών και του δέρματος.

21

#### 2.2.2. Επεξεργασία

Ο διατομίτης, μόλις εξορυχτεί, περιέχει περίπου 50%, ή και περισσότερο, υγρασία. Η πρώτη επεξεργασία που υφίσταται αφορά στην μείωση της υγρασίας του σε ποσοστό 2-6 % και του μεγέθους των σωματιδίων του στα 0,5 έως 100 μm (*Korunic, 1998*). Γενικά, ο διατομίτης επεξεργάζεται πριν την εμπορική του χρήση, μέσω θραύσης, ξήρανσης, αποτέφρωσης, εκχύλισης με οξύ με ή χωρίς θέρμανση, κα. (Şan et al., 2009).

Κατά την θερμική επεξεργασία του διατομίτη λαμβάνει χώρα εξάτμιση του νερού από την επιφάνεια των σωματιδίων του διατομίτη, εμφανίζοντας νέους πόρους (Goren et al., 2002b) και αποκτώντας μεγαλύτερη υδροφοβικότητα (Khraisheh et al., 2005). Παράλληλα είναι δυνατόν να απομακρυνθούν πτητικές και οργανικές προσμίξεις, που τυχόν υπάρχουν (Ediz et al., 2010).

Πιο αναλυτικά, σε θερμοκρασία δωματίου και τα δύο είδη ομάδων υδροξυλίου είναι ενωμένα με νερό (Σχήμα 2 Ι και ΙΙ). Αυξάνοντας την θερμοκρασία από 200 έως και 1.100 °C, λαμβάνει χώρα σταδιακά εκρόφηση του δεσμευμένου στην επιφάνεια του διατομίτη νερού και οι δύο ομάδες υδροξυλίου (Σχήμα 2 – a και b) ελευθερώνονται. Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα απομάκρυνση και των ομάδων υδροξυλίου (Σχήμα 2 – V) και συμπύκνωση του πυριτίου, με σχηματισμό γεφυρών (Σχήμα 2 – c) (Yuan et al., 2004).



a) Δεσμευμένη με υδρογόνο ομάδα υδροξυλίου b) Ελεύθερη ομάδα υδροξυλίου c) Γέφυρα πυριτίου

**Σχήμα 2:** Η δομή των ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια του διατομίτη και η διεργασία αφυδάτωσης αυτού (Yuan et al., 2004).

Οι εν λόγω μεταβολές επηρεάζουν τη δυνατότητα διεξαγωγής αντιδράσεων στην επιφάνεια του διατομίτη, μεταξύ των οποίων και την προσρόφηση (Yuan et al., 2006).

Η χημική επεξεργασία αποτελεί επίσης μια κοινή διεργασία εξευγενισμού και μεταβολής των ιδιοτήτων της επιφάνειας του διατομίτη (Xiong and Peng, 2008). Συνήθως, όξινα διαλύματα, όπως θειικό, υδροχλωρικό, φωσφορικό και νιτρικό οξύ και βασικά διαλύματα, όπως υδροξείδιο του νατρίου και του

καλίου, χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση προσμίξεων από τον διατομίτη και τον σχηματισμό μικρότερων πόρων (Tsai et al., 2004). Τα οξέα, όπως σε κάθε αργιλώδες ορυκτό, μειώνουν ή και εξαλείφουν πλήρως όλα τα οξείδια του διατομίτη, πλην του διοξειδίου του πυριτίου (Chaisena and Rangsriwatananon, 2005), αυξάνοντας ενδεχομένως την ειδική του επιφάνεια και την προσροφητική του ικανότητα (Tsai et al., 2004). Οι βάσεις χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία ανοιχτών πόρων, μέσω της απομάκρυνσης προσμίξεων και οργανικών συστατικών (Tsai et al., 2004), αυξάνοντας έτσι την ειδική επιφάνεια και τον συνολικό όγκο των πόρων του διατομίτη (Galán et al., 1993).

Το διοξείδιο του πυριτίου είναι πολύ ανθεκτικό σε όλα τα οξέα, εκτός από το υδροφθόριο και το φωσφορικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αλουμίνα και ορισμένα συστατικά του αλουμινίου επηρεάζονται ελαφρά από όξινα διαλύματα σε θερμοκρασίες δωματίου και περισσότερο σε υψηλές θερμοκρασίες (Goren et al., 2002b).

Ο χρόνος της χημικής επεξεργασίας με οξύ εξαρτάται άμεσα από τις προσμίξεις του διατομίτη. Για μικρό χρόνο επεξεργασίας (1h) έχει παρατηρηθεί περιορισμένη αύξηση του ποσοστού του διοξειδίου του πυριτίου (~15%) και της ειδικής επιφάνειας (~17%) του διατομίτη. Για μεγαλύτερο χρόνο επεξεργασίας (>12h), έχει παρατηρηθεί μεν σημαντική αύξηση του ποσοστού του διοξειδίου του πυριτίου (~44%) σε τιμές πάνω από 98%, αλλά και μείωση της ειδικής επιφάνειας του διατομίτη (έως ~44%). Η αρχική αύξηση της ειδικής επιφάνειας του διατομίτη μπορεί να αποδοθεί στην αποσύνθεση και/ ή πολύ έντονη διάβρωση των μεγάλων σωματιδίων, ενώ η μετέπειτα μείωση αυτής μπορεί να αποδοθεί στο φράξιμο των μικροπόρων από προϊόντα, τα οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα, κατά τη διάρκεια της χημικής επεξεργασίας του υλικού (*Şan et al., 2009*).

Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του όξινου διαλύματος επιφέρει μεγαλύτερη διαλυτότητα των προσμίξεων από ότι η αύξηση του χρόνου της χημικής επεξεργασίας του διατομίτη (Goren et al., 2002b).

Σε μελέτη των Goren et al. (2002a) αποδείχτηκε ότι το οξύ μπορεί να διαλύσει μέρος του διατομίτη (προσμίξεις), μεταβάλλοντας τόσο την σύσταση, όσο και την δομή των πόρων αυτού. Όταν χρησιμοποιήθηκε κρύο οξύ μεταβλήθηκε κυρίως η σύσταση του διατομίτη, ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε ζεστό οξύ μεταβλήθηκε και η σύστασή του και η δομή των πόρων του. Επίσης, η χρήση κρύου οξέος επέφερε αύξηση της ειδικής επιφάνειας του διατομίτη (σε συγκεκριμένη μελέτη από 204 έως και 232 m<sup>2</sup>/g), απομακρύνοντας προσμίξεις που έφραζαν τους πόρους του, με αποτέλεσμα να σχηματιστούν νέες επιφάνειες. Αντίθετα, η χρήση ζεστού οξέος προκάλεσε δραστική μείωση της ειδικής επιφάνειας του διατομίτη, προκαλώντας σημαντικές φυσικές μεταβολές στην δομή των πόρων του και συγκεκριμένα καταστρέφοντας μικροσκοπικά δίκτυα, που περιβάλλουν τους πόρους και καταργώντας

την αλληλοσύνδεση των υφιστάμενων πόρων. Οι κοιλότητες και τα κυρτά της επιφάνειας του διατομίτη εξαφανίστηκαν και η επιφάνειά του στο σύνολό της έγινε πιο λεία.

Ο εξευγενισμός του διατομίτη με υδροχλώριο και θέρμανση έχει εφαρμοστεί για την αύξηση της αδράνειάς του και την χρήση αυτού σε εφαρμογές διήθησης. Κατά τη διάρκεια της εν λόγω διαδικασίας εξευγενισμού η απομάκρυνση των ομάδων υδροξυλίου από την επιφάνεια του διατομίτη είχε καταστρεπτική επίδραση στην ειδική επιφάνειά του (*Elden at al., 2010*).

Τα αλκαλικά υλικά και ο σίδηρος είναι πιο «ευάλωτα» απέναντι στο υδροχλώριο, το οποίο σε επαρκείς συγκεντρώσεις μπορεί να απομακρύνει πλήρως συστατικά όπως ασβέστιο, μαγνήσιο, μαγγάνιο και χαλκό, καθώς και τα οξείδια αυτών (Goren et al., 2002b).

Εκτός από οξέα και βάσεις, ή σε συνδυασμό με αυτά, έχουν χρησιμοποιηθεί σε εργαστηριακό επίπεδο πολλές ακόμη χημικές ουσίες/ ενώσεις, στα πλαίσια της χημικής επεξεργασίας του διατομίτη (βλ. Πίνακα 5). Ενδεικτικά αναφέρεται η χημική επεξεργασία με MnCl<sub>2</sub> και NaOH για την ενίσχυση της προσρόφησης βαφών (π.χ. μπλε του μεθυλενίου) και μετάλλων (π.χ. Pb<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>) (Al-Ghouti et al., 2004, 2005, 2009, Khraisheh et al., 2004, Al-Degs et al., 2001) και με χλωροσιλανόλες για την προσρόφηση αρωματικών ενώσεων (π.χ. ναφθαλένιο) (Huttenloch et al., 2001).

#### 2.2.3. Χρήσεις – Εφαρμογές

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και ιδιότητες του διατομίτη επέτρεψαν την χρήση αυτού σε πλήθος διαφορετικών εφαρμογών, ως μια φυσική πηγή πορώδους πυριτίου (Duraia et al., 2010). Ειδικά ο επεξεργασμένος διατομίτης παρουσιάζει ασυνήθιστη σωματιδιακή δομή και χημική σταθερότητα, επιτρέποντας την χρήση του σε εφαρμογές όπου καμία άλλη μορφή πυριτίου δεν μπορεί να αξιοποιηθεί (Kadey, 1983).

Μια από τις πρώτες και πλέον διαδεδομένες χρήσεις του διατομίτη αφορά σε εφαρμογές διήθησης, όπου μάλιστα αξιοποιείται περίπου το 50% της συνολικά παραγόμενης ποσότητας διατομίτη παγκοσμίως (Kadey, 1983).

Λόγω της χαμηλής του τιμής και του γεγονότος ότι απαντάται στην φύση σε μεγάλες, εύκολα εξορύξιμες και υψηλής καθαρότητας ποσότητες, ο διατομίτης έχει αξιοποιηθεί ευρέως στον εξευγενισμό υδάτων (Duraia et al., 2010). Συγκεκριμένα, έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση κυστών, αλγών, αμιάντου (Bhardwaj and Mirliss, 2001), βακτηρίων, ιών και πρωτόζωων (Köseoglu et al., 2005) από το νερό. Επίσης, έχει λειτουργήσει ως πρώτη ύλη για την κατασκευή κεραμικών φίλτρων επεξεργασίας

νερού (Vasconcelos et al., 1998, Vasconcelos and Labrincha, 2000) και γενικότερα κεραμικών πορωδών υλικών (Şan et al., 2009).

Ο διατομίτης χρησιμοποιείται ευρέως και στη βιομηχανία ως φίλτρο, λόγω του υψηλού πορώδους του, της πορώδους και διαπερατής δομής του, της χημικής του αντίστασης, της υψηλής επιφάνειας διήθησης και της μεγάλης προσροφητικής του ικανότητας, ειδικά όσον αφορά σε έλαια και μικροοργανισμούς. Ειδικότερα, χρησιμοποιείται για τη διήθηση σιροπιών, μπυρών, ουίσκι, κρασιών, χυμών, λικέρ, ελαίων και λιπών, φαρμακευτικών, αντιβιοτικών, καθώς επίσης και για τον εξευγενισμό υγρών αποβλήτων, διαλυτών στεγνοκαθαριστηρίων, βιομηχανικών αποβλήτων, καθώς και χημικών και βερνικιών. Ειδικά ο αποτεφρωμένος διατομίτης επιτυγχάνει υψηλότερους ρυθμούς παροχής σε εφαρμογές διήθησης (*Yilmaz and Ediz, 2008*). Ως διηθητικό μέσο, ο διατομίτης έχει χρησιμοποιηθεί και για το πλάσμα του ανθρώπινου αίματος (*Köseoglu et al., 2005*).

Ο διατομίτης έχει επίσης αναμειχτεί με αμίαντο και άλλα ορυκτά και έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία (π.χ. πλύση με οξύ) έχει χρησιμοποιηθεί σε ειδικές εφαρμογές διήθησης με βελτιωμένη αποτελεσματικότητα (Kadey, 1983).

Ο συνδυασμός των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του διατομίτη καθιστούν εφαρμόσιμη την χρήση του και ως προσροφητικό υλικό ρύπων. Το υψηλό του πορώδες, η χαμηλή του θερμική αγωγιμότητα και η χημική του αδράνεια τον καθιστούν ένα φτηνό εναλλακτικό του ενεργού άνθρακα. Προς αυτήν την κατεύθυνση ο διατομίτης έχει ήδη χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την προσρόφηση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, κυανιδίων και φαινολών από πίσσα (*Zhang et al., 2009*). Ακόμη, έχει χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό μέσο βιομηχανικών διαρροών, συμπληρωματικό υλικό χρωμάτων και ξηρών χημικών, μονωτικό υλικό, κα. (*Köseoglu et al., 2005*).

Ο διατομίτης, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς του, έχει χρησιμοποιηθεί ακόμη ως υλικό προσρόφησης συγκεκριμένων βακτηρίων (*Thiobacillus Ferrooxidans*), το οποία έχουν την ικανότητα να οξειδώνουν το δισθενή σίδηρο. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί γρηγορότερη ανάπτυξη των εν λόγω βακτηρίων πάνω στον διατομίτη από ότι στην υγρή φάση, ενισχύοντας ακόμη περισσότερο την οξειδωτική τους δράση (*Kawabe et al., 1999*).

Τα σωματίδια του διατομίτη χρησιμοποιούνται επίσης σε βιολογικούς αντιδραστήρες ως φορείς για την ανάπτυξη μικροοργανισμών, υπό τη μορφή αποικιών και σταδιακά βιοφίλμ, λαμβάνοντας τον προσδιορισμό «βιο-διατομίτης». Ο διατομίτης έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως πρόσθετο συστημάτων ενεργού ιλύος για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από αεριοποίηση κάρβουνου, επιτυγχάνοντας ενισχυμένη μείωση του COD και της περιεκτικότητας των αποβλήτων σε φαινόλες. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη ανάπτυξη της βιομάζας και εντονότερη καθίζηση της ιλύος (Zhang et al., 2009).

Ο «βιο-διατομίτης» έχει χρησιμοποιηθεί ήδη σε αντιδραστήρα (συνεχούς ροής) δυναμικής μεμβράνης εργαστηριακής κλίμακας, σχεδιασμένου να επεξεργάζεται μικρο-ρυπασμένο νερό για την παραγωγή πόσιμου νερού, μειώνοντας το COD, τον διαλυμένο οργανικό άνθρακα και τη δυνατότητα σχηματισμού τριαλομεθανίων (*Chu et al., 2010*).

Ο διατομίτης έχει ακόμη χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την κατασκευή πολλών ανόργανων υλικών, πολυμερών και μετάλλων (Liu et al., 2007) και την σύνθεση νανο-υλικών με θερμοηλεκτρικές ιδιότητες (Szczech and Jin, 2008).

Ο διατομίτης έχει βρει εφαρμογή στην παραγωγή μεσοπορώδων υλικών, μέσω υδροθερμικής σύνθεσης, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλύτες, προσροφητές, μοριακά κόσκινα και αισθητήρες. Σε αυτήν την περίπτωση τα υλικά, που προκύπτουν, συνδυάζουν τις ιδιότητες τόσο του διατομίτη (μικρό βάρος και μονωτική δράση), όσο και κλασσικών μεσοπορώδων υλικών (ικανότητα ρύθμισης υγρασίας και εξάλειψη πτητικών οργανικών συστατικών) (Jing et al., 2007).

Ο διατομίτης έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την σύνθεση νιτριδίου του πυριτίου (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), το οποίο αποτελεί ένα ελκυστικό δομικό κεραμικό, λόγω της υψηλής του σκληρότητας, καθώς και της μεγάλης του θερμικής αντοχής και σταθερότητας (*Arik, 2003*).

Ο διατομίτης παρουσιάζει ενδιαφέρον και ως πρώτη ύλη σύνθεσης ζεολίθων (μέσω μιας υδροθερμικής διεργασίας, είτε με άλλους τρόπους, όπως προσθήκη αμινών και υδρατμών), οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλύτες, ιονανταλλάκτες, προσροφητικά υλικά και μέσα αποσκλήρυνσης του νερού, λόγω της έντονης οξύτητάς τους, της καλής θερμικής/ υδροθερμικής σταθερότητάς τους και της επιλεκτικότητάς τους (*Jia et al., 2008*). Η χρήση του ενδείκνυται αφενός λόγω του χαμηλού του κόστους και αφετέρου λόγω της ιδιαίτερα αντιδραστικής άμορφης κατάστασης του πυριτικού του σκελετού, που καθιστά περιττή την θερμική ενεργοποίησή του (*Chaisena and Rangsriwatananon, 2005*). Ο διατομίτης έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για την κατασκευή ζεόλιθου από στάχτη αποτεφρωμένης ιλύος χαρτιού, με χρήση καυστικού νατρίου και υψηλής σχετικά θερμοκρασίας (90 °C) (*Wajima et al., 2006*).

Ο διατομίτης έχει χρησιμοποιηθεί και για τον σχηματισμό ινώδους δικτύου πολυανιλίνης μεγάλης ειδικής επιφάνειας, η οποία, ως ένα από τα πλέον υποσχόμενα αγώγιμα πολυμερή, βρίσκει πολλές εφαρμογές σε μεμβράνες διαχωρισμού αερίων, μικρο-ηλεκτρονικές συσκευές και αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις (Li et al., 2009). Ο διατομίτης έχει χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με πολυανιλίνη και για

την κατασκευή νανο-ινών, που μπορούν να έχουν εφαρμογή ως πληρωτικό υλικό υλικών ηλεκτρομαγνητικής προστασίας και ως αγώγιμες επιστρώσεις (Li et al., 2003, 2005).

Ο διατομίτης έχει χρησιμοποιηθεί μαζί με τάλκη και αλουμίνα για την παραγωγή κορδιερίτη, ενός υλικού που χρησιμοποιείται ευρέως ως στηρικτικό υλικό καταλυτών στα αυτοκίνητα, ως υπόστρωμα σε πίνακες κυκλωμάτων και ως δύστηκτο υλικό (Goren et al., 2006).

Ο διατομίτης έχει ακόμη αξιοποιηθεί στην ανάπτυξη νανο-αγωγών άνθρακα, που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, λόγω των ασυνήθιστων ηλεκτρικών, μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων τους (Duraia et al., 2010).

Ο διατομίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης ως στηρικτικό υλικό (βάση) καταλυτών (Bahramian et al., 2008, Liu et al., 2006). Έχει αξιολογηθεί ως υλικό στήριξης καταλύτη για την οξείδωση του διοξειδίου του θείου σε τριοξείδιο του θείου σε καυσαέρια σταθμών παραγωγής ενέργειας (Alvarez et al., 1999), ενώ έχει αποδειχθεί άριστο στηρικτικό υλικό νικελίου σε διεργασίες υδρογόνωσης, βαναδίου για την παρασκευή θειικού οξέος και φωσφορικού οξέος στην πετροβιομηχανία (Kadey, 1983).

Ο διατομίτης έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως αποδοτικός και περιβαλλοντικά φιλικός καταλύτης για την υδροξυλίωση φαινολών με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου (*Jia et al., 2007*) και για την κατασκευή καταλυτών υδρογόνωσης βρώσιμων ελαίων (*Stanković et al., 2009*).

Ο διατομίτης έχει ακόμη εξεταστεί ως προς τη δυνατότητα χρήσης του ως πρόσθετο υλικό τσιμέντου Portland (Rahhal and Talero, 2009) και γενικότερα ως κατασκευαστικό υλικό (Kaufhold et al., 2008).

Λόγω των ποζολανικών ιδιοτήτων του, ο διατομίτης έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε συνδυασμό με γύψο και ασβέστη, για την παραγωγή ελαφρών τούβλων με ικανοποιητικά υψηλή αντοχή και χαμηλή πυκνότητα. Η θέρμανση του διατομίτη στους 500 °C έχει βρεθεί ότι οδηγεί στην απομάκρυνση των υδροξυλίων από τα αργιλικά ορυκτά, συνεισφέροντας στη διεξαγωγή της ποζολανικής αντίδρασης και βελτιώνοντας τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των παραγόμενων ελαφρών τούβλων (Pimraksa and Chindaprasirt, 2009).

Ως φυσική ποζολάνη, ο διατομίτης αναμένεται να βελτιώσει τις ιδιότητες του τσιμέντου και ιδιαίτερα την χημική αντοχή του. Περιοριστικό παράγοντα της χρήσης του διατομίτη ως πρόσθετο υλικό του τσιμέντου αποτελεί η μεγάλη τάση προσρόφησης νερού, που παρουσιάζει, μειώνοντας την αντοχή του τσιμέντου, όταν χρησιμοποιηθεί σε ποσοστό μεγαλύτερο του 10%. Ο συγκεκριμένος περιορισμός

μπορεί εν μέρει να περιοριστεί χρησιμοποιώντας θερμικά επεξεργασμένο διατομίτη (Yilmaz and Ediz, 2008).

Οι Fragoulis et al. (2004) εξέτασαν τη δυνατότητα χρήσης διατομίτη από την κεντρική Ελλάδα σε συνδυασμό με πριονίδια για την παραγωγή συμφύρματος (aggregate), που γενικά χρησιμοποιείται στην παραγωγή ελαφρού σκυροδέματος και υλικών επίστρωσης δρόμων, σε μονώσεις ήχου και θερμότητας, καθώς επίσης και σε γεωτεχνικές και υδροπονικές εφαρμογές.

Ο διατομίτης έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην θερμική και ηχητική μόνωση, σε εφαρμογές διήθησης, ως λειαντικό, στην παρασκευή εκρηκτικών και ως υλικό χρωματογραφικής στήριξης (*Jia et al., 2007, Kadey, 1983*).

Επιπλέον, έχει διερευνηθεί η δυνατότητα χρήσης του διατομίτη σε μπαταρίες μολύβδου-οξέος για την βελτίωση της ικανότητας εκφόρτισης και αξιοποίησης του θετικού ηλεκτροδίου αυτής με θετικά αποτελέσματα. Η επιλογή του διατομίτη σε μια τέτοια εφαρμογή πραγματοποιήθηκε βασιζόμενη αφενός στην σταθερότητα, που αυτός παρουσιάζει μέσα σε ένα όξινο και διαβρωτικό περιβάλλον, όπως είναι αυτό μιας μπαταρίας μολύβδου-οξέος και αφετέρου στο φυσικά υψηλό πορώδες του (McAllister et al., 2007).

Δεδομένου ότι ο διατομίτης είναι μονωτής, μη εύφλεκτος, αδιάλυτος στο νερό και δεν αντιδρά με άλλες ουσίες στον αέρα, χρησιμοποιείται ευρέως σε βαφές, πλαστικά και ελαστικά.

Ο διατομίτης χρησιμοποιείται ακόμη για την ασφαλή αποθήκευση και μεταφορά επικίνδυνων υγρών, όπως θειικό και φωσφορικό οξύ, δεδομένου ότι μπορεί να απορροφά υγρό με βάρος δύο έως τρεις φορές μεγαλύτερο από το δικό του και να παραμένει ακόμη στερεό (μη ρευστό) (*Li et al., 2005, 2003, Kadey, 1983*).

Ο διατομίτης έχει επίσης αξιολογηθεί ως προς την εντομοκτόνο δράση του (Michalaki et al., 2006, Athanassiou et al., 2007), η οποία βασίζεται στην αφυδάτωση του εντόμου, μέσω της προσρόφησης των προστατευτικών λιπιδίων της επιδερμίδας του και/ ή την απόξεση/ φράξιμο της τροφικής του οδού (Korunić, 1997). Υπάρχουν μελέτες από το 1943, οι οποίες κάνουν αναφορά στην χρήση του διατομίτη για την καταπολέμηση εντόμων, σε αντικατάσταση γνωστών χημικών εντομοκτόνων, όπως το μαλάθειο. Η συστηματική μελέτη του διατομίτη για ενδεχόμενη χρήση του ως εντομοκτόνο άρχισε το 1930. Τα πλέον βασικότερα πλεονέκτηματά του είναι η αμελητέα τοξικότητα, που παρουσιάζει στα θηλαστικά, μέσω προσρόφησης, εισπνοής ή κατάποσης (Faudle et al., 2006) και η αδράνειά του. Ο τρόπος δράσης του είναι κυρίως μηχανικός, με αποτέλεσμα να μην εκλύονται χημικές ουσίες, οι οποίες θα μπορούσαν να βλάψουν άλλους ζωντανούς οργανισμούς, όπως γίνεται στην περίπτωση χρήσης

χημικών ουσιών (Ross, 1981). Επίσης, μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα από τα επεξεργασμένα σιτηρά και να εφαρμοστεί με τρόπο παρόμοιο όπως και τα συμβατικά εντομοκτόνα (Kavallieratos et al., 2006). Λόγω του φυσικού τρόπου δράσης του διατομίτη ενάντια στα έντομα, θεωρείται απίθανη η ανάπτυξη φυσιολογικής αντίστασης από αυτά (Vayias et al., 2008).

Η απόδοσή του εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, μεταξύ των οποίων την κατανομή του μεγέθους και το σχήμα των σωματιδίων του, το pH του (Korunic, 1998), την ενεργή επιφάνειά του και την τάση του να προσροφά λιπίδια, τη διάμετρο των εσωτερικών πόρων των σωματιδίων του, την περιεκτικότητά του σε υγρασία (ο διατομίτης χάνει την αποτελεσματικότητά του υπό έντονα υγρές συνθήκες και για το λόγο αυτό έχει προταθεί η ανάμιξή του με ιδιαίτερα υδρόφοβες ουσίες (Faudle et al., 2006)), την περιεκτικότητά του σε διοξείδιο του πυριτίου (Korunić, 1997), τη συγκέντρωσή του (Chanbang et al., 2007b), την θερμοκρασία και γενικότερα τις φυσικές και μορφολογικές ιδιότητες των διατόμων του (Arnaud et al., 2005).

Μελέτη της τοξικότητας του διατομίτη στην Γερμανική κατσαρίδα (Blattella Germanica) έδειξε ότι με την χρήση διατομίτη με διάτομα γλυκών υδάτων επιτεύχθηκαν σημαντικά μεγαλύτερα ποσοστά θνησιμότητας σε σχέση με την χρήση διατομίτη με διάτομα θαλάσσιας προέλευσης (Faudle et al., 2006).

Παρά τα οφέλη και την αποτελεσματικότητα του διατομίτη ως εντομοκτόνο δεν υπήρξε ευρεία αποδοχή και υιοθέτηση αυτού, καθώς από το 1965 υπήρχε το σκεπτικό ότι παρουσιάζει υψηλότερο κόστος από άλλα χημικά εντομοκτόνα, όπως το μαλαθείο, υπάρχει έλλειψη ενδιαφέροντος από την αγορά για την παραγωγή του συγκεκριμένου προϊόντος (στην λεπτόκοκκη μορφή, που απαιτείται για τη συγκεκριμένη εφαρμογή) και ότι στην πραγματικότητα δεν υπάρχει κανένα αποτελεσματικό και οικονομικό φυσικό εντομοκτόνο (*Ross, 1981*).

Το κύριο μειονέκτημα της αξιοποίησης του διατομίτη ως εντομοκτόνο είναι η ανάγκη χρήσης υψηλών δόσεων (≥1.000 ppm), οι οποίες επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες και την πυκνότητα του αποθηκευμένου προστατευόμενου είδους. Επίσης, οι υψηλές συγκεντρώσεις διατομίτη στην ατμόσφαιρα μπορούν να προκαλέσουν αναπνευστικά προβλήματα (πνευμονοκονίαση) σε ανθρώπους, που εκτίθενται σε αυτές για μεγάλο χρονικό διάστημα (*Athanassiou and Korunic, 2007*).

# 2.2.4. Χρήση ως Προσροφητικό Υλικό

Λόγω της ιδιαίτερα πορώδους δομής του, της χαμηλής πυκνότητάς του και της υψηλής ειδικής επιφάνειάς του, ο διατομίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση οργανικών και

29

ανόργανων χημικών, ως εναλλακτικό του ενεργού άνθρακα, δεδομένου ότι είναι περίπου 500 φορές φθηνότερος (Bahramian et al., 2008).

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές μελέτες επί της προσροφητικής ικανότητας του διατομίτη ως προς πολλές διαφορετικές ενώσεις και ουσίες, μεταξύ των οποίων μέταλλα (π.χ. Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Cr<sup>+3</sup> κα.), βαφές, παρασιτοκτόνα και άλλες οργανικές ενώσεις (φαινόλη, βενζιδίνη, κα.). Ειδικά όσον αφορά στην προσρόφηση μετάλλων από υδατικά διαλύματα, αυτή έχει μελετηθεί ευρέως, λόγω του γεγονότος ότι σε υδατικά διαλύματα τα σωματίδια του διατομίτη φορτίζονται αρνητικά, παρουσιάζοντας σημαντική έλξη προς θετικά φορτισμένα είδη (Gao et al., 2005).

Στις εν λόγω μελέτες, ο διατομίτης χρησιμοποιείται είτε στην φυσική του μορφή (ανεπεξέργαστος), είτε έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία (θερμική και/ ή χημική), με στόχο την μεγιστοποίηση της προσροφητικής του ικανότητας.

Στον Πίνακα 5 συνοψίζονται οι πλέον πρόσφατες μελέτες χρήσης του διατομίτη ως προσροφητικό υλικό, διευκρινίζοντας την μορφή του διατομίτη, που χρησιμοποιήθηκε (αν επεξεργάστηκε ή όχι), την προέλευσή του, την τιμή της ειδικής του επιφάνειας, καθώς και την προς προσρόφηση ουσία/ ένωση.

Η προσροφητική ικανότητα του διατομίτη ως προς αρωματικές ενώσεις έχει διερευνηθεί μόνο από τους *Huttenloch et al., 2001* και *Akyüz et al., 2001*. Συγκριμένα για την προσρόφηση ο-ξυλολίου και τολουολίου οι *Huttenloch et al. (2001)* τροποποίησαν χημικά τον διατομίτη με χλωροσιλανόλες, με στόχο την άρση της πολικότητας της επιφάνειάς του και την ενίσχυση της λιποφιλικότητάς του. Ο τροποποιημένος διατομίτης παρουσίασε προσροφητική ικανότητα ίση με 0,4 και 0,02 mg/g για το ο-ξυλόλιο και το τολουόλιο, αντίστοιχα, όταν χρησιμοποιήθηκαν 20 ml διαλύματος συγκέντρωσης 10 mg/L και 0,3 g τροποποιημένου διατομίτη, σε χρόνο 24 ωρών.

Επίσης, ο διατομίτης έχει χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση ο-ξυλολίου από αέριο δείγμα, εμφανίζοντας προσροφητική ικανότητα έως και 275 μmol/g (υπό συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και συγκέντρωσης), καθώς και σχετικά εύκολη αναγέννηση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση τα πειραματικά δεδομένα ακολούθησαν την ισόθερμη Langmuir (*Zaitan and Chafik, 2005*).

Πίνακας 5: Πρόσφατες μελέτες χρήσης διατομίτη ως προσροφητικό υλικό.

			- Ποος ποοσοόφηση				
A/A	Ανεπεξέργαστος	Χημικά Επεξεργασμένος	Θερμικά Επεξεργασμένος	Προέλευση	Ειδική Επιφάνεια (m²/g)	ένωση / ουσία	Αναφορά
1		■ (HCl + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + NaOH		-	51 (BET) - ανεπεξέργαστος 93 (BET) - επεξεργασμένος	As+5	Pan et al., 2010
2	•	■ (C16H33N(CH3)3Br)		Πολωνία	-	U+6	Sprynskyy et al., 2010)
3		(magnetite nanoparticles)		Κίνα	10,9 (BET) - ανεπεξέργαστος 50,2 (BET) - επεξεργασμένος 24,1 (BET) - επεξεργασμένος	Cr+6	Yuan et al., 2010
4		■ (carbon nanotubes)		НПА	1,4 (BET) - ανεπεξέργαστος	Βαφή	Yu and Fugetsu, 2010
5	•	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		Τουρκία	-	Sb <sup>+3</sup>	Sari et al., 2010
6 7	:			Κίνα Al-Azraq, Ιορδανία	18,8 (ΒΕΤ) 27,80 (Μέθοδος Sears)	Ρb⁺² Βαφές	Sheng et al., 2009 Al-Ghouti et al., 2000a, 2003
8		■ (FeSO₄ – KMnO₄ – NaOH)		Κίνα	11,09 - ανεπεξέργαστος 15.04 - επεξεργασμένος	As⁺³	Chang et al., 2009
9		■ (MnCl <sub>2</sub> - NaOH)		Al-Azraq, Ιορδανία	-	Βαφές	Al-Ghouti et al., 2009b
10	•	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		Kolubara, Τσεχία	5 (BET)	Cu+2	Šljivić et al., 2009
11		■ (microemulsion / MnCl₂- NaOH)		Κίνα	65 - 90 (Μέθοδος προσρόφησης Zn+²) - επεξεργασμένος	Cr+3	Li et al., 2009
12	•	,		Κίνα	65 (BET)	Th+4	Sheng et al., 2008
13	•			Ankara-Alacaatli, Τουρκία	18,645 – 20,416	Cr <sup>+3</sup>	Gürü et al., 2008
14		■ (NaOH <del>→</del> 85ºC, 2h – FeCl₂)		HIIA	24,77 - ανεπεξεργαστος 211,1 - επεξεργασμένος	Φωσφορος	Xiong and Peng, 2008
15		■ (Fe2H2O4)		-	-	As	Jang et al., 2007
16	•	(1021203)		Kayseri, Τουρκία	-	Cs-137, Cs-134 Co-60	Osmanlioglu, 2007
17	•	■ (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	■ (900ºC, 3h)	Al-Azraq, Ιορδανία	572,9 (Μέθοδος Shears)	Βαφή	Al-Qodah et al., 2007
18		■ (HF)	· · /	Celite 577	3,81 (BET) – ανεπεξέργαστος 10 (BET) - επεξεργασμένος	Βαφές	Tsai and Lai, 2006
19		· · /		Celite 577	3,8 (BET)	Δισφαινόλη-Α	Tsai et al., 2006

Πίνακας 5 – συνέχεια: Πρόσφατες μελέτες χρήσης διατομίτη ως προσροφητικό υλικό.

			— Ποος ποοσοόφηση				
A/A	Ανεπεξέργαστος	Χημικά Επεξεργασμένος	Θερμικά Επεξεργασμένος	Προέλευση	Ειδική Επιφάνεια (m²/g)	ένωση / ουσία	Αναφορά
20		■ (polyethyleneimene)		Σαγκάη	-	Φαινόλη	Gao et al., 2005
21	•	■ (Al₂(SO₄)₃ - CaO)	■ (450ºC. 2h)	Κίνα	-	NH4-N, TN, TP, As, Cd+2, Pb+2, Cu+2, Zn+2	Wu et al., 2005
22		■ (NaOH – 100°C)		Ταϊβάν	0,29 ± 0,13 (BET) - εξαντλημένοςª 96.4 ± 2.4 (BET) - επεξεργασμένος	Παρασιτοκτόνο	Tsai et al., 2005
23		■ (MnCl₂- NaOH)		Ιορδανία	-	Βαφές	Al-Ghouti et al., 2005
24	•	( )	■ (980ºC. 4h)	Al-Azraq, Ιορδανία	54,38 (BET) - ανεπεξέργαστος 0,35 (BET) - επεξεργασμένος	Βαφές	Khraisheh et al., 2005
25 26	•	■ (MnCl₂- NaOH)		Saraykoy, Τουρκία Amman, Ιορδανία	- 33 - ανεπεξέργαστος 80 (Μέθοδος προσρόφησης Ζη+2) - επεξεργασμένος	Βαφές υφασμάτων Pb⁺², Cu⁺², Cd⁺²	Erdem at al., 2005 Khraisheh et al., 2004
27		■ (MnCl₂- NaOH)		Al-Azraq, Ιορδανία		Cd+2, Zn+2, Pb+2	Al-Ghouti et al., 2004
28	•	∎ (οξέα – βάσεις)	■ (300 – 900°C, 1h)	Celite 577	4,21 (BET) - ανεπεξέργαστος 0,20 (BET) - εξαντλημένοςª 0,56 – 1,17 (BET) - θέρμανση 2,15 – 3,78 (BET) - οξύ 1,83 – 33,47 (BET) - βάση	Βαφή	Tsai et al., 2004
29		■ (HNO <sub>3</sub> - HCl – Na₄P₂O <sub>7</sub> - NaOH)		Al-Azraq, Ιορδανία	33 (Μέθοδος Sears) – ανεπεξέργαστος	Βαφή	Shawabkeh and Tutunji, 2003
30		(HCI – NaCI – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> → 1000°C for 2 h) + (polyglycol, octadecimal amine, cetyltrimethyl ammonium chloride, CaO, trimethylsilyl chloride)	■ (400, 800, 950, 1.150°C)	Sheng, Κίνα ChangbaiShan, China	64,70 (BET) - Sheng 19,11 (BET) - ChangbaiShan 40,01 (BET) - οξινισμένος Sheng	Ουροκινάση	Yang et al., 2003
31	-	,		Kutahya-Alayunt, Τουρκία	-	Benzidine 2,2´-bipyridyl 4,4´-bipyridyl	Akyüz et al., 2001
32		■ (microemulsion)	■ (980°C)	Ceara-Mirim, Βραζιλία	-	Cr+3	De Castro Dantas et al., 2001

A/A	Ανεπεξέργαστος	Χημικά Επεξεργασμένος	Θερμικά Επεξεργασμένος	Προέλευση	Ειδική Επιφάνεια (m²/g)	ένωση / ουσία	Αναφορά		
33	•	■ (MnCl <sub>2</sub> - NaOH)		Al-Azraq, Ιορδανία	33 (Μέθοδος Sears) - ανεπεξέργαστος 80 (Μέθοδος προσρόφησης Zn+2) - επεξεργασμένος	Pb+2	Al-Degs et al., 2001		
34		■ (chlorosilanes)		Axis Fine	-	ο-ξυλόλιο, τολουόλιο, ναφθαλένιο	Huttenloch et al., 2001		
35				Ras-Traf, Μαρόκο	-	Φυτοφάρμακο	Agdi et al., 2000		
36				Rif Mountain, Μαρόκο	14,3 (BET)	Ag⁺	Ridha et al., 1998		

Πίνακας 5 – συνέχεια: Πρόσφατες μελέτες χρήσης διατομίτη ως προσροφητικό υλικό.

Χρησιμοποιούμενος διατομίτης
 <sup>a</sup> Εξαντλημένος διατομίτης: απόβλητο βιομηχανίας παραγωγής μπύρας

#### 2.3. Προσρόφηση

Παρόλο που έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί πολλές μέθοδοι απομάκρυνσης περιβαλλοντικών ρύπων από υδατικά διαλύματα, η προσρόφηση αποτελεί μια από τις πλέον αποδοτικές μεθόδους, ιδιαίτερα όσον αφορά σε τοξικά και μη βιοαποδομήσιμα συστατικά (Uysal and Ar, 2007) και έχει καθιερωθεί ως μια ιδιαίτερα σημαντική διεργασία εξευγενισμού και διαχωρισμού σε βιομηχανική κλίμακα (Tsai et al., 2005), λόγω των οικονομικών, οικολογικών και τεχνολογικών πλεονεκτημάτων, που παρουσιάζει (Annesini et al., 2000).

Ως προσρόφηση (adsorption) ορίζεται η συσσώρευση των μορίων ενός αερίου, υγρού ή στερεού πάνω σε μια διεπιφάνεια (Uysal and Ar, 2007). Συχνά ο συγκεκριμένος όρος συγχέεται με εκείνον της απορρόφησης (absorption), ο οποίος εκφράζει την κατανομή των μορίων μιας ουσίας μεταξύ δυο φάσεων. Και τα δύο προαναφερόμενα φαινόμενα περιγράφονται μαζί από έναν τρίτο όρο, εκείνον της ρόφησης (sorption) (Knox, 1993).

Σε γενικές γραμμές, το φαινόμενο της προσρόφησης μπορεί να λάβει χώρα παρακινούμενο είτε από το εκάστοτε προσροφητικό υλικό, είτε από την προς προσρόφηση ένωση. Στην πρώτη περίπτωση, αναπτύσσεται μια έλξη μεταξύ της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού και των μορίων της διαλυμένης σε κάποια υδατική φάση ένωσης, λόγω της "χημικής συγγένειας" που υπάρχει μεταξύ τους, προκαλώντας την συσσώρευση των μορίων αυτής στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Στην δεύτερη περίπτωση, η προς προσρόφηση ένωση είναι υδρόφοβη (π.χ. μη πολική ή χαμηλής διαλυτότητας στο νερό), με αποτέλεσμα να είναι ενεργειακά συμφέρον για εκείνην να συσσωρευτεί σε μια διεπιφάνεια, από ότι να παραμείνει στην υδατική φάση (*Suthersan, 1999*).

Επίσης, η προσρόφηση μπορεί να χαρακτηριστεί είτε ως φυσική είτε ως χημική. Η φυσική προσρόφηση αποτελεί μια ραγδαία διεργασία, που προκαλείται από μη συγκεκριμένους δευτερεύοντες μηχανισμούς δέσμευσης (π.χ. δυνάμεις Van der Waals) και είναι αντιστρεπτή. Η χημική προσρόφηση είναι πιο συγκεκριμένη, καθώς περιλαμβάνει την μεταφορά ηλεκτρονίων (δημιουργία χημικών δεσμών) μεταξύ του προσροφητικού υλικού και της προς προσρόφηση ένωσης και ενδέχεται να είναι αντιστρέψιμη ή μη (Suthersan, 1999).

Δυνάμεις, που μπορεί να αναπτυχθούν κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων (Crittenden, 1999):

- Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και ουδέτερων μορφών

- Δυνάμεις Van der Waals
- Ομοιοπολικούς δεσμούς
- Δεσμούς υδρογόνου

Για τα περισσότερα υδατικά συστήματα η προσρόφηση προκαλείται από τον συνδυασμό των παραπάνω φαινομένων.

Η διεργασία της προσρόφησης πραγματοποιείται σε περίπου τέσσερα διακριτά στάδια (Snoeyink and Summers, 1999):

- μεταφορά της προς προσρόφηση ένωσης από τον κύριο όγκο του υγρού στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας, που περιβάλει το προσροφητικό υλικό (λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά),
- διάχυση της προς προσρόφηση ένωσης μέσω της επιφανειακής στοιβάδας από τον κύριο όγκο του υγρού στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού υλικού,
- μεταφορά της προς προσρόφηση ένωσης μέσα στους πόρους με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσα στο υγρό των πόρων και/ ή διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού,
- προσρόφηση της ένωσης με προσκόλληση/ κατακράτηση αυτής σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται γραφικά η διεργασία της προσρόφησης ενός συστατικού, που βρίσκεται σε υγρό διάλυμα, στον ενεργό άνθρακα.





Δεδομένου ότι η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα με μια σειρά σταδίων, το βραδύτερο εξ αυτών, ορίζεται ως το ελέγχον στάδιο του ρυθμού προσρόφησης. Γενικά, αν η φυσική προσρόφηση είναι η κύρια διεργασία της προσρόφησης, το ελέγχον στάδιο του ρυθμού είναι ένα από τα στάδια μεταφοράς μέσω διάχυσης, καθώς η ταχύτητα της φυσικής προσρόφησης σε αυτήν την περίπτωση είναι μεγάλη. Όταν η κύρια μέθοδος της προσρόφησης είναι η χημική προσρόφηση, το ελέγχον στάδιο της ταχύτητας είναι η προσρόφηση (Metcalf and Eddy, 2003).

Ο ρυθμός της προσρόφησης μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά με την χρήση κατάλληλων εξισώσεων, όπως και κάθε άλλη κινητική διεργασία. Για τον σκοπό αυτό, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μαθηματικά μοντέλα, τα οποία στόχο έχουν την το δυνατόν καλύτερη προσομοίωση της κινητικής της προσρόφησης σε διάφορα συστήματα.

Η προσρόφηση μπορεί μεν να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους και υπομικροπόρους, αλλά η ειδική επιφάνεια των μακρο- και μεσοπόρων είναι μικρή συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων και των υπομικροπόρων. Ως εκ τούτου, το ποσοστό της ένωσης, που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους, συνήθως θεωρείται αμελητέο (Metcalf and Eddy, 2003).

Η ποσότητα της προσροφημένης ένωσης, που μπορεί να κατακρατηθεί από ένα προσροφητικό μέσο, εξαρτάται από (Khraisheh et al., 2004, Metcalf and Eddy, 2003, Suthersan, 1999):

- την ειδική επιφάνεια και τη δομή του προσροφητικού υλικού,
- την χημική φύση και την πολικότητα της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού,
- τα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ένωσης (χαμηλή διαλυτότητα, υψηλό μοριακό βάρος, χαμηλή πολικότητα και χαμηλή πτητικότητα ευνοούν τη διεργασία της προσρόφησης),
- τη συγκέντρωση και τη μοριακή δομή της προσροφημένης ένωσης,
- το pH του υδατικού διαλύματος,
- τη θερμοκρασία (αύξηση της θερμοκρασίας γενικά επιφέρει μείωση της απόδοσης της προσρόφησης και ενδεχομένως αύξηση του ρυθμού της προσρόφησης).

Κατά την προσρόφηση μιας διαλυμένης ένωσης σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ένωσης πάνω στην εν λόγω επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων μορίων και ως εκ τούτου παρατηρείται μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ένωσης και της συγκέντρωσης της ίδιας ένωσης στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (*Λέκκας, 1996*). Το Σχήμα 4 δείχνει γραφικά την πορεία της αύξησης της ποσότητας της προσροφημένης ένωσης συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 4: Ενδεικτική γραφική απεικόνιση της διεργασίας της προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου.

Συνήθως, η ποσότητα της ένωσης, που προσροφάται, προσδιορίζεται ως συνάρτηση της συγκέντρωσής της σε μια σταθερή θερμοκρασία και η τελική συνάρτηση καλείται ισόθερμη προσρόφησης (Metcalf and Eddy, 2003).

Για την περιγραφή της διεργασίας της προσρόφησης έχουν προταθεί διάφορες ισόθερμες, κάθε μια εκ των οποίων έχει τις δικές της παραδοχές. Οι πλέον χρησιμοποιούμενες ισόθερμες είναι οι Freundlich, Langmuir και Henry (Σχήμα 5).



Συγκέντρωση ένωσης στο διάλυμα

Σχήμα 5: Ενδεικτική μορφή των ισόθερμων προσρόφησης Freundlich, Langmuir και Henry.

Τόσο τα κινητικά μοντέλα, όσο και τα μοντέλα ισόθερμων, που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 4.

# Κεφάλαιο 3

# Πειραματικό Μέρος

3.1. Χημικά Αντιδραστήρια	38
3.2. Προσροφητικά Υλικά	39
3.2.1. Χαρακτηρισμός	40
3.2.2. Επεξεργασία	42
3.3. Αναλυτική Μέθοδος HS-SPME / GC-MS	44
3.4. Πειράματα Προσρόφησης	47
3.4.1. Διαλείποντος Έργου (Διατομίτης)	47
3.4.1.1. Διερεύνηση προσροφητικής ικανότητας φυσικού διατομίτη	47
3.4.1.2. Διερεύνηση προσροφητικής ικανότητας θερμικά επεξεργασμένου διατομίτη	48
3.4.1.3. Διερεύνηση προσροφητικής ικανότητας χημικά επεξεργασμένου διατομίτη	49
3.4.1.4. Διερεύνηση επιδράσεων μήτρας (matrix effects)	50
3.4.1.5. Διερεύνηση ανταγωνιστικών φαινομένων (competitive effects)	51
3.4.1.6. Διερεύνηση εκρόφησης	53
3.4.1.7. Διερεύνηση αναγέννησης	54
3.4.2. Διαλείποντος Έργου (Λιγνίτης)	54
3.4.3. Διαλείποντος Έργου (Ενεργός Άνθρακας)	56
3.4.4. Στήλης	56

#### 3.1. Χημικά Αντιδραστήρια

Για τη διεξαγωγή των προβλεπόμενων πειραμάτων προσρόφησης, αγοράστηκαν τα εξής αντιδραστήρια:

- Βενζόλιο (Riedel-de Haën, καθαρότητα: 99,7%)
- Τολουόλιο (Riedel-de Haën, καθαρότητα: 99,7%)
- Αιθυλοβενζόλιο (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- m-ξυλόλιο (Fluka, καθαρότητα 99%)
- p-ξυλόλιο (Fluka, καθαρότητα 99%)
- ο-ξυλόλιο (Fluka, καθαρότητα 99%)
- Μέθυλο τριτοταγής βουτυλαιθέρας MTBE (Riedel-de Haën, καθαρότητα: 99%)
- Τριτοταγής άμυλο μεθυλαιθέρας ΤΑΜΕ (Supelco, καθαρότητα: 99%)
- Μεθανόλη (Sigma-Aldrich, καθαρότητα >99,8 %)

Συγκεκριμένες ποσότητες αυτών των αντιδραστηρίων χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή αποθεματικών διαλυμάτων σε μεθανόλη σε γυάλινες ογκομετρικές φιάλες των 25 ml, χρησιμοποιώντας αεροστεγείς γυάλινες μικρο-σύριγγες. Τα νέα αυτά διαλύματα (συγκέντρωσης 2.000 ppm από κάθε ένωση) μεταφέρθηκαν σε γυάλινα δοχεία των 22 ml, με πλαστικά βιδωτά καπάκια και διάφραγμα από πολυτετραφθοροαιθυλένιο/ σιλικόνη, σφραγίστηκαν με ειδική μεμβράνη (Parafilm), χωρίς κενό αέρος, αποθηκεύτηκαν στο σκοτάδι στους 4 °C και χρησιμοποιήθηκαν εντός χρονικού διαστήματος ενός μηνός για την παρασκευή υδατικών διαλυμάτων σε καθημερινή βάση.

Η παρασκευή υδατικών διαλυμάτων για τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης πραγματοποιήθηκε με την χρήση υπερκάθαρου νερού (από σύστημα εξευγενισμού νερού Barnstead EASYpure II RF/UV). Εξαίρεση αποτέλεσαν τα πειράματα α) προσρόφησης διαλείποντος έργου για τη διερεύνηση επιδράσεων μήτρας (matrix effects), β) προσρόφησης διαλείποντος έργου για τη διερεύνηση ανταγωνιστικών φαινομένων (competitive effects), γ) εκρόφησης, δ) αναγέννησης και δ) προσρόφησης σε στήλες, όπου αντί για υπερκάθαρο νερό, χρησιμοποιήθηκε φυσικό νερό λίμνης και/ή θάλασσας. Η συγκέντρωση των υδατικών διαλυμάτων ως προς κάθε ένωση ποίκιλε από 5 ppm έως και 50 ppm, ανάλογα με το εκάστοτε πείραμα. Σε κάθε περίπτωση το ποσοστό της περιεχόμενης μεθανόλης στα τελικά υδατικά διαλύματα διατηρούνταν σε ποσοστό μικρότερο από 0,1 % (o.κ.o), όπως απαιτείται (*Pawliszyn, 1997*) από την επιλεχθείσα αναλυτική μέθοδο προσδιορισμού (HS-SPME/ GC-MS) των παραπάνω ενώσεων.

Τα αντιδραστήρια, που χρειάστηκαν για την ανάπτυξη και την εφαρμογή της αναλυτικής μεθόδου HS-SPME/ GC-MS (όπως αναλυτικά αναφέρεται στο Παράρτημα Α), περιελάμβαναν:

- Πρότυπο μίγμα βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου, p-ξυλολίου, m-ξυλολίου, o-ξυλολίου (BTEX) και μέθυλο τριτοταγούς βουτυλαιθέρα (MTBE) σε μεθανόλη (Supelco – 2.000ppb έκαστη ένωση)
- Πρότυπο διάλυμα τριτοταγούς άμυλο μεθυλαιθέρα (TAME) σε μεθανόλη (Supelco 2.000 ppb)
- Πρότυπο διάλυμα τολουολίου-d8 σε μεθανόλη (Supelco 2.000 ppb)
- Χλωριούχο νάτριο (Sigma-Aldrich, καθαρότητα >99,8 %)
- Μεθανόλη (Sigma-Aldrich, καθαρότητα >99,8 %)

Για την χημική επεξεργασία του διατομίτη χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

- Θειικό οξύ (Sigma-Aldrich, καθαρότητα 95-98 %)
- Υδροχλωρικό οξύ (Sigma-Aldrich, καθαρότητα ≥37 %)
- Καυστικό νάτριο (Sigma-Aldrich, καθαρότητας >99 %)

Με χρήση υπερκάθαρου νερού κατασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 2,5 M για τα οξέα και 3 M για την βάση.

Για τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου (Point of Zero Charge – PZC) του διατομίτη χρειάστηκαν τα εξής αντιδραστήρια:

- Νιτρικό οξύ (Sigma-Aldrich, καθαρότητα >90 %)
- Νιτρικό νάτριο (Sigma-Aldrich, καθαρότητα ≥99 %)
- Καυστικό νάτριο (Sigma-Aldrich, καθαρότητας >99 %)

Με χρήση υπερκάθαρου νερού κατασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 0,1 M για το οξύ και τη βάση και 0,01 - 0,1 και 1 M για το νιτρικό νάτριο.

# 3.2. Προσροφητικά Υλικά

Καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διδακτορικής διατριβής χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά δείγματα διατομίτη, ως προσροφητικά υλικά:

- Δείγμα #1 (<sup>#1</sup>D) με προέλευση την Κοζάνη
- Δείγμα #2 (<sup>#2</sup>D) με προέλευση το Ηράκλειο
- Δείγμα #3 (<sup>#3</sup>D) Celite 266

Τα δύο πρώτα δείγματα παραχωρήθηκαν από ιδιοκτήτες κοιτασμάτων διατομίτη στις αντίστοιχες περιοχές της Ελλάδος, σε ποσότητα σχετικά περιορισμένη, χωρίς να υπάρχει (όπως αποδείχθηκε εκ των υστέρων) δυνατότητα επιπλέον παροχής υλικού. Αντιθέτως, το τρίτο δείγμα αποτελούσε εμπορικό προϊόν, το οποίο ήταν διαθέσιμο σε απεριόριστη ποσότητα.

Δεδομένου ότι η σύσταση διατομιτών ενδέχεται να ποικίλει από περιοχή σε περιοχή, ανάλογα με την προέλευσή τους, την ηλικία τους, καθώς και τις γεωμορφολογικές και γεωχημικές συνθήκες, κάτω από τις οποίες έχουν διαμορφωθεί, η εξέταση περισσότερων από ενός είδους διατομίτη θεωρήθηκε αναγκαία.

Για τη διαμόρφωση ενός μέτρου σύγκρισης της προσροφητικής ικανότητας του διατομίτη, εξετάστηκαν δύο επιπλέον υλικά, ως προς την ικανότητα προσρόφησης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικά διαλύματα:

- Λιγνίτης (L) με προέλευση την Φλώρινα
- Ενεργός άνθρακας (AC) Norit Row 0.8 Supra

Συγκεκριμένα, ο λιγνίτης, που χρησιμοποιήθηκε, προέρχονταν από το λιγνιτικό κοίτασμα της ΔΕΗ στην περιοχή της Αχλάδας στην Φλώρινα, όπου έχουν εντοπιστεί και αξιοποιούνται αλλεπάλληλα στρώματα γαιώδους και ξυλιτικού τύπου λιγνίτη, εναλλασσόμενα με ενδιάμεσα στρώματα αργίλου και ιλύος.

# 3.2.1. Χαρακτηρισμός

Όλα τα δείγματα του διατομίτη, που χρησιμοποιήθηκαν, χαρακτηρίστηκαν ως προς τα εξής:

- Ορυκτολογική σύσταση
- Χημική σύσταση
- Κατανομή εσωτερικών πόρων
- Ειδική επιφάνεια
- pH

Η ορυκτολογική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων (x - Ray Diffraction - xRD) στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, ενώ η χημική σύσταση των δειγμάτων προσδιορίστηκε με χρήση φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων x (x - Ray Fluorescence – xRF) στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα <sup>1#</sup>D του οποίου η ορυκτολογική και χημική σύσταση θεωρήθηκαν δεδομένες (βάση στοιχείων που εδόθησαν από τον ιδιοκτήτη του κοιτάσματος και προέρχονταν από το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης) και δεν προσδιορίστηκαν εκ νέου.

Η κατανομή των εσωτερικών πόρων, καθώς και η ειδική επιφάνεια (σύμφωνα με την μέθοδο BET: Brunauer-Emmet-Teller) των προσροφητικών υλικών, προσδιορίστηκαν μέσω της απορρόφησης αέριου αζώτου, με την χρήση της ειδικής συσκευής Nova 2200 Quanta Chrome, στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το δε pH των δειγμάτων προσδιορίστηκε βάσει της πρότυπης μεθόδου ASTM D4972-01 «Standard Test Method for pH of Soils», με χρήση κατάλληλου φορητού οργάνου και ηλεκτρόδιου της εταιρίας CRISON.

Στο τρίτο δείγμα διατομίτη (<sup>3#</sup>D) πραγματοποιήθηκε επίσης προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου (Point of Zero Charge – PZC) της επιφάνειάς του, εφαρμόζοντας την μέθοδο της τιτλοδότησης οξέος/ βάσης, κατά *Noh and Schwarz (1990)*. Αναλυτικά, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- 20 ml υδατικού διαλύματος νιτρικού νατρίου συγκέντρωσης 0,1 M τοποθετήθηκαν σε 10 γυάλινα δοχεία των 40ml με καπάκια,
- 0,2 g δείγματος διατομίτη προστέθηκαν σε κάθε ένα από τα γυάλινα δοχεία,
- διαφορετικές ποσότητες υδατικού διαλύματος νιτρικού οξέος συγκέντρωσης 0,1M (0, 0,5, 1,2 και 4 ml) προστέθηκαν σε 5 εκ των παραπάνω γυάλινων δοχείων,
- διαφορετικές ποσότητες υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 0,1M (0, 0,5, 1,2 και 4 ml) προστέθηκαν σε 5 εκ των παραπάνω γυάλινων δοχείων,
- τα δοχεία έκλεισαν με το καπάκι τους και τοποθετήθηκαν σε τραπέζι ανακίνησης (Shaker Table 3015-GFL) στις 250 rpm σε θερμοκρασία δωματίου (20-23 °C) για 48 ώρες,
- το περιεχόμενο κάθε δοχείου διηθήθηκε σε φίλτρο διαμέτρου πόρων 0,45 μm,
- πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH του διηθήματος,
- κατασκευάστηκε ένα διάγραμμα pH συναρτήσει του όγκου οξέος/ βάσης (ml), που προστέθηκε σε κάθε δοχείο,
- η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε εκ νέου χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα νιτρικού νατρίου συγκέντρωσης 0,01 M και 1 M,
- για κάθε δείγμα κατασκευάστηκε διάγραμμα του pH συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας βάσεως / οξέως (ml), το οποίο είχε τρεις καμπύλες (μια για κάθε συγκέντρωση διαλύματος νιτρικού νατρίου),
- το σημείο μηδενικού φορτίου προσδιορίστηκε ως η τιμή του pH στην οποία οι τρεις καμπύλες συμπίπτουν.

Τέλος, το τρίτο δείγμα διατομίτη (<sup>3#</sup>D) μελετήθηκε και με την εφαρμογή ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) στο Τμήμα Επιστήμης των Υλικών και Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου της Μόντενα στην Ιταλία, επιτρέπωντας την απεικόνηση των διατόμων του. Ο λιγνίτης, που χρησιμοποιήθηκε, χαρακτηρίστηκε επιπρόσθετα ως προς:

- Περιεκτικότητα σε τέφρα
- Θερμογόνο δύναμη
- Στοιχειακή σύσταση (C, H, N, S και Ο)
- Υγρασία

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε βάσει της πρότυπης μεθόδου ASTM D3174-04 «Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal». Η δε θερμογόνος δύναμη προσδιορίστηκε με την χρήση ειδικού θερμιδόμετρου (LECO AC-350), ενώ η στοιχειακή ανάλυση ως προς C, H, N, S και Ο πραγματοποιήθηκε μέσω αντίστοιχου στοιχειακού αναλυτή (A3000 EuroVector). Τέλος, η φυσική υγρασία προσδιορίστηκε βάσει της πρότυπης μεθόδου ASTM D2216-05 «Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass».

Όσον αφορά στον ενεργό άνθρακα, σε αυτόν πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός κατανομής εσωτερικών πόρων, ειδικής επιφάνειας και pH, κατά τα προαναφερόμενα.

#### 3.2.2. Επεξεργασία

Τα δείγματα <sup>#1</sup>D, <sup>#2</sup>D και L κονιοποιήθηκαν με χρήση κυρίως σφαιρόμυλων στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων και στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στη συνέχεια το κλάσμα με διάμετρο σωματιδίων μικρότερη ή ίση των 125 μm διαχωρίστηκε με κατάλληλο κόσκινο, ξηράθηκε στους 105 °C σε ειδικό φούρνο (INNOVENS - Thermo Fisher Scientific) για 12 ώρες και αποθηκεύτηκε σε κλειστά πλαστικά μπουκάλια προς αποφυγή προσρόφησης υγρασίας.

Τα δείγματα <sup>#3</sup>D και AC ξηράθηκαν απευθείας στους 105 °C για 12 ώρες και αποθηκεύτηκαν σε κλειστά πλαστικά μπουκάλια προς αποφυγή προσρόφησης υγρασίας.

Σε επόμενο στάδιο, μέρος των παραπάνω δειγμάτων επεξεργάστηκε περαιτέρω με στόχο τη βελτίωση των χαρακτηριστικών τους και την αύξηση της προσροφητικής τους ικανότητας. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν οι εξής επεξεργασίες ανά δείγμα:

- #1D → θερμική επεξεργασία για 2 ώρες στους 550, 750 και 950 °C
  (Δείγματα #1D<sub>550</sub>, #1D<sub>750</sub> και #1D<sub>950</sub>)
- #2D → θερμική επεξεργασία για 2 ώρες στους 250, 350, 450 και 550 °C
  (Δείγματα <sup>#2</sup>D<sub>250</sub>, <sup>#2</sup>D<sub>350</sub>, <sup>#2</sup>D<sub>450</sub> και <sup>#2</sup>D<sub>550</sub>)
- #3D → θερμική επεξεργασία για 2 ώρες στους 250, 350, 550, 750 και 1.150 °C

(Δείγματα <sup>#3</sup>D<sub>250</sub>, <sup>#3</sup>D<sub>350</sub>, <sup>#3</sup>D<sub>550</sub>, <sup>#3</sup>D<sub>750</sub> και <sup>#3</sup>D<sub>1.150</sub>)

- → χημική επεξεργασία με οξέα (HCl ή H₂SO₄ 2,5M) για 3 ώρες
  (Δείγματα <sup>#3</sup>D<sub>HCl</sub> και <sup>#3</sup>D<sub>H2SO4</sub>)
- → χημική επεξεργασία με οξέα (HCl ή H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5M) για 3 ώρες <u>και</u> θερμική επεξεργασία για 2 ώρες στους 550 °C (Δείγματα <sup>#3</sup>D<sub>HCl+550</sub> και <sup>#3</sup>D<sub>H2SO4+550</sub>)
- → χημική επεξεργασία με οξέα (HCl ή H₂SO₄ 2,5M) για 3 ώρες και βάση (NαOH – 2,5M) για 3 ώρες στους 85 °C (Δείγματα <sup>#3</sup>D<sub>HCl+NαOH</sub> και <sup>#3</sup>D<sub>H2SO4+NαOH</sub>)
- → χημική επεξεργασία με οξέα (HCl ή H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5M) για 3 ώρες <u>και</u> βάση (NαOH – 2,5M) για 3 ώρες στους 85 °C <u>και</u> θερμική επεξεργασία για 2 ώρες στους 550 °C

(Δείγματα <sup>#3</sup>D<sub>HCI+NαOH+550</sub> και <sup>#3</sup>D<sub>H2SO4+NαOH+550</sub>)

L → θερμική επεξεργασία για 2 ώρες στους 250, 550 και 750 °C
 (Δείγματα L<sub>250</sub>, L<sub>550</sub> και L<sub>750</sub>)

Η θερμική επεξεργασία του εκάστοτε δείγματος πραγματοποιήθηκε παρουσία αέρα σε κλίβανο με προγραμματιζόμενο έλεγχο της θερμοκρασίας (Nabertherm). Ο χρόνος των 2 ωρών επιλέχθηκε έπειτα από εκτενή βιβλιογραφική αναδρομή, λαμβάνοντας υπόψη άλλες επιστημονικές εργασίες που περιελάμβαναν θερμική επεξεργασία διατομίτη (*Al-Qodah et al., 2007, Wu et al., 2005, Tsai et al., 2004*), έτσι ώστε να προκύψουν όσο το δυνατόν συγκρίσιμα δεδομένα.

Η δε χημική επεξεργασία με τα συγκεκριμένα οξέα και βάση επίσης βασίστηκε στην υπάρχουσα βιβλιογραφία, όπου η χρήση υδροχλωρικού οξέος (Şan et al., 2009, Hadjar et al., 2008, Al-Ghouti et al., 2005, Tsai et al., 2004, Yang et al., 2003, Gören et al., 2002, Galán et al. 1993), θειικού οξέος (Al-Qodah et al., 2007, Chaisena and Rangsriwatananon, 2005, Tsai et al., 2004) και καυστικού νατρίου (Al-Ghouti et al., 2009, Li et al., 2009, Xiong and Peng,2008, Al-Ghouti et al., 2007, Wajima T. et al., 2006, Al-Ghouti et al., 2005, Tsai et al., 2005, Tsai et al., 2005, Tsai et al., 2007, Wajima T. et al., 2006, Al-Ghouti et al., 2005, Tsai et al., 2005, Tsai et al., 2004, Al-Ghouti et al., 2004, Khraisheh et al., 2004, Al-Degs and Khraisheh, 2001) για τον εξευγενισμό και την μεταβολή των χαρακτηριστικών της επιφάνειας του διατομίτη αποτελεί συνήθη πρακτική. Οι λεπτομερείς συνθήκες της εν λόγω επεξεργασίας (αναλογία οξέος/ βάσης προς διατομίτη, συγκέντρωση οξέος και βάσης, θερμοκρασία και χρόνος) επιλέχθηκαν έπειτα από αξιολόγηση αντίστοιχων συνθηκών άλλων εργασιών και με στόχο την ελαχιστοποίηση του κόστους της όλης διεργασίας (π.χ. ελαχιστοποίηση του όγκου των χρησιμοποιούμενων χημικών αντιδραστηρίων, της απαιτούμενης ενέργειας, κτλ.).

Αναλυτικά, η χημική επεξεργασία του δείγματος #3D πραγματοποιήθηκε ως εξής:
- <u>Οξέα</u>: Υδατικό διάλυμα οξέος συγκέντρωσης 2,5 M αναμιγνυόταν με διατομίτη σε αναλογία υγρού (ml) / στερεού (g) 20:1. Το μίγμα μεταφερόταν σε γυάλινη κωνική φιάλη με βιδωτό καπάκι και τοποθετούταν σε ειδικό τραπέζι ανακίνησης (Shaker Table 3015-GFL) στις 250 rpm σε θερμοκρασία δωματίου (20-23 °C) για 3 ώρες. Στη συνέχεια το μίγμα διηθούταν με τη βοήθεια ειδικής διάταξης κενού με χρήση χοανών Buchner και διηθητικού χαρτιού. Το στερεό υπόλειμμα πλενόταν με απιονισμένο νερό και επαναδιηθούταν όσες φορές χρειαζόταν, μέχρις ότου το διήθημα να έχει το ίδιο pH με το απιονισμένο νερό. Τελικά, το στερεό υπόλειμμα ξηραινόταν στους 105 °C σε ειδικό φούρνο (INNOVENS Thermo Fisher Scientific) για 24 ώρες και αποθηκευόταν σε κλειστά πλαστικά μπουκάλια προς αποφυγή προσρόφησης υγρασίας.
- <u>Βάση</u>: Υδατικό διάλυμα βάσης συγκέντρωσης 3 Μ αναμιγνυόταν με διατομίτη σε αναλογία υγρού (ml) / στερεού (g) 20:1. Το μίγμα μεταφερόταν σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη με βιδωτό καπάκι μαζί με μια μαγνητική ράβδο και τοποθετούταν σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα (Heidolph MR Hei Standard) στις 400 rpm και τους 85 °C για 3 ώρες. Στη συνέχεια το μίγμα διηθούταν με τη βοήθεια ειδικής διάταξης κενού με χρήση χοανών Buchner και διηθητικού χαρτιού. Το στερεό υπόλειμμα πλενόταν με απιονισμένο νερό και επαναδιηθούταν όσες φορές χρειαζόταν, μέχρις ότου το διήθημα να έχει το ίδιο pH με το απιονισμένο νερό. Τελικά, το στερεό υπόλειμμα ξηραινόταν στους 105°C σε ειδικό φούρνο (INNOVENS Thermo Fisher Scientific) για 24 ώρες και αποθηκευόταν σε κλειστά πλαστικά μπουκάλια προς αποφυγή προσρόφησης υγρασίας.

### 3.3. Αναλυτική Μέθοδος HS-SPME / GC-MS

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των χρησιμοποιούμενων ενώσεων σε υδατικά διαλύματα επιλέχθηκε η εφαρμογή της μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Micro-Extraction – SPME) σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία και φασματογραφία μάζας (Gas Chromatography / Mass Spectrometry – GC/MS).

Η μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης αναπτύχθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 90 ως μια νέα μέθοδος δειγματοληψίας και προετοιμασίας δείγματος. Αποτελεί μια απλή και αποτελεσματική τεχνική προσρόφησης/ απορρόφησης και εκρόφησης, η οποία εξαλείφει την ανάγκη διαλυτών και συνδυάζει τη δειγματοληψία, την απομόνωση και τον εμπλουτισμό σε ένα βήμα. Από την ανάπτυξή της έως σήμερα, η μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την δειγματοληψία και ανάλυση περιβαλλοντικών, τροφικών, αρωματικών, βιολογικών και φαρμακευτικών δειγμάτων (Ouyang and Pawliszyn, 2006a, Tena and Carrillo, 2007). Μια πλούσια ποικιλία αναλυτών από πτητικές έως μη πτητικές ουσίες έχουν προσδιοριστεί με την μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης,

συμπεριλαμβανομένων φυτοφαρμάκων, φαινολών, πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (*Peñalver et al., 1999*), BTEX, MTBE και TAME (*Lin et al., 2003*).

Η τυπική μέθοδος μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης πραγματοποιείται εκθέτοντας μια ίνα επικαλυμμένη με κάποιο πολυμερές υλικό απευθείας σε ένα δείγμα. Η ίνα παραμένει εκτεθειμένη εωσότου επέλθει ισορροπία μεταξύ του αναλύτη, που έχει κατανεμηθεί στην επικάλυψη της ίνας και του αναλύτη, που βρίσκεται στη μήτρα του δείγματος (Ouyang and Pawliszyn, 2006b). Μετά την κατανομή του αναλύτη, η ίνα απομακρύνεται από το δείγμα και εισάγεται σε έναν αέριο ή υγρό χρωματογράφο, όπου ο αναλύτης εκροφάται από την ίνα (Tena and Carrillo, 2007).

Η μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες συμβατικές μεθόδους εκχύλισης οργανικών συστατικών από περιβαλλοντικά δείγματα. Δεν απαιτεί οργανικούς διαλύτες, ενώ επίσης έχει μειωμένο κόστος και μειωμένες επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον (*Peñalver et al., 1999*). Απαιτείται μειωμένος όγκος δείγματος (π.χ. <5 ml) και επιτυγχάνονται τόσο μειωμένες απώλειες αναλυτών κατά την προετοιμασία του δείγματος, όσο και καλύτερη ακρίβεια (*Dewsbury et al., 2003*). Γενικά, η συγκεκριμένη μέθοδος είναι πολύ απλή, γρήγορη, εύκολα αυτοματοποιήσιμη, φορητή και οικονομική (*Peñalver et al., 1999*).

Για την ανάπτυξη μιας μεθόδου μικρο-εκχύλισης στερεάς φάσης με στόχο την ανάλυση συγκεκριμένων ουσιών, εφαρμόζεται μια τυπική πρότυπη διαδικασία, τα στάδια της οποίας ακολουθήθηκαν και στην συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή. Όπου ήταν εφικτό αξιοποιήθηκαν στοιχεία της διαθέσιμης βιβλιογραφίας (π.χ. για την επιλογή του τρόπου εκχύλισης: απευθείας ή κενού), ενώ κάποιες παράμετροι καθορίστηκαν από τον διαθέσιμο εξοπλισμό του εργαστηρίου (π.χ. τρόπος ανάλυσης δειγμάτων: αέρια χρωματογραφία).

Πειραματικά, εξετάστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν οι ακόλουθες παράμετροι της επιλεχθείσας αναλυτικής μεθόδου:

- 1να: 100 μm PDMS 65 μm PDMS/DVB 75 μm CAR/PDMS
- Όγκος δείγματος / κενού: 5/17 10/12 15/7 (δοχείο 22 ml)
- Θερμοκρασία εκχύλισης: 10 15 20 25 °C
- Χρόνος εκχύλισης: 2,5 5 10 -15 20 30 40 50 60 80 100 min
- Ανάδευση δείγματος: 500 1.000 1.400 rpm
- Συγκέντρωση NaCl: 0 15 30 % (β.κ.ο)
- Θερμοκρασία εκρόφησης: 200 250 °C
- Χρόνος εκρόφησης: 1 2,5 7 min

Κάθε τιμή των παραπάνω παραμέτρων εξετάστηκε τουλάχιστον εις τριπλούν.

Τελικά, τα χαρακτηριστικά της μεθόδου, που αναπτύχθηκε, έχουν ως εξής:

•	Τρόπος εκχύλισης:	ανάλυση κενού (headspace analysis)
	- Ίνα:	65 μm PDMS/DVB
	<ul> <li>Λόγος όγκου δείγματος / κενού:</li> </ul>	10/12 (δοχείο 22 ml)
	<ul> <li>Ανάδευση δείγματος:</li> </ul>	1.400 rpm
	- Προσθήκη NaCl:	30 % β.κ.ο.
	<ul> <li>Χρόνος εκχύλισης:</li> </ul>	20 min
	<ul> <li>Θερμοκρασία εκχύλισης:</li> </ul>	20 °C
•	<u>Τρόπος ανάλυσης:</u>	αέριος χρωματογράφος με φασματογράφο μάζας
		(GC-MS) (QP2010 Plus - Shimadzu)
	- Τριχοειδής στήλη:	SPB™-1 (15 m -  0,2 mm - 0,2 μm)
	<ul> <li>Χρόνος εκρόφησης:</li> </ul>	2 min
	<ul> <li>Θερμοκρασία εκρόφησης:</li> </ul>	230 °C
	<ul> <li>Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:</li> </ul>	Τ₀ = 40 ºC – αύξηση 5 ºC/min έως 60ºC για
		0,5 min – αύξηση 30 ºC/min έως 270ºC για
		2 min
	<ul> <li>Θερμοκρασία πηγής ιόντων:</li> </ul>	200 °C
•	<u>Βαθμονόμηση:</u>	εσωτερικό πρότυπο (τολουόλιο-d8)
	- Γραμμική περιοχή:	1 – 12,5 ppb каı 0,05 – 0,75 ppb
	<ul> <li>Συντελεστές προσριορισμού (R<sup>2</sup>):</li> </ul>	> 0,9984 και > 0,9972
	- Όρια ανίχνευσης (LOD):	0,272 – 0,544 ppb каı 0,013 – 0,028 ppb
	- Όρια ποσοτικοποίησης (LOQ):	0,906 – 1,815 ppb και 0,045 – 0,092 ppb
•	<u>Επίδραση μήτρας:</u>	νερό βρύσης, λίμνης και θάλασσας

Σχετικές ανακτήσεις: 91 – 131 %

Το γενικότερο θεωρητικό υπόβαθρο της μεθόδου μικρο-εκχύλισης στερεάς φάσης, καθώς και όλη η πειραματική διαδικασία, που ακολουθήθηκε για την ανάπτυξη της απαιτούμενης μεθόδου και οδήγησε στον προσδιορισμό των παραπάνω χαρακτηριστικών, παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Α της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

# 3.4. Πειράματα Προσρόφησης

### 3.4.1. Διαλείποντος Έργου (Διατομίτης)

Τα πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου διεξήχθησαν σε γυάλινα δοχεία με ειδικά πλαστικά βιδωτά καπάκια και διάφραγμα από πολυτετραφθοροαιθυλένιο/ σιλικόνη. Συγκεκριμένη ποσότητα ξηρού προσροφητικού υλικού (ζυγισμένου σε ζυγό ακριβείας), καθώς και μια μικρή μαγνητική ράβδος τοποθετούνταν εντός των προαναφερόμενων γυάλινων δοχείων. Στη συνέχεια συγκεκριμένος όγκος υδατικού διαλύματος ορισμένης συγκέντρωσης ως προς κάθε εξεταζόμενη ένωση προσθέτονταν εντός των δοχείων, έτσι ώστε αυτά να γεμίσουν πλήρως (χωρίς κενό αέρος), για την αποφυγή φαινομένων εξάτμισης. Τα παραπάνω δοχεία τοποθετούνταν πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα (Heidolph MR Hei Standard) στις 300 rpm σε σταθερή θερμοκρασία (εντός θερμοστατικού θαλάμου - WTW TS 606/2-i), καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Μετά το πέρας του εκάστοτε χρόνου προσρόφησης, το μίγμα αφηνόταν σε ηρεμία για 10 λεπτά και στη συνέχεια με χρήση σύριγγας λαμβάνονταν περίπου 5 ml υπερκείμενου διαλύματος, φιλτράρονταν σε φίλτρο διαμέτρου πόρων 0,45μm και τοποθετούνταν σε ειδικό γυάλινο φιαλίδιο με βιδωτό καπάκι και διάφραγμα από πολυτετραφθοροαιθυλένιο/ σιλικόνη. Το φιαλίδιο τοποθετούνταν στο σκοτάδι στους 4 °C μέχρι την ανάλυση του δείγματος, η οποία πραγματοποιούνταν το αργότερο εντός 5 ημερών.

Κάθε πείραμα πραγματοποιούταν τουλάχιστον εις διπλούν και συμπεριλάμβανε ένα τυφλό δείγμα, προκειμένου να ληφθούν υπόψη τυχόν απώλειες των προς ανάλυση ενώσεων κατά τη διάρκεια αυτού.

Αναλυτικά, οι παράμετροι και ο στόχος των πειραμάτων προσρόφησης διαλείποντος έργου, που διεξήχθησαν, παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους.

# 3.4.1.1. Διερεύνηση προσροφητικής ικανότητας φυσικού διατομίτη

Προκειμένου να αξιολογηθεί η προσροφητική ικανότητα των τριών διαφορετικών δειγμάτων διατομίτη στην φυσική τους μορφή (χωρίς καμία επεξεργασία) πραγματοποιήθηκαν τόσο κινητικά, όσο και ισόθερμα πειράματα προσρόφησης. Οι πειραματικές συνθήκες σε κάθε περίπτωση είχαν ως εξής:

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΔΙΑΤΟΜΙΤΗ						
Κινητικά πειράματα:	<sup>#1</sup> D	#2D	<sup>#3</sup> D			
<sup>BTEX</sup> C₀ (mg/L)	250	30	30			
MTBEC <sub>o</sub> (mg/L)	100	5	5			
TAMEC <sub>o</sub> (mg/L)	0	0	5			
V <sub>sol</sub> (ml)	100	40	40			
m <sub>ads</sub> (g)	10	1	2			
t (hours)	2-504	2-30	1-48			
T (°C)	20	20	20			
Ισόθερμα πειράματα:	<sup>#1</sup> D	<sup>#2</sup> D	<sup>#3</sup> D			
<sup>BTEX</sup> C₀ (mg/L)	250	30	30			
MTBEC (mg/L)	100	5	5			
TAMEC <sub>o</sub> (mg/L)	0	0	5			
V <sub>sol</sub> (ml)	100	40	40			
m <sub>ads</sub> (g)	0-35	0-6	0,1-5,5			
t (hours)	240	24	24			
T (°C)	20	20	20			

# 3.4.1.2. Διερεύνηση προσροφητικής ικανότητας θερμικά επεξεργασμένου διατομίτη

Εν συνεχεία, διερευνήθηκε κατά πόσο η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων διατομίτη, μπορεί να βελτιώσει την προσροφητική τους ικανότητα ως προς τις επιλεγμένες ενώσεις. Ως εκ τούτου πραγματοποιήθηκαν νέα κινητικά πειράματα προσρόφησης, χρησιμοποιώντας διατομίτη θερμικά επεξεργασμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες (βλ. παρ. 3.2.2.). Τα δείγματα, που παρουσίασαν την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα, χρησιμοποιήθηκαν και σε ισόθερμα πειράματα προσρόφησης. Οι πειραματικές συνθήκες σε κάθε περίπτωση είχαν ως εξής:

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΘΕΡΜΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟΥ ΔΙΑΤΟΜΙΤΗ							
Κινητικά πειρο	άματα:	<sup>#1</sup> D <sub>550</sub> , <sup>#1</sup> D <sub>750</sub>	<sup>#2</sup> D <sub>250</sub> , <sup>#2</sup> D <sub>350</sub> ,	<sup>#3</sup> D <sub>250</sub> , <sup>#3</sup> D <sub>350</sub> , <sup>#3</sup> D <sub>550</sub> ,			
			<sup>#2</sup> D <sub>450</sub> , <sup>#2</sup> D <sub>550</sub>	<sup>#3</sup> D <sub>750</sub> , <sup>#3</sup> D <sub>1150</sub>			
	$^{\text{BTEX}}C_{o} \text{ (mg/L)}$	250	30	30			
	$^{\text{MTBE}}C_{o} \text{ (mg/L)}$	100	5	5			
	TAMEC <sub>o</sub> (mg/L)	0	0	5			
	V <sub>sol</sub> (ml)	100	40	40			
	m <sub>ads</sub> (g)	10	1	2			
	t (hours)	2-504	2-30	1-48			
	T (°C)	20	20	20			
Ισόθερμα πει	οάματα:	<sup>#1</sup> D <sub>550</sub> , <sup>#1</sup> D <sub>750</sub>	<sup>#2</sup> D <sub>250</sub> , <sup>#2</sup> D <sub>350</sub> ,	<sup>#3</sup> D <sub>550</sub>			
			<sup>#2</sup> D <sub>450</sub> , <sup>#2</sup> D <sub>550</sub>				
	$^{\text{BTEX}}C_{o} \text{ (mg/L)}$	250	30	30			
	$^{\text{MTBE}}C_{o}$ (mg/L)	100	5	5			
	TAMEC <sub>o</sub> (mg/L)	0	0	5			
	V <sub>sol</sub> (ml)	100	40	40			
	m <sub>ads</sub> (g)	0-35	0-6	0,1-5,5			
	t (hours)	240	24	24			
	T (°C)	20	20	20			

### 3.4.1.3. Διερεύνηση προσροφητικής ικανότητας χημικά επεξεργασμένου διατομίτη

Σε επόμενη φάση, διερευνήθηκε κατά πόσο η χημική επεξεργασία του διατομίτη <sup>#3</sup>D (για τον οποίον υπήρχαν επαρκείς διαθέσιμες ποσότητες), είτε μόνη της, είτε σε συνδυασμό με την θερμική επεξεργασία αυτού, μπορεί να βελτιώσει περαιτέρω την προσροφητική του ικανότητα ως προς τις επιλεγμένες ενώσεις. Πραγματοποιήθηκαν νέα κινητικά πειράματα προσρόφησης, χρησιμοποιώντας διατομίτη χημικά και χημικά/ θερμικά επεξεργασμένο (βλ. παρ. 3.2.2.). Τα δείγματα, που παρουσίασαν την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα, αλλά και τον μικρότερο χρόνο ισορροπίας, χρησιμοποιήθηκαν και σε ισόθερμα πειράματα προσρόφησης. Οι πειραματικές συνθήκες σε κάθε περίπτωση είχαν ως εξής:

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΧΗΜΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟΥ ΔΙΑΤΟΜΙΤΗ						
Κινητικά πειράματα:	<sup>#</sup> 3D <sub>HCI</sub> , <sup>#3</sup> D <sub>H2SO4</sub> , <sup>#3</sup> D <sub>HCI+550</sub> , <sup>#3</sup> D <sub>H2SO4+550</sub> , <sup>#3</sup> D <sub>HCI+NaOH</sub> ,					
	<sup>#3</sup> D <sub>H2SO4+NaOH</sub> , <sup>#3</sup> D <sub>HCI+NaOH+</sub>	<sup>#3</sup> D <sub>H2SO4+NaOH</sub> , <sup>#3</sup> D <sub>HCI+NaOH+550</sub> , <sup>#3</sup> D <sub>H2SO4+NaOH+550</sub>				
BTEXC <sub>o</sub> (mg/L)	30					
<sup>MTBE</sup> C₀ (mg/L)	5					
<sup>TAME</sup> C₀ (mg/L)	5					
V <sub>sol</sub> (ml)	40	40				
m <sub>ads</sub> (g)	2					
t (hours)	1-48					
T (°C)	20					
Ισόθερμα πειράματα:	<sup>#</sup> 3D <sub>HCI</sub>	<sup>#3</sup> D <sub>H2SO4</sub>				
BTEXC <sub>o</sub> (mg/L)	30	30				
<sup>MTBE</sup> C₀ (mg/L)	5	5				
TAMEC <sub>o</sub> (mg/L)	5	5				
V <sub>sol</sub> (ml)	40	40				
m <sub>ads</sub> (g)	0,1-5,5	0,1-5,5				
t (hours)	6	24				
T (°C)	20	20				

# <u>3.4.1.4. Διερεύνηση επιδράσεων μήτρας (matrix effects)</u>

Δεδομένου ότι σε όλα τα παραπάνω πειράματα χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό, θεωρήθηκε σημαντικό να διερευνηθούν οι επιδράσεις, που θα είχε η χρήση μιας διαφορετικής υδατικής μήτρας, στην απόδοση της διεργασίας της προσρόφησης. Επιλέχθηκε η χρήση δύο διαφορετικών μητρών: α) φυσικού νερού λίμνης και β) φυσικού νερού θαλάσσης. Το νερό λίμνης λήφθηκε από την λίμνη της Αγιάς, ενώ το θαλασσινό νερό από την παραλία του Καλαθά (ευρύτερη περιοχή Χανίων). Τα δείγματα αναλύθηκαν ως προς κάποια βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά:

- pH
- Ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Δυναμικό οξειδοαναγωγής
- Συγκέντρωση σε φώσφορο (P)
- Συγκέντρωση σε χλωριόντα (Cl-)
- Συγκέντρωση σε αμμωνιακά ιόντα (NH<sup>4+</sup>)
- Συγκέντρωση σε νιτρώδη ιόντα (NO<sub>2</sub>-)

- Συγκέντρωση σε νιτρικά ιόντα (NO3-)
- Συγκέντρωση σε θειικά ιόντα (SO<sub>4</sub>-2)
- Συγκέντρωση σε BTEX, MTBE, TAME

Για τον προσδιορισμό των τριών πρώτων παραμέτρων χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα φορητά όργανα και ηλεκτρόδια της εταιρίας CRISON. Οι δε συγκεντρώσεις των παραπάνω ιόντων ποσοτικοποιήθηκαν με την χρήση κατάλληλων kit test της Merck και του αντίστοιχου φωτόμετρου της ίδιας εταιρίας (Spectroquant NOVA 60). Τέλος, η συγκέντρωση των BTEX, MTBE και TAME πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της αναλυτικής μεθόδου HS-SPME / GC-MS, που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 3.3.

Πραγματοποιήθηκαν νέα κινητικά και ισόθερμα πειράματα προσρόφησης, χρησιμοποιώντας το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>. Οι πειραματικές συνθήκες είχαν ως εξής:

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΕΩΝ	<u>ΜΗΤΡΑΣ</u> (με χρήση φυσικού νερού λίμνης και θαλάσσης)
Κινητικά πειράματα:	<sup>#</sup> 3Dнсі
<sup>BTEX</sup> C₀ (mg/L)	30
MTBEC <sub>o</sub> (mg/L)	5
TAMEC <sub>o</sub> (mg/L)	5
V <sub>sol</sub> (ml)	40
m <sub>ads</sub> (g)	2
t (hours)	1-24
T (°C)	20
Ισόθερμα πειράματα:	<sup>#</sup> ³D <sub>HCl</sub>
<sup>BTEX</sup> C₀ (mg/L)	30
MTBEC <sub>o</sub> (mg/L)	5
TAMEC <sub>o</sub> (mg/L)	5
V <sub>sol</sub> (ml)	40
m <sub>ads</sub> (g)	0,1-5,5
t (hours)	6
T (°C)	20

# 3.4.1.5. Διερεύνηση ανταγωνιστικών φαινομένων (competitive effects)

Προκειμένου να διερευνηθεί η παρουσία ανταγωνιστικών φαινομένων μεταξύ των προς προσρόφηση ενώσεων, παρασκευάσθηκαν χωριστά υδατικά διαλύματα κάθε μιας εξ αυτών σε φυσικό νερό λίμνης

και θαλάσσης, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή κινητικών πειραμάτων προσρόφησης. Και σε αυτήν την σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>. Οι πειραματικές συνθήκες είχαν ως εξής:

<u>ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ</u> (με χρήση φυσικού νερού λίμνης και θαλάσσης)							
Κινητικά πειράματα:	<sup>#</sup> 3D <sub>HCI</sub>	<sup>#</sup> 3D <sub>HCI</sub>	<sup>#</sup> ₃D <sub>HCI</sub>				
<sup>Βενζόλιο</sup> C <sub>ο</sub> (mg/L)	5	0	0				
<sup>Τολουόλιο</sup> C <sub>o</sub> (mg/L)	5	0	0				
ΑιθυλοβενζόλιοC <sub>o</sub> (mg/L)	5	0	0				
<sup>m-ξυλόλιο</sup> C <sub>o</sub> (mg/L)	5	0	0				
<sup>p-ξυλόλιο</sup> C <sub>o</sub> (mg/L)	5	0	0				
<sup>ο-ξυλόλιο</sup> C <sub>o</sub> (mg/L)	5	0	0				
$^{\text{MTBE}}C_{o}$ (mg/L)	0	5	0				
TAMEC <sub>o</sub> (mg/L)	0	0	5				
V <sub>sol</sub> (ml)	40	40	40				
m <sub>ads</sub> (g)	2	2	2				
t (hours)	1-12	1-12	1-12				
T (°C)	20	20	20				

Επίσης, με την χρήση φυσικού νερού λίμνης διεξήχθησαν ισόθερμα πειράματα προσρόφησης για κάθε μια εξεταζόμενη ένωση χωριστά. Οι πειραματικές συνθήκες σε αυτήν την περίπτωση είχαν ως εξής:

<u>ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ</u> (με χρήση φυσικού νερού λίμνης)								
Ισόθερμα πειράματα:	<sup>#</sup> 3Dнсі	<sup>#</sup> 3D <sub>HCI</sub>	<sup>#</sup> 3D <sub>HCI</sub>					
<sup>Βενζόλιο</sup> C <sub>o</sub> (mg/L)	5	0	0	0	0	0	0	0
<sup>Τολουόλιο</sup> C <sub>o</sub> (mg/L)	0	5	0	0	0	0	0	0
<sup>Αιθυλοβενζόλιο</sup> $C_o$ (mg/L)	0	0	5	0	0	0	0	0
<sup>m-ξυλόλιο</sup> C <sub>o</sub> (mg/L)	0	0	0	5	0	0	0	0
<sup>p-ξυλόλιο</sup> C <sub>o</sub> (mg/L)	0	0	0	0	5	0	0	0
<sup>ο-ξυλόλιο</sup> C <sub>o</sub> (mg/L)	0	0	0	0	0	5	0	0
$^{\text{MTBE}}C_{o}$ (mg/L)	0	0	0	0	0	0	5	0
TAMEC <sub>o</sub> (mg/L)	0	0	0	0	0	0	0	5
V <sub>sol</sub> (ml)	40	40	40	40	40	40	40	40
m <sub>ads</sub> (g)	0,1-4,5	0,1-4,5	0,1-4,5	0,1-4,5	0,1-4,5	0,1-4,5	0,1-4,5	0,1-4,5
t (hours)	6	6	6	6	6	6	6	6
T (ºC)	20	20	20	20	20	20	20	20

### 3.4.1.6. Διερεύνηση εκρόφησης

Η ενδεχόμενη εκρόφηση των προσροφημένων ενώσεων από τον διατομίτη (συγκεκριμένα το δείγμα #3D<sub>HCI</sub>) διερευνήθηκε με τη διεξαγωγή κινητικών και ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης, από τα οποία το προσροφητικό υλικό επαναχρησιμοποιήθηκε. Συγκεκριμένα, μετά την ολοκλήρωση του εκάστοτε πειράματος προσρόφησης, το μίγμα διαλύματος / προσροφητικού υλικού, διηθούταν και το στερεό υπόλειμμα μεταφερόταν σε ίδιο με το αρχικό γυάλινο δοχείο, το οποίο όμως περιείχε υπερκάθαρο νερό. Το νέο αυτό μίγμα τοποθετούνταν στις ίδιες συνθήκες ανάδευσης και θερμοκρασίας με το αρχικό διάλυμα για το ίδιο ακριβώς χρονικό διάστημα. Εν συνεχεία, δείγμα της υδατικής φάσης λαμβανόταν και αναλυόταν, έτσι ώστε να διαπιστωθεί και να ποσοτικοποιηθεί η μεταφορά των προσροφημένων ενώσεων από την στερεή στην υγρή φάση (εκρόφηση). Και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε φυσικό νερό λίμνης και θάλασσας. Οι πειραματικές συνθήκες είχαν ως εξής:

<u>ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ</u> (με χρήση φυσικού νερού λίμνης και θαλάσσης)						
Κινητικά πειράματα:	<sup>#</sup> 3D	нсі				
	Προσρόφηση	Εκρόφηση				
<sup>BTEX</sup> C <sub>o</sub> (mg/	L) 30	0				
MTBEC <sub>o</sub> (mg/	′L) 5	0				
TAMEC <sub>o</sub> (mg/	′L) 5	0				
V <sub>sol</sub> (ml)	40	40				
m <sub>ads</sub> (g)	2	2*				
t (hours)	1-12	1-12				
T (°C)	20	20				
Ισόθερμα πειράματα:	#3D	нсі				
	Προσρόφηση	Εκρόφηση				
<sup>BTEX</sup> C₀ (mg/	L) 30	0				
MTBEC <sub>o</sub> (mg/	′L) 5	0				
TAMEC <sub>o</sub> (mg/	′L) 5	0				
V <sub>sol</sub> (ml)	40	40				
m <sub>ads</sub> (g)	0,1-3,5	0,1-3,5*				
t (hours)	6	6				
T (°C)	20	20				

<sup>\*</sup> Τυχόν απώλειες προσροφητικού υλικού κατά τη διάρκεια της διήθησης και της μεταφοράς του λαμβάνονταν υπόψη, με ζύγιση του φίλτρου διήθησης πριν και μετά από αυτήν.

### 3.4.1.7. Διερεύνηση αναγέννησης

Η δυνατότητα αναγέννησης του χρησιμοποιημένου προσροφητικού υλικού (συγκεκριμένα του δείγματος <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>) διερευνήθηκε με την διεξαγωγή διαδοχικών ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης, στα οποία επαναχρησιμοποιούταν το ίδιο προσροφητικό υλικό. Συγκεκριμένα, μετά την ολοκλήρωση του πειράματος προσρόφησης, το μίγμα διαλύματος / προσροφητικού υλικού, διηθούταν και το στερεό υπόλειμμα υφίσταντο μια εκ των τριών ακόλουθων διαφορετικών επεξεργασιών:

- Θέρμανση στους 105 °C για 1h
- Θέρμανση στους 150 °C για 1h
- Ξήρανση στους 20 °C για 1h

Εν συνεχεία το κάθε δείγμα χρησιμοποιούνταν εκ νέου στη διεξαγωγή ισόθερμου πειράματος προσρόφησης, υπό τις ίδιες με το αρχικό πείραμα συνθήκες. Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν 5 κύκλοι αναγέννησης και κάθε φορά καταγραφόταν η προσροφητική ικανότητα κάθε δείγματος, προκειμένου να εντοπιστούν πιθανές μεταβολές (ενδεχόμενη μείωση) αυτής. Και σε αυτήν τη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε φυσικό νερό λίμνης και θάλασσας. Οι πειραματικές συνθήκες είχαν ως εξής:

<u>ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ</u> (με χρήση φυσικού νερού λίμνης και θαλάσσης)						
Ισόθερμα πειράματα:	<sup>#</sup> 3D <sub>HCI</sub>					
<sup>BTEX</sup> C₀ (mg/L)	30					
MTBEC (mg/L)	5					
TAMEC <sub>o</sub> (mg/L)	5					
V <sub>sol</sub> (ml)	40					
m <sub>ads</sub> (g)	2†					
t (hours)	6					
T (°C)	20					

### 3.4.2. Διαλείποντος Έργου (Λιγνίτης)

Για λόγους σύγκρισης, διεξήχθησαν πειράματα προσρόφησης, τόσο κινητικά, όσο και ισόθερμα, χρησιμοποιώντας λιγνίτη, είτε στην φυσική του, είτε σε θερμικά επεξεργασμένη μορφή (βλ. παράγραφο 3.2.2). Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων των προς προσρόφηση ενώσεων. Πιο αναλυτικά, οι πειραματικές συνθήκες είχαν ως εξής:

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Τυχόν απώλειες προσροφητικού υλικού κατά τη διάρκεια της διήθησης, της μεταφοράς και της αναγέννησής του λαμβάνονταν υπόψη, με ζύγιση του φίλτρου διήθησης πριν και μετά από αυτήν.

Κινητικά πειράματα:	L & L <sub>250</sub>	L <sub>550</sub> & L <sub>750</sub>
BTEXCo (mg/L)	30	300 30
MTBEC <sub>o</sub> (mg/L)	5	50 5
TAMEC <sub>o</sub> (mg/L)	5	50 5
V <sub>sol</sub> (ml)	40	40 40
m <sub>ads</sub> (g)	1	0,5 0,05
t (hours)	0,25-11	0,25-11 0,25-11
T (°C)	20	20 20
Ισόθερμα πειράματα:	L	L <sub>750</sub>
BTEXCo (mg/L)	30	300
MTBEC <sub>o</sub> (mg/L)	5	50
TAMEC <sub>o</sub> (mg/L)	5	50
V <sub>sol</sub> (ml)	40	40
m <sub>ads</sub> (g)	0,05-1,25	0,05-1,25
t (hours)	3	3
T (°C)	20	20

Επίσης, προκειμένου να διερευνηθεί η παρουσία ανταγωνιστικών φαινομένων μεταξύ των προς προσρόφηση ενώσεων, παρασκευάσθηκαν χωριστά υδατικά διαλύματα κάθε μιας εξ αυτών σε υπερκάθαρο νερό, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή κινητικών πειραμάτων προσρόφησης. Σε αυτήν την σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα L και L<sub>750</sub>. Οι πειραματικές συνθήκες είχαν ως εξής:

Κινητικά πειράματα:		L			L <sub>750</sub>	
<sup>BTEX</sup> C₀ (mg/L)	30	0	0	30	0	0
MTBEC <sub>o</sub> (mg/L)	0	5	0	0	5	0
<sup>™™E</sup> C₀ (mg/L)	0	0	5	0	0	5
V <sub>sol</sub> (ml)	40	40	40	40	40	40
m <sub>ads</sub> (g)	1	1	1	0,05	0,05	0,05
t (hours)	11	11	11	11	11	11
T (°C)	20	20	20	20	20	20

#### 3.4.3. Διαλείποντος Έργου (Ενεργός Άνθρακας)

Για λόγους σύγκρισης, διεξήχθησαν ακόμη πειράματα προσρόφησης (κινητικά και ισόθερμα), χρησιμοποιώντας ενεργό άνθρακα. Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο, φυσικό λίμνης και φυσικό θαλάσσης νερό για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων των προς προσρόφηση ενώσεων, έτσι ώστε να διερευνηθούν οι επιδράσεις, που θα είχε η χρήση μιας διαφορετικής υδατικής μήτρας, στην απόδοση της διεργασίας της προσρόφησης. Επίσης, παρασκευάσθηκαν χωριστά υδατικά διαλύματα κάθε μιας εκ των προς προσρόφηση ενώσεων σε υπερκάθαρο νερό, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή κινητικών πειραμάτων προσρόφησης, προκειμένου να διερευνηθεί η παρουσία ανταγωνιστικών φαινομένων. Πιο αναλυτικά, οι πειραματικές συνθήκες είχαν ως εξής:

Κινητικά πειράματα‡:	AC		Ισόθερμα πειράματα:	AC
<sup>BTEX</sup> C₀ (mg/L)	300			300
MTBEC <sub>o</sub> (mg/L)	) 50			50
<sup>™™E</sup> C₀ (mg/L	) 50			50
V <sub>sol</sub> (ml)	40			40
m <sub>ads</sub> (g)	0,05			0,01-0,1
t (min)	2,5-90			60
T (°C)	20			20
Κινητικά πειράματα:		AC		
<sup>BTEX</sup> C <sub>o</sub> (mg/L)	300	0	0	
MTBEC <sub>o</sub> (mg/L	) 0	50	0	
TAMEC <sub>o</sub> (mg/L	) 0	0	50	
V <sub>sol</sub> (ml)	40	40	40	
m <sub>ads</sub> (g)	0,05	0,05	0,05	
t (min)	2,5-90	2,5-90	2,5-90	
T (°C)	20	20	20	

### 3.4.4. Στήλης

Τα πειράματα στήλης διεξήχθησαν σε γυάλινες κυλινδρικές στήλες διαμέτρου 2 cm και μήκους 25cm, οι οποίες διέθεταν συνολικά τέσσερις θύρες δειγματοληψίας, δύο εκ των οποίων βρίσκονταν στην είσοδο και την έξοδο των στηλών, ενώ οι άλλες δύο βρίσκονταν σε απόσταση 10 cm από τις προαναφερόμενες.

<sup>\*</sup> Με χρήση υπερκάθαρου, φυσικού λίμνης και φυσικού θαλάσσης νερού.

Κάθε στήλη γέμιζε σχεδόν κατά τα 2/3 με υπεκάθαρο νερό και στη συνέχεια προστίθετο προσεκτικά το εκάστοτε προσροφητικό υλικό, έτσι ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη διάστρωση αυτού. Αφού η στήλη γέμιζε πλήρως, αφήνονταν σε ηρεμία για 24 ώρες προκειμένου να υπάρξει συμπύκνωση του στρώματος του προσροφητικού υλικού εντός αυτής. Εν συνεχεία, συμπληρωνόταν επιπλέον προσροφητικό υλικό, ώστε η στήλη να γεμίσει πλήρως. Η συνολική μάζα του προσροφητικού υλικού, που χρησιμοποιούνταν, καταγραφόταν.

Η ροή του υδατικού διαλύματος με τις προς προσρόφηση ενώσεις (σε συγκεκριμένη κάθε φορά συγκέντρωση) πραγματοποιούνταν από κάτω προς τα πάνω με τη βοήθεια μιας περισταλτικής αντλίας (Watson Marlow 205S). Η παροχή του υδατικού διαλύματος ρυθμίζονταν ανάλογα με το εκάστοτε πείραμα σε γενικά χαμηλές τιμές, λαμβάνοντας υπόψη τον χρόνο ισορροπίας της προσρόφησης για κάθε προσροφητικό υλικό, καθώς και ορισμένες τυπικές τιμές ροής υπογείων υδάτων (προκειμένου να προσεγγιστούν πραγματικές ταχύτητες ροής εντός ενός θεωρητικού διαπερατού αντιδρώντος φράγματος).

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, περίπου 2 ml διαλύματος λαμβάνονταν με χρήση σύριγγας (από συγκεκριμένες θύρες δειγματοληψίας), φιλτράρονταν σε φίλτρο διαμέτρου πόρων 0,45μm και αναλύονταν άμεσα με εφαρμογή της αναλυτικής μεθόδου HS-SPME / GC-MS, που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 3.3.

Οι μεταβλητές παράμετροι των πειραμάτων προσρόφησης στήλης ήταν:

- το είδος του χρησιμοποιούμενου προσροφητικού υλικού,
- η συγκέντρωση των προς προσρόφηση ενώσεων στο διοχετευόμενο υδατικό διάλυμα,
- η παροχή του διοχετευόμενου διαλύματος,
- η διάταξη των προσροφητικών υλικών (σε περίπτωση που ήταν παραπάνω από ένα) εντός της στήλης.

Μέσω της μεταβολής των παραπάνω παραμέτρων και της μελέτης της αντίστοιχης επιρροής αυτών στην απόδοση της διεργασίας της προσρόφησης εντός των στηλών, επιδιώχθηκε μια πρώτη διερεύνηση ορισμένων βασικών χαρακτηριστικών ενός «φίλτρου» επεξεργασίας ρυπασμένου από BTEX, MTBE και TAME νερού (είτε υπό τη μορφή αυτόνομου υπέργειου συστήματος, είτε υπό τη μορφή ενός διαπερατού αντιδρώντος φράγματος).

Σε αυτήν την σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα <sup>#3</sup>D, <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> και L<sub>750</sub>. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν οχτώ πειράματα, οι ακριβείς συνθήκες των οποίων είχαν ως εξής:

<ul> <li>Πείραμα #1</li> </ul>	$\rightarrow$	Προσροφητικό υλικό :	<sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub>
		Υδατική μήτρα:	Φυσικό νερό λίμνης
		$^{\text{BTEX}}C_{o}$ - $^{\text{MTBE}}C_{o}$ - $^{\text{TAME}}C_{o}$ (mg/L):	30 – 5 – 5
		Παροχή διαλύματος (ml/h):	~21,5 (1,5 rpm)
<ul> <li>Πείραμα #2</li> </ul>	$\rightarrow$	Προσροφητικό υλικό :	<sup>#3</sup> D
		Υδατική μήτρα:	Φυσικό νερό λίμνης
		$^{\text{BTEX}}C_{o}$ - $^{\text{MTBE}}C_{o}$ - $^{\text{TAME}}C_{o}$ (mg/L):	30 – 5 – 5
		Παροχή διαλύματος (ml/h):	~21,5 (1,5 rpm)
<ul> <li>Πείραμα #3</li> </ul>	$\rightarrow$	Προσροφητικό υλικό :	<sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub>
		Υδατική μήτρα:	Φυσικό νερό λίμνης
		$^{\text{BTEX}}C_{o}$ - $^{\text{MTBE}}C_{o}$ - $^{\text{TAME}}C_{o}$ (mg/L):	15 – 2,5 – 2,5
		Παροχή διαλύματος (ml/h):	~21,5 (1,5 rpm)
<ul> <li>Πείραμα #4</li> </ul>	$\rightarrow$	Προσροφητικό υλικό :	<sup>#3</sup> D <sub>HCl</sub>
		Υδατική μήτρα:	Φυσικό νερό λίμνης
		${}^{\text{BTEX}}C_{o}$ - ${}^{\text{MTBE}}C_{o}$ - ${}^{\text{TAME}}C_{o}$ (mg/L):	6 – 1 – 1
		Παροχή διαλύματος (ml/h):	~21,5 (1,5 rpm)
<ul> <li>Πείραμα #5</li> </ul>	$\rightarrow$	Προσροφητικό υλικό :	<sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub>
		Υδατική μήτρα:	Φυσικό νερό λίμνης
		$^{\text{BTEX}}C_{\circ}$ - $^{\text{MTBE}}C_{\circ}$ - $^{\text{TAME}}C_{\circ}$ (mg/L):	30 – 5 – 5
		Παροχή διαλύματος (ml/h):	~11 (0,75 rpm)
<ul> <li>Πείραμα #6</li> </ul>	$\rightarrow$	Προσροφητικό υλικό :	<sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub>
		Υδατική μήτρα:	Φυσικό νερό λίμνης
		$^{\text{BTEX}}C_{o}$ - $^{\text{MTBE}}C_{o}$ - $^{\text{TAME}}C_{o}$ (mg/L):	30 – 5 – 5
		Παροχή διαλύματος (ml/h):	~40 (3 rpm)
<ul> <li>Πείραμα #7</li> </ul>	$\rightarrow$	Προσροφητικό υλικό :	90% <sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub> και 10% L <sub>750</sub>
			(μίγμα)
		Υδατική μήτρα:	Φυσικό νερό λίμνης
		$^{\text{BTEX}}C_{\circ}$ - $^{\text{MTBE}}C_{\circ}$ - $^{\text{TAME}}C_{\circ}$ (mg/L):	30 – 5 – 5
		Παροχή διαλύματος (ml/h)	~21,5 (1,5 rpm)
<ul> <li>Πείραμα #8</li> </ul>	$\rightarrow$	Προσροφητικό υλικό :	90% <sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub> και 10% L <sub>750</sub>
			(στρώματα: <sup>#3</sup> D <sub>HCl -</sub> L <sub>750 -</sub> <sup>#3</sup> D <sub>HCl</sub> )
		Υδατική μήτρα:	Φυσικό νερό λίμνης
		$\text{BIEX}C_{\circ}$ - $\text{MIBE}C_{\circ}$ - $\text{TAME}C_{\circ}$ (mg/L):	30 – 5 – 5
		Παροχή διαλύματος (ml/h):	~21,5 (1,5 rpm)

# Κεφάλαιο 4

# Επεξεργασία Δεδομένων

4.1. Κινητικά πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου	59
4.2. Ισόθερμα πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου	62
4.3. Πειράματα προσρόφησης στήλης	.64

# 4.1. Κινητικά πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου

Η ανάλυση των δειγμάτων υδατικού διαλύματος, που ελήφθησαν κατά τη διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης διαλείποντος έργου, με εφαρμογή της μεθόδου HS-SPME / GC-MS, οδήγησε στον προσδιορισμό της εναπομείνουσας συγκέντρωσης C (mmol/L) κάθε ένωσης στην υδατική φάση σε συγκεκριμένο χρόνο προσρόφησης t (h). Βάσει αυτής της συγκέντρωσης C, υπολογίστηκε η προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά g προσροφητικού υλικού (q), σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$q_t = \frac{C_o - C_t}{m} \cdot V \qquad \qquad \mathsf{E}\xi. \ 1$$

όπου:

- qt = η προσροφημένη μάζα κάθε ένωσης ανά μάζα προσροφητικού υλικού την χρονική στιγμή t (mmol/g)
- C<sub>o</sub> = η αρχική συγκέντρωση κάθε ένωσης στο υδατικό διάλυμα (mmol/L)
- Ct = η εναπομείνουσα συγκέντρωση κάθε ένωσης στο υδατικό διάλυμα την χρονική στιγμή t (mmol/L)
- m = η χρησιμοποιούμενη μάζα του προσροφητικού υλικού (g)
- V = ο χρησιμοποιούμενος όγκος του υδατικού διαλύματος (L)

Τελικά, προέκυψε ένας πίνακας τιμών qt – t για κάθε πείραμα, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή αντίστοιχων γραφημάτων qt συναρτήσει του χρόνου t

Τα δεδομένα, που προέκυψαν, χρησιμοποιήθηκαν αφενός για τον προσδιορισμό του χρόνου ισορροπίας της προσρόφησης και αφετέρου για την προσομοίωση της κινητικής της. Συγκεκριμένα, η κινητική της προσρόφησης επιχειρήθηκε να εκφραστεί μαθηματικά, προσαρμόζοντας τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πειραμάτων σε διάφορα μοντέλα κινητικής.

Γενικά, προκειμένου να εξετασθεί ο ελέγχων μηχανισμός της διεργασίας της προσρόφησης, όπως για παράδειγμα η μεταφορά μάζας και η χημική αντίδραση, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα κινητικά μοντέλα (*Wu et al., 2001*), μεταξύ των οποίων τα εξής:

- 1. μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης
- 2. μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης
- 3. μοντέλο δια-σωματιδιακής διάχυσης

Η εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης αποτελεί μια απλή ανάλυση της κινητικής της προσρόφησης, η οποία προτάθηκε από τον Lagergren (1898) (Ho and McKay, 1998) και έχει την εξής μορφή:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \qquad \qquad \mathsf{E}\xi. \ 2$$

όπου: k<sub>1</sub> = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-πρώτης τάξης (1/h)

 qe = η προσροφημένη μάζα κάθε ένωσης ανά μάζα προσροφητικού υλικού σε ισορροπία (mmol/g)

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση 2 με οριακές συνθήκες q<sub>t</sub> = 0 σε t = 0 και q<sub>t</sub> = q<sub>t</sub> σε t = t, αυτή λαμβάνει την ακόλουθη μορφή:

$$q_t = q_e \cdot \left(1 - e^{-k_t \cdot t}\right) \qquad \qquad \mathsf{E}\xi. \ 3$$

Η εξίσωση 3 μπορεί να γραμμικοποιηθεί ως εξής:  $ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t$  Εξ. 4

Κατασκευάζοντας το διάγραμμα ln(q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>) συναρτήσει του χρόνου t, προκύπτει μια ευθεία της μορφής y=αx+β, από όπου προσδιορίζεται η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-πρώτης τάξης k<sub>1</sub> ως η κλίση (α) της εν λόγω ευθείας.

Η εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης αναπτύχθηκε από τον Ho (1995, 2005) (Lin et al., 2008), βασίζεται στην ικανότητα προσρόφησης στην ισορροπία (Wu, 2001) και εκφράζεται ως εξής (Ho and McKay, 1999, 2000):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \qquad \qquad \mathsf{E}\xi. \ \mathsf{5}$$

όπου: k<sub>2</sub> = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης (g/mmol h)

Ο όρος ψευδο-δεύτερης τάξης χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να διαχωριστεί η κινητική εξίσωση για την προσροφητική ικανότητα ενός στερεού από εκείνη της συγκέντρωσης ενός διαλύματος (*Ho, 2005*).

Με ολοκλήρωση και εφαρμογή των προαναφερόμενων αρχικών συνθηκών, η εξίσωση 5 μετατρέπεται ως εξής:

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t}$$
 E§. 6

Η εξίσωση 6 μπορεί να γραμμικοποιηθεί, λαμβάνοντας την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$$
 E§. 7

Κατασκευάζοντας το διάγραμμα 1/qt συναρτήσει του αντίστροφου του χρόνου 1/t, προκύπτει μια ευθεία της μορφής y=αx+β, από όπου προσδιορίζονται οι παράμετροι k<sub>2</sub> και q<sub>e</sub>.

Η εξίσωση κινητικής δια-σωματιδιακής διάχυσης αναπτύχθηκε από τους Webber and Morris (1962) και εκφράζεται ως εξής (Al-Qodah, 2007, Al-Ghouti et al., 2005):

$$q_t = \mathbf{x}_i + \mathbf{k}_p \cdot t^{0.5} \qquad \qquad \mathsf{E}\xi. \ \mathsf{8}$$

όπου:  $k_p = η$  σταθερά του ρυθμού διάχυσης (mmol/g  $h^{0.5}$ )

x<sub>i</sub> = η τομή της ευθείας με τον άξονα y, που είναι ανάλογη με το πάχος του οριακού στρώματος (mmol/g)

Κατασκευάζοντας το διάγραμμα qt συναρτήσει της ρίζας του χρόνου t<sup>0,5</sup>, προκύπτει μια ευθεία της μορφής y=ax+β, από όπου προσδιορίζεται η σταθερά του ρυθμού διάχυσης k<sub>p</sub> ως η κλίση (α) της εν λόγω ευθείας.

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε κάθε ένα από τα προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα προσρόφησης αξιολογήθηκε υπολογίζοντας και συγκρίνοντας τον συντελεστή προσδιορισμού R<sup>2</sup> για κάθε πείραμα, ένωση και μοντέλο.

Ο συντελεστής προσδιορισμού R<sup>2</sup> ορίζεται ως εξής (Lin and Wang, 2009, Ho, 2006):

$$R^{2} = \frac{\sum (y_{cal} \ \bar{y}_{exp})^{2}}{\sum (y_{cal} \ \bar{y}_{exp})^{2} + \sum (y_{cal} \ - \ y_{exp})^{2}} E\xi. 9$$

όπου: y<sub>i,exp</sub> = η υπολογισθείσα βάσει της προκύψασας ευθείας τιμή του άξονα y (για την τιμή x<sub>i</sub>) y<sub>i,cal</sub> = η τιμή του άξονα y (για την τιμή x<sub>i</sub>), βάσει των πειραματικών δεδομένων  $\overline{y}_{exo}$  = η μέση τιμή των τιμών του άξονα y, βάσει των πειραματικών δεδομένων

Το κινητικό μοντέλο, του οποίου η γραμμική εξίσωση παρουσίαζε την υψηλότερη τιμή (πλησιέστερη στην μονάδα) R<sup>2</sup>, θεωρήθηκε ότι προσέγγιζε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα και περιέγραφε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί το γεγονός ότι παρότι οι γραμμικοποιημένες εξισώσεις των παραπάνω μοντέλων είναι αυτές που υιοθετούνται ευρέως στην βιβλιογραφία για την προσομοίωση των εκάστοτε πειραματικών δεδομένων, έχει αποδειχθεί ότι η χρήση τους μπορεί να αλλοιώσει τις παραμέτρους του κάθε μοντέλου (*Lin and Wang, 2009*) και ότι οι μη γραμμικές εξισώσεις αποτελούν καλύτερο μέσο προσδιορισμού των κινητικών παραμέτρων (*Ho, 2006*). Επίσης, έχει προταθεί η αξιολόγηση της κανονικοποιημένης τυπικής απόκλισης Δq% αντί του συντελεστή προσδιορισμού R<sup>2</sup> για τον προσδιορισμό του κινητικού μοντέλου, που προσεγγίζει καλύτερα τα εκάστοτε πειραματικά δεδομένα (*Lin and Wang, 2009*, *Ho, 2006*).

$$\Delta q(\%) = 100 \quad \sqrt{\frac{\sum (y_{exp} - y_{cal}) / y_{exp}}{(n - 1)^2}} \; \mathsf{E}\xi. \; 10$$

όπου: n = ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων (σημείων τιμών)

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, ακολουθήθηκε η συνήθης πρακτική χρήσης των γραμμικοποιημένων εξισώσεων των προαναφερόμενων κινητικών μοντέλων, αφενός για λόγους απλούστευσης και αφετέρου για να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων με εκείνα άλλων αντίστοιχων ερευνών. Το ίδιο ίσχυσε και για τα μοντέλα ισόθερμων, που εξετάστηκαν και παρουσιάζονται στην επόμενη παράγραφο. Επιπλέον, όλες οι προσαρμογές των πειραματικών δεδομένων σε γραμμικοποιημένες εξισώσεις (είτε κινητικών μοντέλων, είτε μοντέλων ισόθερμων) αξιολογήθηκαν βάσει της τιμής του συντελεστή προσαρμογής R<sup>2</sup>, που προέκυψε και όχι βάσει της κανονικοποιημένης τυπικής απόκλισης Δq%, η οποία επίσης υπολογίστηκε σε κάθε περίπτωση.

Όσον αφορά στα πειράματα εκρόφησης (διαλείποντος έργου), σε αυτά η συγκέντρωση C (mmol/L) κάθε ένωσης στην υδατική φάση σε συγκεκριμένο χρόνο εκρόφησης t (h), χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της εκροφημένης ποσότητας (mmol) κάθε ένωσης ανά g προσροφητικού υλικού (q´), σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$q'_t = \frac{C_o - C_t}{m} \cdot V \qquad \qquad \mathsf{E}\xi. \ 11$$

όπου:

qt = η εκροφημένη μάζα κάθε ένωσης ανά μάζα προσροφητικού υλικού την χρονική στιγμή t
 (mmol/g)

C₀ = η αρχική συγκέντρωση κάθε ένωσης στο υδατικό διάλυμα (~ 0,00) (mmol/L)

Ct = η συγκέντρωση κάθε ένωσης στο υδατικό διάλυμα την χρονική στιγμή t (mmol/L)

### 4.2. Ισόθερμα πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου

Όπως και στα κινητικά, έτσι και στα ισόθερμα πειράματα προσρόφησης, υπολογίστηκε η προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά g προσροφητικού υλικού (q), σύμφωνα με την εξίσωση 1. Αυτήν την φορά, σχηματίστηκε ένας πίνακας τιμών q<sub>e</sub> – C<sub>e</sub> για κάθε πείραμα, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή αντίστοιχων γραφημάτων q<sub>e</sub> συναρτήσει της συγκέντρωσης C<sub>e</sub>. Ο δείκτης "e" υποδεικνύει ότι τα παραπάνω μεγέθη αφορούν στην κατάσταση ισορροπίας και όχι σε κάποια τυχαία χρονική στιγμή t της προσρόφησης.

Τα δεδομένα, που προέκυψαν, χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων μαθηματικών εξισώσεων, γνωστών ως "ισόθερμων προσρόφησης", οι οποίες συνδέουν την συγκέντρωση ισορροπίας C<sub>e</sub> και την προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά g προσροφητικού υλικού σε ισορροπία (q<sub>e</sub>) σε μια δεδομένη θερμοκρασία. Για τον σκοπό αυτόν εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής τρία σχετικά απλά και πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα ισόθερμων (*Al-Ghouti et al., 2003*):

- 1. Henry
- 2. Freundlich
- 3. Langmuir

Η ισόθερμη Henry είναι γραμμική, θεωρεί ότι η προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά g προσροφητικού υλικού σε ισορροπία (q<sub>e</sub>) είναι ανάλογη της συγκέντρωσης ισορροπίας C<sub>e</sub> και εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$q_e = K_H \cdot C_e \qquad \qquad \mathsf{E}\xi. \ 12$$

όπου:  $K_H = η \sigma \tau \alpha \theta \epsilon \rho \dot{\alpha}$  Henry (L/g)

Κατασκευάζοντας το διάγραμμα qe συναρτήσει της συγκέντρωσης ισορροπίας Ce, προκύπτει μια ευθεία της μορφής y=αx, από όπου προσδιορίζεται η σταθερά KH ως η κλίση (α) της εν λόγω ευθείας.

Η ισόθερμη Langmuir εφαρμόζεται σε περίπτωση προσρόφησης σε ομοιογενείς επιφάνειες, υπό την παραδοχή ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε ένα μόνο στρώμα (*Al-Qodah et al., 2007, Khraisheh et al., 2004, Sheng et al., 2008*) και μεγιστοποιείται όταν τα προσροφημένα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού μόρια σχηματίζουν ένα κορεσμένο στρώμα (*Uysal and Ar, 2007*). Η εξίσωση της ισόθερμης Langmuir είναι η εξής:

$$q_e = \frac{\mathsf{Q}_o \cdot \mathsf{K}_L \cdot \mathsf{C}_e}{1 + \mathsf{K}_L \cdot \mathsf{C}_e} \qquad \qquad \mathsf{E}\xi. \ 13$$

- όπου: Κ<sub>L</sub> = η σταθερά Langmuir, που σχετίζεται με την συγγένεια έλξη μεταξύ του προσροφητικού υλικού και της προσροφούμενης ένωσης (L/mmol)
  - Q<sub>o</sub> = η μέγιστη απαιτούμενη προσροφημένη ένωση ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, που απαιτείται για να καλυφθεί πλήρως η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού από ένα μόνο στρώμα (mmol/g)

Η εξίσωση 13 μπορεί να γραμμικοποιηθεί, λαμβάνοντας την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_o} + \frac{1}{Q_o} \cdot C_e \qquad \qquad \mathsf{E}\xi. \ 14$$

Κατασκευάζοντας το διάγραμμα 1/q<sub>e</sub> συναρτήσει του αντιστρόφου της συγκέντρωσης ισορροπίας 1/C<sub>e</sub>, προκύπτει μια ευθεία της μορφής y=αx+β, από όπου προσδιορίζονται οι σταθερές Q₀ και K<sub>L</sub>.

Η ισόθερμη Freundlich χρησιμοποιείται γενικά για την προσρόφηση από υγρά διαλύματα και εκφράζει μια ειδική περίπτωση στην οποία η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού είναι ετερογενής (υπάρχουν διαφορετικά είδη σημείων προσρόφησης (Zhao et al., 2010)) και μεταβάλλεται ως συνάρτηση της

επικάλυψής της q από την προσροφούμενη ουσία (Uysal and Ar, 2007). Η εξίσωση της ισόθερμης Freundlich είναι η εξής:

 $q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \qquad \qquad \mathsf{E}\xi. \ \mathsf{15}$ 

όπου:  $K_F = η$  σταθερά Freundlich, που αποτελεί μέτρο της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητικού υλικού ((mmol/g)(L/mmol)<sup>1/n</sup>)

1/n = σταθερά που αποτελεί μέτρο της τάσης προσρόφησης (πόσο ευνοϊκή είναι)

Και οι δύο σταθερές K<sub>F</sub> και 1/n εξαρτώνται από την θερμοκρασία και τις ιδιότητες του προσροφητικού υλικού και της προσροφούμενης ένωσης (Uysal and Ar, 2007). Εάν η τιμή της σταθεράς 1/n είναι μικρότερη της μονάδας, τότε η προσρόφηση θεωρείται ευνοϊκή.

Η εξίσωση 15 μπορεί να γραμμικοποιηθεί, λαμβάνοντας την ακόλουθη μορφή:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad \qquad \text{E\xi. 16}$$

Κατασκευάζοντας το διάγραμμα logq<sub>e</sub> συναρτήσει του λογαρίθμου της συγκέντρωσης ισορροπίας logC<sub>e</sub>, προκύπτει μια ευθεία της μορφής y=αx+β, από όπου προσδιορίζεται η σταθερά 1/n ως η κλίση (α) της εν λόγω ευθείας και η σταθερά Κ<sub>F</sub> από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y (β).

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε κάθε ένα από τα προαναφερόμενα ισόθερμα μοντέλα προσρόφησης αξιολογήθηκε υπολογίζοντας και συγκρίνοντας τον συντελεστή προσδιορισμού R<sup>2</sup> για κάθε πείραμα, ένωση και μοντέλο, σύμφωνα με την Εξίσωση 9. Το μοντέλο, του οποίου η γραμμική εξίσωση παρουσίαζε την υψηλότερη τιμή (πλησιέστερη στην μονάδα) R<sup>2</sup>, θεωρήθηκε ότι προσέγγιζε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα και περιέγραφε καλύτερα την προσρόφηση.

# 4.3. Πειράματα προσρόφησης στήλης

Η ανάλυση των δειγμάτων υδατικού διαλύματος, που ελήφθησαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης σε στήλη, με εφαρμογή της μεθόδου HS-SPME / GC-MS, οδήγησε στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης C (mmol/L) κάθε ένωσης στην υδατική φάση, που εξερχόταν από την στήλη, σε συγκεκριμένο χρόνο t (h). Εν συνεχεία, σχηματίστηκε ένας πίνακας τιμών Ct/Co – t για κάθε πείραμα, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή αντίστοιχων γραφημάτων, γνωστών και ως "breakthrough curves".

Οι εν λόγω καμπύλες «υπέρβασης» έχουν συνήθως σχήμα S, το οποίο καθορίζεται από διάφορες παραμέτρους, μεταξύ των οποίων τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού και της προσροφούμενης ένωσης, τη συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος, την πυκνότητα και το ύψος της

στήλης, την παροχή του υδατικού διαλύματος, το pH, τη θερμοκρασία και τις συνθήκες ισορροπίας (Al-Ghouti et al., 2004).

Πολλές φορές, στα προαναφερόμενα γραφήματα, ο λόγος Ct/Co στον άξονα των y αντικαθίσταται από την συγκέντρωση Ct και ο χρόνος t στον άξονα των x αντικαθίσταται από τον όγκο του υδατικού διαλύματος V (L), που έχει επεξεργαστεί από την στήλη σε χρόνο t (ως γινόμενο της παροχής του υδατικού διαλύματος Q (L/h) επί του χρόνου t (h)), (Σχήμα 6).



Σχήμα 6: Ιδεατή καμπύλη "υπέρβασης" (Al-Degs et al., 2009).

Με τον τρόπο αυτόν είναι εμφανής ο συνολικός όγκος του υδατικού διαλύματος, που μπορεί να επεξεργαστεί από την στήλη πριν αυτή εξαντληθεί, ενώ παράλληλα είναι δυνατός ο υπολογισμός της προσροφημένης ποσότητας (mmol) κάθε ένωσης ανά g προσροφητικού υλικού της στήλης (q<sub>t</sub>) ανά πάσα χρονική στιγμή t, ως το ακόλουθο ολοκλήρωμα (*Al-Degs et al., 2009*):

$$q_t = \frac{V_t}{V_b} (C_t - C_b) dV$$
  
E§. 17

V<sub>b</sub> = ο όγκος υδατικού διαλύματος, που έχει επεξεργαστεί, όταν η συγκέντρωση στην εκροή της στήλης είναι ίση με C<sub>b</sub> (L)

Η συνολική προσροφητική ικανότητα της στήλης προσδιορίζεται από την ακόλουθη σχέση (Al-Degs et al., 2009):

$$q_e = \frac{V_x}{V_b} (C_x - C_b) dV$$
  
E\{\xi. 18

όπου:  $C_{\chi} = 0,9 \cdot C_{o} \text{ (mmol/L)}$ 

V<sub>x</sub> = ο όγκος υδατικού διαλύματος, που έχει επεξεργαστεί, όταν η συγκέντρωση στην εκροή της στήλης είναι ίση με C<sub>x</sub> (L)

Η απόδοση της στήλης προσρόφησης ορίζεται ως εξής (Futalan et al., 2011, Chauhan and Sankararamakrishnan, 2011):

$$\alpha(\%) = \frac{m_e}{m_{tot}} \cdot 100\% \qquad \qquad \mathsf{E}\xi. \ 19$$

όπου: me = η συνολικά προσροφημένη ποσότητα κάθε ένωσης από την στήλη (mmol)

mt = η συνολικά διοχετευόμενη ποσότητα κάθε ένωσης στην στήλη (ως γινόμενο του χρόνου λειτουργίας της στήλης t(h), της παροχής Q (L/h) και της συγκέντρωσης C₀ (mmol/L) του υδατικού διαλύματος) (mmol)

Για την περιγραφή της απόδοσης της στήλης προσρόφησης και την πρόβλεψη των αντίστοιχων καμπυλών "υπέρβασης" χρησιμοποιήθηκε ένα από τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα (Futalah et al., 2011), το μοντέλο Thomas (Al-Ghouti et al., 2004, 2007, Kumar and Chakraborti, 2009):

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) = \frac{k_T q_o m}{F} - \frac{k_T C_o}{F} \cdot V_t \qquad \text{E\xi. 20}$$

όπου: k<sub>T</sub> = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης κατά Thomas (L/mmol h)

F = η ογκομετρική παροχή του υδατικού διαλύματος της προσροφούμενης ένωσης (L/h)

- q₀ = η μέγιστη προσροφητική ικανότητα της στήλης (mmol/g)
- Vt = ο επεξεργασμένος όγκος υδατικού διαλύματος σε χρόνο t (L)

Κατασκευάζοντας το διάγραμμα του  $ln\left(\frac{C_o}{C_t}-1\right)$ συναρτήσει του όγκου V<sub>t</sub>, προκύπτει μια ευθεία της μορφής y=ax+β, από την κλίση και την τομή με τον άξονα y της οποίας υπολογίζονται και προσδιορίζονται οι σταθερές q<sub>o</sub> και k<sub>T</sub>.

Το μοντέλο Thomas κάνει την παραδοχή ότι ισχύει δεύτερης τάξης κινητική προσρόφησης (Al-Ghouti et al., 2004).

# Κεφάλαιο 5

# Αποτελέσματα και Συζήτηση

5.1. Χαρακτηριστικά προσροφητικών υλικών	67
5.1.1. Διατομίτης <sup>#1</sup> D	67
5.1.2. Διατομίτης <sup>#2</sup> D	69
5.1.3. Διατομίτης <sup>#</sup> 3D	71
5.1.4. Λιγνίτης	74
5.1.5. Ενεργός άνθρακας	76
5.1.6. Σύγκριση	76
5.2. Προσροφητική ικανότητα διατομίτη	81
5.2.1. Φυσικός διατομίτης	81
5.2.2. Θερμικά επεξεργασμένος διατομίτης	87
5.2.2.1. Διατομίτης <sup>#1</sup> D	87
5.2.2.2. Διατομίτης <sup>#2</sup> D	93
5.2.2.3. Διατομίτης <sup>#3</sup> D	99
5.2.3. Χημικά επεξεργασμένος διατομίτης	
5.2.4. Επιδράσεις μήτρας (Matrix Effects)	116
5.2.5. Ανταγωνιστικά φαινόμενα (Competitive Effects)	118
5.2.6. Εκρόφηση	130
5.2.7. Αναγέννηση	137
5.3. Σύγκριση διατομίτη με άλλα προσροφητικά υλικά	137
5.3.1. Λιγνίτης	137
5.3.2. Ενεργός άνθρακας	152
5.3.3. Γενικά	
5.4. Προσρόφηση σε στήλες	
5.4.1. Διατομίτης	172
5.4.2. Συνδυασμός διατομίτη και λιγνίτη	

#### 5.1. Χαρακτηριστικά προσροφητικών υλικών

### 5.1.1. Διατομίτης <sup>#1</sup>D

Το πρώτο εξεταζόμενο δείγμα διατομίτη (<sup>#1</sup>D), με προέλευση την Κοζάνη, αποτελούταν κατά το μεγαλύτερο ποσοστό από αργιλικά ορυκτά (κυρίως μοσχοβίτη, ιλλίτη, βερμικουλίτη, χλωρίτη, καολινίτη και σμεκτίτη), χαλαζία, άστριο, πυρόξενο (αυγίτη) και αιματίτη (Πίνακας 6).

Πίνακας 6: Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) διατομίτη #1D.

				1 (	1 / 1	1		
Δείγμα / Ορυκτό	Q	PI	Px	He	T.cl.	М	V	S
#1D	22	13	1	2	62	m	i	S

Q = χαλαζίας, PI = πλαγιόκλαστο (άστριος), Px – πυρόξενος (αυγίτης), He = αιματίτης, T.cl. = σύνολο αργιλικών ορυκτών, M = μοσχοβίτης ή σερικίτης (+ιλλίτης), V = βερμικουλίτης (+χλωρίτης + καολινίτης), S = σμεκτίτης, m = κύρια φάση (50-60%), i = ενδιάμεση φάση (20-30%), s = μικρή φάση (5-20%).

Τα συγκεκριμένα ορυκτά αποτελούν τυπικά συστατικά διατομιτών του Ελλαδικού χώρου, όπως προκύπτει από τον Πίνακα 3.

Όσον αφορά στην χημική σύσταση του διατομίτη <sup>#1</sup>D (Πίνακα 7), το ποσοστό του οξειδίου του πυριτίου ανερχόταν μόλις στο 67 %, ενώ το αμέσως επόμενο πλέον άφθονο οξείδιο ήταν εκείνο του αργιλίου, με ποσοστό 14,7 %. Η συγκεκριμένη χαμηλή περιεκτικότητα σε οξείδιο του πυριτίου, αλλά και η έντονη παρουσία λοιπών προσμίξεων, κατατάσσει τον συγκεκριμένο διατομίτη στην κατηγορία των μη υψηλής τάξης διατομιτών.

Συστατικό	Περιεκτικότητα
SiO <sub>2</sub>	67 % к.β
$AI_2O_3$	14,7 % к.β
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,1 % к.β
TiO <sub>2</sub>	1,04 % к.β.
$P_2O_5$	0,1 % к.β.
CaO	1,9 % к.β.
MgO	3,3 % к.β.
Na₃O	0,2 % к.β.
K <sub>2</sub> O	1,5 % к.β.
SO <sub>3</sub>	-
MnO	0,06 % к.β.
Со	17,7 ppm
Cr	3,66 ppm
Cu	1,5 ppm
Ni	-
V	235 ppm
Zn	120 ppm

Πίνακας 7: Χημική σύσταση διατομίτη #1D.

Εντούτοις, η συγκεκριμένη χημική σύσταση είναι εντός των τυπικών συστάσεων, που έχουν καταγραφεί για διατομίτες του Ελλαδικού χώρου, με σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα διοξειδίου του

πυριτίου και υψηλή περιεκτικότητα του οξειδίου του αργιλίου. Διατομίτες με παρόμοια περιεκτικότητα ως προς τα δύο συγκεκριμένα οξείδια έχουν εντοπιστεί στην Τουρκία, την Κίνα και την Ταϊλάνδη (βλ. Πίνακα 4).

Ο όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων τόσο του φυσικού διατομίτη <sup>#1</sup>D, όσο και των θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων, που παράχθηκαν από αυτόν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 8, μαζί με τις αντίστοιχες τιμές της ειδικής επιφάνειας (BET).

Δείγμα	Ολική ειδική επιφάνεια S <sub>BET</sub> (m²/ g)	Ολικός όγκος πόρων V <sub>tot</sub> (cm <sup>3/</sup> g)	Μέση διάμετρος πόρων R <sub>ave</sub> (Å)
#1D	38,40	0,0504	52,523
<sup>#1</sup> D <sub>550</sub>	43,30	0,0601	55,492
<sup>#1</sup> D <sub>750</sub>	31,81	0,0521	65,519
<sup>#1</sup> D <sub>950</sub>	7,66	0,0130	67,776

Πίνακας 8: Όγκος πόρων, μέση διάμετρος πόρων και ειδική επιφάνεια (BET) διατομίτη #1D.

Η ειδική επιφάνεια του διατομίτη <sup>#1</sup>D μπορεί να θεωρηθεί μικρή σε σχέση με την ειδική επιφάνεια άλλων διατομιτών, που φτάνει έως και τα 200 m<sup>2</sup>/g (*Wu et al., 2005, Hadjar et al., 2008*). Η θερμική επεξεργασία του διατομίτη <sup>#1</sup>D στους 550 °C φαίνεται να επιτυγχάνει μια μικρή αύξηση της ειδικής επιφάνειάς του και του ολικού όγκου των πόρων του, της τάξης περίπου του 12,7 % και 19,2 %, αντίστοιχα. Αντιθέτως, η θέρμανση αυτού σε θερμοκρασία 750 °C και 950 °C, προκαλεί μείωση της ειδικής επιφάνειάς του από ~17 % έως και 80 %, αντίστοιχα.

Η μικρή αύξηση στην ειδική επιφάνεια και στον ολικό όγκο των πόρων, που παρατηρείται στο δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>550</sub>, μπορεί να αποδοθεί στην απομάκρυνση προσμίξεων και διαφόρων προσροφημένων πτητικών συστατικών, που έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια της έκθεσης του αρχικού ανεπεξέργαστου δείγματος <sup>#1</sup>D σε υψηλή θερμοκρασία (550 °C) και η οποία οδήγησε στην απελευθέρωση υφιστάμενων πόρων.

Η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 750 °C και 950 °C φαίνεται ότι επηρέασε σημαντικά τη δομή του διατομίτη <sup>#1</sup>D, καταστρέφοντας τα υφιστάμενα τοιχώματα μεταξύ των πόρων και αυξάνοντας παράλληλα τη μέση διάμετρο αυτών. Ως αποτέλεσμα η ειδική επιφάνεια των επεξεργασμένων δειγμάτων ήταν σημαντικά χαμηλότερη από εκείνη του αρχικού διατομίτη <sup>#1</sup>D. Μείωση της ειδικής επιφάνειας του διατομίτη, έπειτα από θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες ίσες και μεγαλύτερες των 700 °C, παρατήρησαν και οι *Goren et al. (2002b)*. Μάλιστα φαίνεται ότι όσο πιο υψηλό είναι το ποσοστό των προσμίξεων του διατομίτη, τόσο πιο μεγάλη μείωση της ειδικής επιφάνειάς του προκαλεί η θέρμανση αυτού σε υψηλές θερμοκρασίες (700 °C – 1.100 °C) (*Goren et al., 2002a*).

Το pH των δειγμάτων <sup>#1</sup>D, <sup>#1</sup>D<sub>550</sub>, <sup>#1</sup>D<sub>750</sub> και <sup>#1</sup>D<sub>950</sub> μετρήθηκε να είναι 7,02, 7,48, 8,54 και 9,48, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται, η θερμική επεξεργασία του διατομίτη <sup>#1</sup>D σε διαρκώς αυξανόμενη θερμοκρασία προσδίδει όλο και πιο βασικό χαρακτήρα στο τελικό δείγμα, γεγονός το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί στην απελευθέρωση των ομάδων υδροξυλίου της επιφάνειας του διατομίτη, που λαμβάνει χώρα με την θέρμανση αυτού (Yuan et al., 2004).

### 5.1.2. Διατομίτης <sup>#2</sup>D

Το δεύτερο εξεταζόμενο δείγμα διατομίτη (<sup>#2</sup>D), με προέλευση το Ηράκλειο, αποτελούταν κυρίως από χαλαζία και ασβεστίτη, ενώ παράλληλα περιείχε και ορυκτά της οικογένειας των χλωριτών και μαρμαρυγιών.

Όσον αφορά στην χημική σύσταση του διατομίτη <sup>#2</sup>D (Πίνακα 9), το ποσοστό του οξειδίου του πυριτίου ανερχόταν μόλις στο 48,67 %, ενώ το αμέσως πλέον άφθονο οξείδιο ήταν εκείνο του ασβεστίου, με ποσοστό 36,11 %. Η συγκεκριμένη χαμηλή περιεκτικότητα σε οξείδιο του πυριτίου, αλλά και η έντονη παρουσία λοιπών προσμίξεων, κατατάσσει και τον συγκεκριμένο διατομίτη στην κατηγορία των μη υψηλής τάξης διατομιτών.

Συστατικό	Περιεκτικότητα (% κ.β.)
SiO <sub>2</sub>	48,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,39
TiO <sub>2</sub>	0,57
$P_2O_5$	0,18
CaO	36,11
MgO	1,78
ĊI	2,67
K <sub>2</sub> O	1,27
SO₃	0,25
SrO	0,09
ZrO <sub>2</sub>	0,01
Rd	0,01
Cu	0,02
Ni	0,02
ZnO	0,01

Πίνακας 9: Χημική σύσταση διατομίτη #2D.

Η συγκεκριμένη χημική σύσταση είναι εντός των τυπικών συστάσεων, που έχουν καταγραφεί για διατομίτες του Ελλαδικού χώρου, με χαμηλή περιεκτικότητα διοξειδίου του πυριτίου, αλλά και ιδιαίτερα υψηλή περιεκτικότητα του οξειδίου του ασβεστίου (βλ. Πίνακα 4). Η έντονη παρουσία ασβεστίου συμβαδίζει με την ευρύτερη γεωλογία της Κρήτης, η οποία χαρακτηρίζεται από την έντονη παρουσία ασβεστολιθικών πετρωμάτων (Φασουλάς, 2000).

Ο όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων τόσο του φυσικού διατομίτη <sup>#2</sup>D, όσο και των θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων, που παράχθηκαν από αυτόν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 10, μαζί με τις αντίστοιχες τιμές της ειδικής επιφάνειας (BET).

Δείγμα	Ολική ειδική επιφάνεια S <sub>BET</sub> (m²/ g)	Ολικός όγκος πόρων V <sub>tot</sub> (cm <sup>3/</sup> g)	Μέση διάμετρος πόρων R <sub>ave</sub> (Å)
#2D	9,04	0,0128	56,516
#2D <sub>250</sub>	6,88	0,0096	55,796
<sup>#2</sup> D <sub>350</sub>	7,70	0,0122	63,124
<sup>#2</sup> D <sub>450</sub>	6,33	0,0083	52,305
<sup>#2</sup> D <sub>550</sub>	10,48	0,0130	49,727

Πίνακας 10: Όγκος πόρων, μέση διάμετρος πόρων και ειδική επιφάνεια (BET) διατομίτη #2D.

Η ειδική επιφάνεια του διατομίτη <sup>#2</sup>D είναι ιδιαίτερα μικρή σε σχέση με την ειδική επιφάνεια άλλων διατομιτών, ίση με μόλις ~ 9 m<sup>2</sup>/g. Η θερμική επεξεργασία του διατομίτη <sup>#2</sup>D σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (έως και 450 °C) επιφέρει μείωση τόσο της ειδικής επιφάνειάς του, όσο και του ολικού όγκου των πόρων του, έως ~30 % και 35 %, αντίστοιχα. Αντιθέτως, η θέρμανση αυτού σε θερμοκρασία 550 °C, προκαλεί μικρή αύξηση της ειδικής επιφάνειάς του κατά ~16 %.

Η αύξηση στην ειδική επιφάνεια και στον όγκο των μικροπόρων, που παρατηρείται στο δείγμα <sup>#2</sup>D<sub>550</sub>, μπορεί και πάλι να αποδοθεί στην απομάκρυνση προσμίξεων και διαφόρων προσροφημένων πτητικών συστατικών, που έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια της έκθεσης του αρχικού ανεπεξέργαστου δείγματος <sup>#2</sup>D σε υψηλή θερμοκρασία (550 °C) και η οποία οδήγησε στην απελευθέρωση υφιστάμενων πόρων.

Η θερμική επεξεργασία του διατομίτη <sup>#2</sup>D σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες φαίνεται ότι επηρέασε αρνητικά την ειδική επιφάνειά του και τον ολικό όγκο των πόρων του, γεγονός το οποίο ενδεχομένως να συνδέεται με την απομάκρυνση προσμίξεων από την επιφάνεια του διατομίτη, οι οποίες συμμετείχαν στη διαμόρφωση της ειδικής επιφάνειάς του και του πορώδους του. Αντιθέτως, η μέση διάμετρος των πόρων του παρουσίασε μείωση, με την εξαίρεση του δείγματος <sup>#2</sup>D<sub>350</sub>.

Το pH του δείγματος <sup>#2</sup>D μετρήθηκε να είναι ίσο με 8,06, τιμή η οποία βρίσκεται εντός των τυπικών καταγεγραμμένων τιμών pH για διατομίτες (4 έως 9,2) (Kadey, 1983).

Η φυσική υγρασία του διατομίτη <sup>#2</sup>D προσδιορίστηκε ίση με 8,97%.

### 5.1.3. Διατομίτης <sup>#3</sup>D

Το τρίτο εξεταζόμενο δείγμα διατομίτη (<sup>#3</sup>D), το οποίο ήταν το εμπορικό προϊόν Celite 266, βρέθηκε ότι αποτελείται κυρίως από χαλαζία, ασβεστίτη, αραγωνίτη και ιλλίτη. Η συγκεκριμένη ορυκτολογική σύσταση συμφωνεί με εκείνη που προσδιόρισαν οι *Kaufhold et al. (2008)* για το ίδιο προϊόν.

Όσον αφορά στην χημική σύσταση του διατομίτη <sup>#3</sup>D (Πίνακα 11), το ποσοστό του οξειδίου του πυριτίου ανερχόταν στο 89 %, ενώ το αμέσως πλέον άφθονο οξείδιο ήταν εκείνο του αργιλίου, με ποσοστό 3,0 %. Η συγκεκριμένη περιεκτικότητα σε οξείδιο του πυριτίου είναι μεν υψηλή αλλά όχι επαρκής για να κατατάξει τον συγκεκριμένο διατομίτη στην κατηγορία των υψηλής τάξης διατομιτών.

Συστατικό	Περιεκτικότητα (% κ.β.)
SiO <sub>2</sub>	89,0
$AI_2O_3$	3,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0
TiO <sub>2</sub>	0,2
Na <sub>2</sub> O	1,4
CaO	0,4
MgO	0,7
K <sub>2</sub> O	1,4
ZnO	0,01

Πίνακας 11: Χημική σύσταση διατομίτη #3D.

Η χημική επεξεργασία του φυσικού διατομίτη <sup>#3</sup>D μετέβαλλε σημαντικά την χημική σύσταση αυτού, επιτυγχάνοντας πλήρη σχεδόν απομάκρυνση όλων των προσμίξεων και αύξηση της περιεκτικότητας σε οξείδιο του πυριτίου μεγαλύτερη από 95%. Πλέον αποτελεσματική στον εξευγενισμό του διατομίτη <sup>#3</sup>D, αλλά με μικρή διαφορά από τις υπόλοιπες, αποδείχθηκε η θερμική επεξεργασία με HCl.

Ο όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων τόσο του φυσικού διατομίτη <sup>#3</sup>D, όσο και των θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων, που παράχθηκαν από αυτόν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 12, μαζί με τις αντίστοιχες τιμές της ειδικής επιφάνειας (BET).

Δείγμα	Ολική ειδική επιφάνεια S <sub>BET</sub> (m²/ g)	Ολικός όγκος πόρων V <sub>tot</sub> (cm <sup>3/</sup> g)	Μέση διάμετρος πόρων R <sub>ave</sub> (Å)
#3D	13,04	0,0240	73,580
#3D250	11,36	0,0200	70,384
<sup>#3</sup> D <sub>350</sub>	10,17	0,0140	54,966
<sup>#3</sup> D <sub>550</sub>	10,10	0,0167	66,101
<sup>#3</sup> D <sub>750</sub>	8,68	0,0156	71,986
<sup>#3</sup> D <sub>1.150</sub>	2,03	0,0025	50,168

Πίνακας 12: Όγκος πόρων, μέση διάμετρος πόρων και ειδική επιφάνεια (BET) φυσικού και θερμικά επεξεργασμένου διατομίτη <sup>#3</sup>D.

Η ειδική επιφάνεια του διατομίτη <sup>#3</sup>D είναι μικρή σε σχέση με την ειδική επιφάνεια άλλων διατομιτών, ίση με μόλις ~ 13 m<sup>2</sup>/g. Οι *Kaufhold et al. (2008)* προσδιόρισαν την ειδική επιφάνεια του ίδιου διατομίτη (Celite 266) ίση με 11,1 m<sup>2</sup>/g.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η θερμική επεξεργασία του διατομίτη <sup>#3</sup>D φαίνεται να προκαλεί σταδιακή μείωση της ειδικής επιφάνειάς του, η οποία φτάνει έως και ~ 84,5 % στους 1.150 °C. Αντιθέτως, με την θερμική επεξεργασία η μέση διάμετρος των πόρων μειώνεται.

Ο όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων των χημικά επεξεργασμένων δειγμάτων, που προέκυψαν από τον διατομίτη <sup>#3</sup>D, παρουσιάζονται στον Πίνακα 13, μαζί με τις αντίστοιχες τιμές της ειδικής επιφάνειας (BET).

Πίνακας 13: Όγκος πόρων, μέση διάμετρος πόρων και ειδική επιφάνεια (BET) χημικά επεξεργασμένου διατομίτη <sup>#3</sup>D.

Δείγμα	Ολική ειδική επιφάνεια S <sub>BET</sub> (m²/ g)	Ολικός όγκος πόρων V <sub>tot</sub> (cm³/ g)	Μέση διάμετρος πόρων R <sub>ave</sub> (Å)
#3D	13,04	0,0240	73,580
<sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub>	10,62	0,0166	62,672
<sup>#3</sup> D <sub>H2SO4</sub>	9,29	0,0137	58,839
<sup>#3</sup> D <sub>HCI+550</sub>	9,12	0,0136	59,410
<sup>#3</sup> D <sub>H2SO4+550</sub>	9,06	0,0143	63,014
<sup>#3</sup> D <sub>HCI+NaOH</sub>	9,40	0,0112	47,815
<sup>#3</sup> D <sub>H2SO4+NaOH</sub>	7,78	0,0135	69,303
<sup>#3</sup> D <sub>HCI+NaOH+550</sub>	7,67	0,0130	67,477
<sup>#3</sup> D <sub>H2SO4+NaOH+550</sub>	9,40	0,0150	63,850

Η χημική επεξεργασία του διατομίτη <sup>#3</sup>D φαίνεται να προκαλεί μείωση της ειδικής επιφάνειας, η οποία φτάνει έως και ~ 41 % στο δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI+NaOH+550</sub>, αλλά και της μέσης διαμέτρου των πόρων. Το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> παρουσιάζει την μικρότερη μείωση της ειδικής επιφάνειας και του ολικού όγκου των πόρων του, σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα διατομίτη <sup>#3</sup>D.

Η μείωση της ειδικής επιφάνειας του διατομίτη έπειτα από χημική επεξεργασία αυτού έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες (Şan et al., 2009, Goren et al., 2002a) και μπορεί να αποδοθεί αφενός στο φράξιμο των μικροπόρων από προϊόντα τα οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα (Şan et al., 2009) και αφετέρου στην καταστροφή μικροσκοπικών δικτύων, που περιβάλλουν τους πόρους, καταργώντας την αλληλοσύνδεση των υφιστάμενων πόρων (Goren et al., 2002a).

Το pH όλων των δειγμάτων του διατομίτη <sup>#3</sup>D παρουσιάζεται στον Πίνακα 14. Όπως φαίνεται, η τιμή του δείγματος <sup>#3</sup>D βρίσκεται εντός των τυπικών καταγεγραμμένων τιμών pH για διατομίτες (4 έως 9,2) (Kadey, 1983).

Δείγμα	рН
#3D	8,58
#3D250	8,60
<sup>#3</sup> D <sub>350</sub>	8,75
<sup>#3</sup> D <sub>550</sub>	10,40
<sup>#3</sup> D <sub>750</sub>	12,30
<sup>#3</sup> D <sub>1.150</sub>	9,40
<sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub>	5,77
<sup>#3</sup> D <sub>H2SO4</sub>	6,91
<sup>#3</sup> D <sub>HCI+550</sub>	4,93
<sup>#3</sup> D <sub>H2SO4+550</sub>	6,19
<sup>#3</sup> D <sub>HCI+NaOH</sub>	8,66
<sup>#3</sup> D <sub>H2SO4+NaOH</sub>	8,69
<sup>#3</sup> D <sub>HCI+NaOH+550</sub>	8,33
<sup>#3</sup> D <sub>H2SO4+NaOH+550</sub>	8,49

Πίνακας 14: Μετρούμενες τιμές pH όλων των δειγμάτων διατομίτη #3D.

Η θερμική επεξεργασία του δείγματος <sup>#3</sup>D επιφέρει εν γένει σταδιακή αύξηση της τιμής του pH. Η δε χημική επεξεργασία με οξέα επιφέρει μείωση της τιμής του pH, η οποία αναιρείται στην περίπτωση που η χημική επεξεργασία συμπεριλαμβάνει και την χρήση βάσης (NaOH).

Τέλος, το σημείο μηδενικού φορτίου της επιφάνειας του διατομίτη <sup>#3</sup>D προσδιορίστηκε να είναι ίσο με 8,6, όπως ενδεικτικά φαίνεται στο Διάγραμμα 2.



Διάγραμμα 2: Σημείο μηδενικού φορτίου της επιφάνειας του φυσικού διατομίτη <sup>#3</sup>D (σημείο τομής τριών καμπυλών).

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται η μορφή των διατόμων των δειγμάτων <sup>#3</sup>D<sub>raw</sub>, <sup>#3</sup>D<sub>550</sub>, <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> και <sup>#3</sup>D<sub>H2SO4</sub>, όπως αυτή αποτυπώθηκε με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Όπως προκύπτει, η θερμική και χημική επεξεργασία του φυσικού δείγματος <sup>#3</sup>D δεν επέφερε καμία αξιοσημείωτη αλλοίωση της δομής των περιεχόμενων διατόμων.



Εικόνα 2: Όψη των διατόμων των δειγμάτων α) <sup>#3</sup>D<sub>raw</sub>, b) <sup>#3</sup>D<sub>550</sub>, c) <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> και d) <sup>#3</sup>D<sub>H2SO4</sub> με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Η υγρασία του διατομίτη <sup>#3</sup>D, όπως παραλήφθηκε, προσδιορίστηκε να είναι ίση με 3%.

# 5.1.4. Λιγνίτης

Το εξεταζόμενο δείγμα λιγνίτη (L), με προέλευση την Φλώρινα, αποτελούταν κυρίως από μοσχοβίτη, καολινίτη, γύψο, χαλαζία και μουλίτη.

Όσον αφορά στην χημική σύστασή του (Πίνακα 15), το ποσοστό του οξειδίου του πυριτίου ανερχόταν στο 55,58 %, ενώ το αμέσως πλέον άφθονο οξείδιο ήταν εκείνο του αργιλίου, με ποσοστό 13,47 %. Η περιεκτικότητα του συγκεκριμένου λιγνίτη σε οξείδιο του πυριτίου θεωρείται αρκετά υψηλή, σε σχέση με δείγματα λιγνιτών από άλλες χώρες, όπως την Τουρκία (33,4 %) (*Polat et al., 2006*) και τον Καναδά (39,1 %) (*Yan et al., 2007*). Σε σύγκριση με άλλα δείγματα λιγνίτη από τον Ελλαδικό χώρο και συγκεκριμένα την Μεγαλόπολη, το εν λόγω ποσοστό του 55,58 % θεωρείται τυπικό (μεταξύ 51,8 % και 57,5 %) και μπορεί να αποδοθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις χαλαζία (*Papanicolaou et al., 2004*).

Ο όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων τόσο του φυσικού λιγνίτη L, όσο και των θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων, που δημιουργήθηκαν από αυτόν, παρουσιάζεται στον Πίνακα 16, μαζί με τις αντίστοιχες τιμές της ειδικής επιφάνειας (BET).
Συστατικό	Περιεκτικότητα (% κ.β.)
SiO <sub>2</sub>	55,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,06
TiO <sub>2</sub>	1,42
$P_2O_5$	0,18
CaO	5,10
MgO	3,24
CI	0,04
K <sub>2</sub> O	4,46
SO3	2,55
Na <sub>2</sub> O	1,52
MnO	0,09
Rb	0,05
SrO	0,04
ZnO	0,04
ZrO <sub>2</sub>	0,03
Cu	0,02
Cr	0,02
PbO	0,02
Ni	0,01
BaO	0,01

Πίνακας 15: Χημική σύσταση λιγνίτη L.

Πίνακας 16: Όγκος πόρων	, μέση διάμετρος	; πόρων και ειδική	ι επιφάνεια (BE	T) λιγνίτη L.
-------------------------	------------------	--------------------	-----------------	---------------

Δείγμα	Ολική ειδική επιφάνεια S <sub>BET</sub> (m²/ g)	Ολικός όγκος πόρων V <sub>tot</sub> (cm <sup>3/</sup> g)	Μέση διάμετρος πόρων R <sub>ave</sub> (Å)
L	11,40	0,0156	54,780
L 250	37,54	0,0482	50,928
L 550	59,78	0,0661	44,237
L 750	95,19	0,0908	38,139

Η ειδική επιφάνεια του λιγνίτη L μπορεί να θεωρηθεί υψηλή σε σχέση με την ειδική επιφάνεια άλλων ανεπεξέργαστων λιγνιτών, που μπορεί να κυμαίνεται από 1,78 (Schütha et al., 2002) έως και ~14 m<sup>2</sup>/g (Pentari et al., 2009, Arpa et al., 2000). Η θερμική επεξεργασία του λιγνίτη L στους 750 °C είχε ως αποτέλεσμα τη μέγιστη αύξηση της ειδικής επιφάνειας (> 7 φορές) και την μέγιστη μείωση της μέσης διαμέτρου των πόρων (~ 30 %). Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα συμβαδίζουν με τις αναμενόμενες επιπτώσεις της ενεργοποίησης λιγνιτών μέσω θέρμανσης.

Το pH των δειγμάτων L, L<sub>250</sub>, L<sub>550</sub> και L<sub>750</sub> μετρήθηκε να είναι 5,39, 6,39, 8,42 και 10,63, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται, η θερμική επεξεργασία του λιγνίτη σε διαρκώς αυξανόμενη θερμοκρασία προσδίδει όλο και πιο βασικό χαρακτήρα στο τελικό δείγμα, φαινόμενο το οποίο παρατηρήθηκε και για τον διατομίτη. Η περιεκτικότητα του δείγματος L σε τέφρα προσδιορίστηκε να είναι ίση με 40,11 %, τιμή η οποία θεωρείται τυπική (μεταξύ 9,8 % και 59,34 %), ενώ η θερμογόνος δύναμή του μετρήθηκε να είναι ίση με 3.220,40 cal/ dry g, δηλαδή πλησίον του ανώτατου ορίου των διαθέσιμων τυπικών τιμών (930 – 3.580 kcal/ kg) (*Pentari et al., 2009, Papanicolaou et al., 2004*).

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του εξεταζόμενου λιγνίτη έδειξαν 32,39 % περιεκτικότητα σε άνθρακα, 3,03 % σε υδρογόνο, 0,58 σε άζωτο, 1,26 % σε θείο και 14,32 % σε οξυγόνο. Οι εν λόγω περιεκτικότητες θεωρούνται τυπικές για λιγνίτη του Ελλαδικού χώρου (C = 14,1 – 40,2 %, H = 1,1 – 3,2 %, N = 0,2 – 1,0 %, S = 0,1 – 4,3 %, O = 6,5 – 14,7 %) (Pentari et al., 2009, Papanicolaou et al., 2004).

Η φυσική υγρασία του λιγνίτη προσδιορίστηκε ίση με 12,5 %.

### 5.1.5. Ενεργός άνθρακας

Ο εξεταζόμενος ενεργός άνθρακας (AC), ο οποίος ήταν το εμπορικό προϊόν Norit Row 0.8 Supra, σύμφωνα με τον προμηθευτή του έχει ειδική επιφάνεια 1.300 m<sup>2</sup>/g, η πυκνότητά του είναι 400 kg/m<sup>3</sup> και έχει αλκαλικό pH.

Η κατανομή των εσωτερικών πόρων του ενεργού άνθρακα παρουσιάζεται στον Πίνακα 17, μαζί με την αντίστοιχη τιμή της ειδικής επιφάνειας (BET). Όπως είναι εμφανές, η ειδική επιφάνεια του συγκεκριμένου ενεργού άνθρακα είναι ιδιαίτερα υψηλή και θεωρείται τυπική.

Δείγμα	Όγκος μικροπόρων V <sub>micro</sub> (cm³/ g)	Επιφάνεια μικροπόρων Α <sub>micro</sub> (m²/ g)	Όγκος μεσοπόρων V <sub>meso</sub> (cm³/ g)	Επιφάνεια μεσοπόρων Α <sub>meso</sub> (m²/ g)	Ολική ειδική επιφάνεια S <sub>BET</sub> (m²/ g)	Ολικός όγκος πόρων V <sub>tot</sub> (cm³/ g)	Μέση διάμετρος πόρων R <sub>ave</sub> (Å)
AC	0,5612	1.167,9663	0,1993	203,1484	1.371,11	0,7606	22,188

Πίνακας 17: Κατανομή εσωτερικών πόρων και ειδική επιφάνεια (BET) ενεργού άνθρακα AC.

To pH του δείγματος AC μετρήθηκε να είναι ίσο με 10,79, τιμή η οποία συμφωνεί με τον χαρακτηρισμό του pH αυτού από τον προμηθευτή ως βασικό.

# 5.1.6. Σύγκριση

Τα τρία εξεταζόμενα δείγματα διατομίτη <sup>#1</sup>D, <sup>#2</sup>D και <sup>#3</sup>D παρουσίαζαν αρκετές διαφορές ως προς την ορυκτολογική και χημική τους σύσταση, γεγονός το οποίο κατέστησε ενδιαφέρουσα την εξέταση της προσροφητικής ικανότητας κάθε ενός εξ' αυτών.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 18, πέρα από τον χαλαζία, που είναι κοινός σε όλα τα δείγματα, απαντώνται διαφορετικά εν μέρει ορυκτά σε κάθε δείγμα. Παρόλα αυτά, ανά δύο δείγματα εντοπίζονται συγκλίσεις, π.χ. ασβεστίτης εντοπίζεται τόσο στο δείγμα <sup>#2</sup>D όσο και στο <sup>#3</sup>D, ενώ τα δείγματα <sup>#1</sup>D και <sup>#2</sup>D περιέχουν και τα δύο χλωρίτη και μοσχοβίτη.

	Διατομίτης <sup>#1</sup> D	Διατομίτης <sup>#2</sup> D	Διατομίτης <sup>#3</sup> D
Ορυκτολογική σύσταση			
Χαλαζίας			
Ασβεστίτης			
Ιλλίτης			
Χλωρίτης			
Αραγωνίτης			
Μοσχοβίτης		$\checkmark$	
Βερμικουλίτης			
Καολινίτης			
Σμεκτίτης			
Χημική σύσταση			
SiO <sub>2</sub>	67	48,67	89,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,7	3,94	3,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,1	4,39	1,0
TiO <sub>2</sub>	1,04	0,57	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,18	
CaO	1,9	36,11	0,4
MgO	3,3	1,78	0,7
Cl	0,2	2,67	1,4
K <sub>2</sub> O	1,5	1,27	
SO <sub>3</sub>		0,25	

**Πίνακας 18:** Σύγκριση ορυκτολογικής και χημικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων διατομίτη <sup>#1</sup>D, <sup>#2</sup>D και <sup>#3</sup>D.

Όσον αφορά στην χημική σύσταση των τριών εξεταζόμενων δειγμάτων, σημαντική είναι η διαφορετική περιεκτικότητα, που παρουσιάζουν, ως προς το διοξείδιο του πυριτίου, γεγονός το οποίο κατατάσσει το κάθε ένα εξ' αυτών σε διαφορετική τάξη. Το δείγμα <sup>#2</sup>D παρουσιάζει το χαμηλότερο ποσοστό SiO<sub>2</sub>, το μεγαλύτερο ποσοστό CaO και γενικότερα τις περισσότερες προσμίξεις. Αντιθέτως, το δείγμα <sup>#3</sup>D, ως εμπορικό προϊόν, παρουσιάζει την μεγαλύτερη καθαρότητα με ποσοστό SiO<sub>2</sub> σημαντικά μεγαλύτερο από τα άλλα δύο. Το δείγμα <sup>#1</sup>D παρουσιάζει μέση περιεκτικότητα οξειδίου του πυριτίου, σε σχέση με τα άλλα δύο, αλλά και το μεγαλύτερο ποσοστό Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Οι εν λόγω διαφορές στην ορυκτολογική και χημική σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων αναμένεται να συμβαδίζουν με αντίστοιχες διαφορές στη δομή αυτών, τις ιδιότητες της επιφάνειάς τους και κατ' επέκταση και την προσροφητική τους ικανότητα.

Συγκρίνοντας τον όγκο και τη μέση διάμετρο των πόρων, καθώς και την ειδική επιφάνεια των συγκεκριμένων δειγμάτων διατομίτη (Διάγραμμα 3), είναι εμφανές ότι το δείγμα <sup>#1</sup>D παρουσιάζει

σημαντικότατο πλεονέκτημα έναντι των άλλων δύο. Η ειδική του επιφάνεια είναι περίπου 3 φορές μεγαλύτερη από των άλλων δύο, ενώ ο όγκος των πόρων του είναι έως και σχεδόν τετραπλάσιος.



Διάγραμμα 3: Σύγκριση της ειδικής επιφάνειας (α) και του όγκου των πόρων (β) των εξεταζόμενων δειγμάτων διατομίτη <sup>#1</sup>D, <sup>#2</sup>D και <sup>#3</sup>D.

Η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην ειδική επιφάνεια των δειγμάτων <sup>#1</sup>D και <sup>#2</sup>D αποδείχθηκε ευνοϊκή μόνο σε θερμοκρασία ίση με 550 °C, αυξάνοντας την τιμή της (Διάγραμμα 4α). Στο δείγμα <sup>#3</sup>D τόσο η θερμική, όσο και η χημική, επεξεργασία επέφεραν μικρή μείωση της ειδικής επιφάνειάς του. Οι μικρότερες μειώσεις παρουσιάστηκαν στα δείγματα <sup>#3</sup>D<sub>250</sub>, <sup>#3</sup>D<sub>550</sub> και <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>. Όμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για τον όγκο των πόρων των εξεταζόμενων δειγμάτων (Διάγραμμα 4β).

Σε σχέση με τον εξεταζόμενο λιγνίτη L, η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων των τριών διατομιτών δεν υστερεί. Ειδικά το δείγμα <sup>#1</sup>D (επεξεργασμένο και μη) παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές (~ κατά 4 φορές) από τον συγκεκριμένο λιγνίτη L. Παρόλα αυτά, η θερμική επεξεργασία του λιγνίτη αυξάνει σημαντικά τόσο την ειδική επιφάνεια, όσο και τον όγκο των πόρων του, υπερκαλύπτοντας τις προαναφερόμενες διαφορές (Διάγραμμα 5).

Όσον αφορά στον ενεργό άνθρακα, η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων του, όπως ήταν αναμενόμενο, έχουν τιμές ιδιαίτερα μεγάλες σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα εξεταζόμενα προσροφητικά υλικά (έως και εκατονταπλάσιες).



δειγμάτων.



Διάγραμμα 5: Σύγκριση (α) της ειδικής επιφάνειας και (β) της κατανομής των πόρων των δειγμάτων <sup>#1</sup>D<sub>550</sub>, <sup>#2</sup>D<sub>550</sub>, <sup>#3</sup>D, L, L<sub>250</sub>, L<sub>550</sub>, L<sub>750</sub> και AC.

Συμπερασματικά μπορεί να ειπωθεί ότι τόσο τα ανεπεξέργαστα, όσο και τα τροποποιημένα (θερμικά και ή χημικά), προσροφητικά υλικά, που εξετάστηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, παρουσιάζουν χαρακτηριστικά, που υστερούν σε σχέση με εκείνα του ενεργού άνθρακα. Η διερεύνηση της προσροφητικής τους ικανότητας ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις (BTEX, MTBE και TAME) στόχο έχει τον ακριβή προσδιορισμό των δυνατοτήτων τους για την εξυγίανση ρυπασμένων υδάτων και την σύγκριση αυτών με εκείνες του πλέον χρησιμοποιούμενου και αποδοτικού προσροφητικού υλικού (ενεργού άνθρακα) σε επίπεδο όχι μόνο απόδοσης, αλλά και οικονομικό, δεδομένου ότι ο ενεργός άνθρακας αποτελεί ένα ακριβό προσροφητικό υλικό, η αντικατάσταση του οποίου από φυσικά, άφθονα, φτηνά και αποτελεσματικά υλικά αποτελεί αντικείμενο έρευνας σημαντικής μερίδας της επιστημονικής, και όχι μόνο, κοινότητας. Ο διατομίτης έχει παρουσιάσει ικανοποιητικότατες προσροφητικές ικανότητες για άλλους ρύπους (βλ. Πίνακα 5) και ενδεχομένως υπό ορισμένες συνθήκες να μπορεί να αντιμετωπίσει αποτελεσματικά φαινόμενα ρύπανσης υδάτων από τους προαναφερόμενους κοινούς ρύπους, επιτρέποντας την αποφυγή της χρήσης ενεργού άνθρακα ή άλλων ακριβών προσροφητικών υλικών, τουλάχιστον σε ορισμένες περιπτώσεις.

#### 5.2. Προσροφητική ικανότητα διατομίτη

#### 5.2.1. Φυσικός διατομίτης

Η προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για κάθε ένα από τα τρία εξεταζόμενα δείγματα φυσικού διατομίτη (<sup>#1</sup>D, <sup>#2</sup>D και <sup>#3</sup>D) παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 6.





Όπως προκύπτει στην περίπτωση του δείγματος <sup>#1</sup>D, ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης ήταν αρκετά μεγάλος, ίσος με 240 ώρες. Αντιθέτως, ο χρόνος ισορροπίας, που προσδιορίστηκε, για τα δείγματα <sup>#2</sup>D και <sup>#3</sup>D ήταν υποδεκαπλάσιος, ίσος με 24 ώρες. Το συγκεκριμένο γεγονός ενδεχομένως να συνδέεται με την διαφορετική αναλογία ένωσης / προσροφητικού υλικού, που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση. Η αρχική συγκέντρωση των προς προσρόφηση ενώσεων, καθώς και η χρησιμοποιούμενη ποσότητα προσροφητικού υλικού, ως γνωστόν, επηρεάζουν σημαντικά την κινητική της προσρόφησης και κατ' επέκταση τον απαιτούμενο χρόνο ισορροπίας.

Όσον αφορά στην τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού, οι υψηλότερες τιμές καταγράφηκαν για το δείγμα <sup>#1</sup>D (~ 0,0032 mmol/g για το p-ξυλόλιο έως ~ 0,0010 mg/g για το MTBE). Τα δείγματα <sup>#2</sup>D και <sup>#3</sup>D παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές, οι οποίες μεταξύ τους δεν διέφεραν σημαντικά και κυμαίνονταν από ~ 0,0011 και ~ 0,0009 mg/g για το m-p-ξυλόλιο έως ~ 0,0002 mg/g για το MTBE, αντίστοιχα. Η σημαντική απόκλιση των προαναφερόμενων τιμών μεταξύ του δείγματος <sup>#1</sup>D και των δειγμάτων <sup>#2</sup>D και <sup>#3</sup>D μπορεί να αποδοθεί αφενός στην μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του διατομίτη <sup>#1</sup>D (38,4 m<sup>2</sup>/g – τουλάχιστον τριπλάσια από εκείνη των <sup>#2</sup>D και <sup>#3</sup>D - 9,04 και 13,04 m<sup>2</sup>/g, αντίστοιχα) και αφετέρου στην σημαντικά μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση, που χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη περίπτωση (δείγμα <sup>#1</sup>D), καθώς είναι δεδομένο ότι η ποσότητα της προσροφημένης ένωσης, που μπορεί να κατακρατηθεί από ένα προσροφητικό μέσο, εξαρτάται, μεταξύ άλλων και από τη συγκέντρωσή της (Khraisheh et al., 2004, Metcalf and Eddy, 2003, Suthersan, 1999). Σημαντικό ρόλο στην υψηλότερη προσροφητική ικανότητα του δείγματος <sup>#1</sup>D πιθανότατα διαδραματίζει και το υψηλό ποσοστό οξειδίου του αργιλίου, που παρουσίασε, σε σχέση τουλάχιστον με τα υπόλοια άλλα δύο εξεταζόμενα δείγματα φυσικού διατομίτη.

Η σειρά προτίμησης του προσροφητικού υλικού ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις, σε κάθε περίπτωση, παρουσιάστηκε να είναι γενικά σταθερή και φθίνουσα ως εξής: p-ξυλόλιο (ή m-,p-ξυλόλιο) → o-ξυλόλιο → αιθυλοβενζόλιο → τολουόλιο → βενζόλιο → MTBE. Στην περίπτωση του δείγματος <sup>#3</sup>D, όπου χρησιμοποιήθηκε και TAME, αυτός παρουσίασε μεγαλύτερη προσρόφηση μόνο από τον MTBE και ως εκ τούτου κατατάχθηκε ως προτελευταίο στην προαναφερόμενη σειρά. Η συγκεκριμένη κατάταξη εν γένει συμφωνεί με την σειρά κατάταξης των συγκεκριμένων ενώσεων ως προς τη διαλυτότητά τους στο νερό, την σταθερά του νόμου του Henry και τους συντελεστές κατανομής οκτανόλης – νερού και στον οργανικό άνθρακα (βλ. Πίνακα 1). Συγκεκριμένα, όπως ήταν αναμενόμενο, η πλέον διαλυτή στο νερό και λιγότερο πτητική στην υδατική φάση ένωση, με τις μικρότερες τιμές των προαναφερόμενων συντελεστών κατανομής (στη συγκεκριμένη περίπτωση ο MTBE), παρουσίασε την μικρότερη προσρόφηση και το αντίστροφο.

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων, που προέκυψαν, σε κάθε ένα από τα αναφερόμενα στο Κεφάλαιο 4 κινητικά μοντέλα προσρόφησης, παρουσιάζονται στον Πίνακα 19. \_

(E	Ψεύδο-π	ρώτης τάξης μ	ιοντέλο	Ψει	ύδο-δεύτερης τά	ξης μοντέλο	)	Δια-σωματιδι	ακής διάχυσης	μοντέλο	
Ενωση	k₁ (h⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k₂ (g mmol⁻¹ h⁻¹)	q₊ (mmol g⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>p</sub> (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)	
Δείγμα <sup>#1</sup> D											
Βενζόλιο	1,5±0,3 E-02	0,8258	4,28	2,3±0,2 E+02	1,4±0,3 E-03	0,9948	4,30	7,6±2,0 E-05	0,7360	18,8	
Τολουόλιο	1,9±0,5 E-02	0,8039	5,78	2,0±0,2 E+02	1,6±0,5 E-03	0,9927	3,89	8,1±2,6 E-05	0,6640	21,4	
Αιθυλοβενζόλιο	1,3±0,3 E-02	0,8145	8,35	9,8±0,1 E+01	2,7±0,1 E-03	0,9873	7,44	1,6±0,4 E-04	0,8033	21,0	
ρ-ξυλόλιο	1,5±0,3 E-02	0,8542	4,34	9,9±0,1 E+01	3,0±0,1 E-03	0,9872	6,70	1,7±0,4 E-04	0,7821	19,4	
ο-ξυλόλιο	1,3±0,3 E-02	0,8510	4,07	5,5±0,1 E+01	2,4±0,2 E-03	0,9896	8,75	1,4±0,3 E-04	0,8363	33,5	
MTBE	6,8±1,7 E-03	0,8018	2,42	1,4±0,3 E+02	8,2±0,7 E-04	0,9926	16,7	6,0±0,7 E-05	0,9330	20,1	
Δείγμα <sup>#2</sup> D											
Βενζόλιο	1,5±0,2 E-01	0,9581	1,32	5,2±0,6 E+02	5,1±0,2 E-04	0,9960	2,61	9,0±1,2 E-05	0,9323	11,1	
Τολουόλιο	2,6±0,1 E-01	0,9914	0,95	6,5±0,8 E+02	6,5±0,2 E-04	0,9917	2,87	1,1±0,3 E-04	0,8216	23,2	
Αιθυλοβενζόλιο	2,0±0,2 E-01	0,9725	15,1	5,8±0,2 E+01	6,6±0,7 E-04	0,9993	0,87	1,1±0,2 E-04	0,8662	20,8	
m-, p-ξυλόλιο	2,3±0,5 E-01	0,8623	3,55	8,7±0,5 E+01	1,2±0,0 E-03	0,9965	0,91	2,0±0,7 E-04	0,6987	23,2	
ο-ξυλόλιο	2,3±0,2 E-01	0,9712	1,51	7,1±0,5 E+01	6,9±0,1 E-04	0,9964	1,61	1,2±0,3 E-04	0,8135	31,5	
MTBE	1,4±0,2 E-01	0,9577	1,32	1,2±0,5 E+02	4,7±0,1 E-04	0,9948	9,12	5,1±0,6 E-05	0,9531	80,3	
Δείγμα <sup>#3</sup> D											
Βενζόλιο	2,1±0,1 E-01	0,9828	1,93	2,3±0,2 E+02	1,4±0,3 E-03	0,9936	5,22	4,8±1,1 E-05	0,7673	22,0	
Τολουόλιο	2,3±0,2 E-01	0,9498	3,65	2,0±0,2 E+02	1,6±0,5 E-03	0,9897	3,99	4,7±1,4 E-05	0,6572	21,3	
Αιθυλοβενζόλιο	2,0±0,2 E-01	0,9555	14,0	9,8±0,1 E+01	2,7±0,1 E-03	0,9893	3,23	4,8±1,2 E-05	0,7186	19,2	
m-, p-ξυλόλιο	1,8±0,3 E-01	0,8700	3,95	9,9±0,1 E+01	3,0±0,1 E-03	0,9950	0,92	1,0±0,4 E-04	0,5007	19,8	
ο-ξυλόλιο	2,0±0,2 E-01	0,9585	3,37	5,5±0,1 E+01	2,4±0,2 E-03	0,9949	2,65	5,1±1,2 E-05	0,7396	19,8	
MTBE	1,9±0,0 E-01	0,9972	0,89	1,4±0,3 E+02	8,2±0,7 E-04	0,9975	7,25	4,1±0,4 E-05	0,9522	26,2	
TAME	2,3±0,1 E-01	0,9876	1,99	2,3±0,2 E+02	1,4±0,3 E-03	0,9951	9,14	4,4±0,7 E-05	0,8821	30,9	

Πίνακας 19: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων φυσικού διατομίτη (<sup>#1</sup>D, <sup>#2</sup>D και <sup>#3</sup>D) στα μοντέλα κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και δια-σωματιδιακής διάχυσης.

Το κινητικό μοντέλο, του οποίου η γραμμική εξίσωση παρουσίαζε την υψηλότερη τιμή (πλησιέστερη στην μονάδα) R<sup>2</sup> και θεωρήθηκε ότι περιέγραφε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν εκείνο της ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας ότι ο μηχανισμός προσρόφησης των εξεταζόμενων ενώσεων από τον διατομίτη είναι μια χημική διαδικασία (*Ho and McKay, 1999*).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 19, οι υψηλότερες τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης κατεγράφησαν για το δείγμα <sup>#3</sup>D. Πιο συγκεκριμένα, ταχύτερο ρυθμό προσρόφησης παρουσιάζει το m-p-ξυλόλιο και στη συνέχεια ακολουθούν το ο-ξυλόλιο, το αιθυλοβενζόλιο, το τολουόλιο και το βενζόλιο. Αντιθέτως, οι υψηλότερες τιμές της σταθεράς q<sub>e</sub> προέκυψαν για το δείγμα <sup>#1</sup>D, επιβεβαιώνοντας την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα του συγκεκριμένου δείγματος διατομίτη, ως προς τα άλλα δύο, για τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Όσον αφορά στα ισόθερμα πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου, η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων, που προέκυψαν από αυτά, σε κάθε ένα από τα αναφερόμενα στο Κεφάλαιο 4 ισόθερμα μοντέλα, έδωσε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 20. Το ισόθερμο μοντέλο, του οποίου η γραμμική εξίσωση παρουσίαζε την υψηλότερη τιμή (πλησιέστερη στην μονάδα) R<sup>2</sup> και θεωρήθηκε ότι περιέγραφε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα σε κάθε περίπτωση ήταν εκείνο του Freundlich. Ενδεικτικά, στο Διάγραμμα 7 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundlich για επιλεγμένες ενώσεις.

Για το δείγμα <sup>#1</sup>D οι συντελεστές προσδιορισμού R<sup>2</sup>, που προέκυψαν, δεν μπορούν να θεωρηθούν ικανοποιητικοί, ιδιαίτερα για τις ενώσεις τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλιο (p- και o-), καθώς είναι μικρότερες από ~ 0,91. Ως εκ τούτου, η υιοθέτηση της ισόθερμης Freundlich, που προέκυψε, θα πρέπει να γίνει με επιφύλαξη και έχοντας υπόψη ότι αναμένεται να επιφέρει σημαντικό σφάλμα / απόκλιση από τις πειραματικά προσδιορισθείσες τιμές. Αντιθέτως, οι αντίστοιχες τιμές του συντελεστή προσδιορισμού R<sup>2</sup> για τα δείγματα <sup>#2</sup>D και <sup>#3</sup>D είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικές (μεγαλύτερες 0,98).

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 20, οι υψηλότερες τιμές της σταθεράς 1/n κατεγράφησαν για το δείγμα #3D και ειδικότερα για το τον MTBE και τον TAME. Γενικά, η τιμή της σταθεράς 1/n ήταν μεγαλύτερη της μονάδας, υποδεικνύοντας μη ευνοϊκή προσρόφηση. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα #1D και οι ενώσεις αιθυλοβενζόλιο, p- και οξυλόλιο, για τις οποίες η σταθερά 1/n προσδιορίστηκε να είναι μικρότερη της μονάδας, υποδεικνύοντας ευνοϊκή προσρόφηση.

Η δε προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Langmuir είχε ως αποτέλεσμα τον υπολογισμό αρνητικών τιμών για τις σταθερές K<sub>L</sub> kai Q<sub>o</sub>, γεγονός το οποίο δεν μπορεί να έχει καμία φυσική έννοια και αποδίδεται μονάχα στην αδυναμία του συγκεκριμένου μοντέλου να προσεγγίσει τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Το συγκεκριμένο γεγονός παρατηρήθηκε σχεδόν σε όλα τα ισόθερμα πειράματα, που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, όπως φαίνεται στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου. Πίνακας 20: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων φυσικού διατομίτη (#1D, #2D και #3D) στα μοντέλα Henry, Freundlich και Langmuir.

<u>(Г</u>	Моут	έλο Henry		Μοντ	έλο Freundlich				Μοντέλο Langn	nuir	
Ενωση	К <sub>н</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K <sub>F</sub> (mmol/g)(L/mmol) <sup>1/n</sup>	1/n	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K <sub>L</sub> (L/mmol)	Q₀ (mmol/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)
Δείγμα <sup>#1</sup> D											
Βενζόλιο	4,5±0,2 E-03	0,7057	27,5	1,6±0,1 E-02	2,2±0,1 E 00	0,9911	0,49	-1,6±0,2 E 00	-1,2±0,1 E-03	0,9598	4,30
Τολουόλιο	5,2±0,1 E-03	0,8801	21,8	6,0±0,9 E-03	1,1±0,1 E 00	0,9128	0,49	-4,0±4,2 E-01	-1,5±1,5 E-01	0,0842	4,06
Αιθυλοβενζόλιο	8,2±0,5 E-03	0,1628	9,03	4,9±0,3 E-03	4,8±0,5 E-01	0,9090	1,26	3,9±1,0 E 00	5,4±0,6 E-03	0,8945	8,25
ρ-ξυλόλιο	9,3±0,6 E-03	0,1297	23,8	5,4±0,4 E-03	4,7±0,5 E-01	0,9054	1,15	4,5±1,3 E 00	5,7±0,7 E-03	0,8790	6,81
ο-ξυλόλιο	6,6±0,4 E-03	0,0693	26,9	3,8±0,2 E-03	4,6±0,5 E-01	0,8968	1,29	4,1±1,0 E 00	4,1±0,5 E-03	0,8916	7,21
MTBE	8,9±0,6 E-04	0,2354	22,0	1,4±0,0 E-03	8,5±0,3 E 00	0,9837	1,04	-9,4±1,0 E-01	-1,1±0,1 E-04	0,9675	6,72
Δείγμα <sup>#2</sup> D											
Βενζόλιο	6,4±0,8 E-03	0,3037	17,8	3,9±1,8 E+04	6,1±0,2 E 00	0,9927	0,75	-1,8±0,4 E+01	-4,6±0,5 E-05	0,8953	17,8
Τολουόλιο	1,1±0,2 E-02	0,2945	22,1	1,2±0,6 E+05	5,8±0,2 E 00	0,9908	0,60	-2,5±0,5 E+01	-5,9±0,6 E-05	0,8976	22,1
Αιθυλοβενζόλιο	1,2±0,2 E-02	0,3561	26,3	4,7±2,4 E+03	4,9±0,0 E 00	0,9875	0,78	-2,2±0,4 E+01	-6,3±0,8 E-05	0,9151	26,3
m-, p-ξυλόλιο	1,1±0,1 E-02	0,5450	20,0	3,9±0,9 E 00	3,0±0,1 E 00	0,9937	0,85	-1,2±0,2 E+01	-2,4±0,2 E-04	0,9446	20,1
ο-ξυλόλιο	1,2±0,1 E-02	0,4614	9,67	2,2±1,1 E+02	3,9±0,2 E 00	0,9825	0,57	-2,2±0,5 E+01	-1,1±0,1 E-04	0,8529	9,67
MTBE	2,1±0,3 E-03	0,2927	26,1	7,7±5,4 E+04	6,2±0,3 E 00	0,9819	1,04	-2,3±0,5 E+01	-1,3±0,1 E-05	0,8867	26,1
Δείγμα <sup>#3</sup> D											
Βενζόλιο	2,2±0,3 E-03	0,2647	36,7	7,8±3,9 E+05	7,7±0,2 E 00	0,9965	0,15	-1,6±0,2 E+01	-1,5±0,1 E-05	0,9604	3,32
Τολουόλιο	2,8±0,4 E-03	0,2665	52,8	2,9±1,6 E+06	7,4±0,2 E 00	0,9948	030	-2,2±0,2 E+01	-1,4±0,1 E-05	0,9858	9,40
Αιθυλοβενζόλιο	8,3±1,4 E-03	0,3796	44,9	1,1±0,7 E+04	4,7±0,2 E 00	0,9866	0,50	-3,6±0,5 E+01	-3,7±0,3 E-05	0,9610	7,76
m-, p-ξυλόλιο	4,9±0,5 E-03	0,5429	60,2	4,0±1,2 E 00	3,2±0,1 E 00	0,9941	0,40	-1,4±0,8 E+01	-8,9±0,3 E-05	0,9940	7,42
ο-ξυλόλιο	6,5±0,8 E-03	0,4737	86,0	3,1±0,7 E+02	3,9±0,1 E 00	0,9984	0,96	-3,1±0,3 E+01	-4,2±0,3 E-05	0,9784	12,6
MTBE	5,7±0,6 E-04	0,1351	40,1	4,6±3,1 E+13	1,5±0,0 E+01	0,9976	0,40	-1,5±0,1 E+01	-2,4±0,1 E-06	0,9865	3,01
TAME	1,1±0,1 E-03	0,1733	60,6	1,6±1,6 E+12	1,2±0,1 E+01	0,9839	0,26	-2,2±0,4 E+01	-3,8±0,3 E-06	0,9536	7,86





# 5.2.2. Θερμικά επεξεργασμένος διατομίτης

# 5.2.2.1. Διατομίτης <sup>#1</sup>D

Η προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για κάθε ένα από τα τρία θερμικά επεξεργασμένα δείγματα (<sup>#1</sup>D<sub>550</sub>, <sup>#1</sup>D<sub>750</sub> και <sup>#1</sup>D<sub>950</sub>) και τον φυσικό διατομίτη <sup>#1</sup>D παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 8.

Όπως φαίνεται, ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης παρέμεινε ίσος με 240 ώρες μετά την θερμική επεξεργασία του διατομίτη <sup>#1</sup>D, με εξαίρεση το δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>550</sub>. Στον εν λόγω δείγμα, ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης μειώθηκε για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις έως και κατά 168 ώρες. Η τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού, αυξήθηκε σημαντικά μετά την θερμική επεξεργασία, με τις υψηλότερες τιμές (έως και κατά ~ 2,8 φορές) να έχουν καταγραφεί κατά πλειοψηφία για το δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>550</sub> (Διάγραμμα 9). Το συγκεκριμένο φαινόμενο συμβαδίζει με το γεγονός ότι το δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>550</sub> παρουσίασε την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (BET), την μεγαλύτερη επιφάνεια μικροπόρων, καθώς και την μικρότερη μέση διάμετρο πόρων από όλα τα εξεταζόμενα δείγματα του διατομίτη <sup>#1</sup>D.

Εξαίρεση αποτελούν το βενζόλιο και ο MTBE, που δεν έδειξαν αυξημένη τάση προσρόφησης στο δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>550</sub>, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες εξεταζόμενες ενώσεις, γεγονός το οποίο θα μπορούσε να ερμηνευθεί από τυχόν χημικές μεταβολές, που έλαβαν χώρα στην επιφάνεια του διατομίτη κατά την θερμική του επεξεργασία στη συγκεκριμένη θερμοκρασία και απέτρεψαν την προσρόφηση των συγκεκριμένων πλέον διαλυτών στο νερό ενώσεων.

Η σειρά προτίμησης του προσροφητικού υλικού ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις, σε κάθε περίπτωση, παρέμεινε ίδια με εκείνη του φυσικού διατομίτη <sup>#1</sup>D.

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα τρία εξεταζόμενα κινητικά μοντέλα προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 21. Το κινητικό μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν και πάλι εκείνο της ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας χημική προσρόφηση. Στο Διάγραμμα 8 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Σημαντικά υψηλότερες τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης κατεγράφησαν για το δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>550</sub>. Πιο συγκεκριμένα, ταχύτερο ρυθμό προσρόφησης παρουσιάζει ο MTBE και στη συνέχεια ακολουθούν το βενζόλιο και το τολουόλιο. Αντιθέτως, οι υψηλότερες τιμές της

Διάγραμμα 8: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τα τρία θερμικά επεξεργασμένα δείγματα και τον φυσικό διατομίτη #1D – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης.





- Πειραματικά σεσομένα #1050 - Γιειραματικά σεσομένα #1050 - - Μοντέλο κινητικής #10 - Μοντέλο κινητικής #10950 - Μοντέλο κινητικής #10950



Διάγραμμα 9: Ενδεικτική σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των τεσσάρων διαφορετικών εξεταζόμενων δειγμάτων <sup>#1</sup>D, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (αρχική συγκέντρωση ενώσεων, όγκο διαλύματος, μάζα προσροφητικού υλικού, χρόνο προσρόφησης, θερμοκρασία και ανάδευση).

σταθεράς qe προέκυψαν κατά πλειοψηφία για το δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>750</sub>. Οι εν λόγω τιμές ήταν υψηλότερες και από εκείνες που προσδιορίστηκαν για το φυσικό δείγμα <sup>#1</sup>D.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η θέρμανση του φυσικού διατομίτη <sup>#1</sup>D στους 550 και 750 °C βελτιώνει σημαντικά την προσροφητική του ικανότητα, επιταγχύνοντας παράλληλα την κινητική της προσρόφησης, υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες.

Όσον αφορά στα ισόθερμα πειράματα προσρόφησης, η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις τρεις εξεταζόμενες ισόθερμες έδωσε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 22. Το ισόθερμο μοντέλο, που περιέγραφε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα σε κάθε περίπτωση, ήταν εκείνο του Freundlich. Ενδεικτικά, στο Διάγραμμα 10 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundlich για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Όπως προκύπτει, όσον αφορά στο βενζόλιο και το ο-ξυλόλιο, οι μικρότερες τιμές της σταθεράς 1/n κατεγράφησαν για το δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>750.</sub> Για όλες τις υπόλοιπες εξεταζόμενες ενώσεις οι χαμηλότερες τιμές της σταθεράς 1/n κατεγράφησαν για το δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>550</sub>. Σε κάθε περίπτωση, η τιμή της συγκεκριμένης σταθεράς προσδιορίστηκε να είναι μεγαλύτερη της μονάδας, υποδεικνύοντας μη ευνοϊκή προσρόφηση.

Συγκρίνοντας τα συγκεκριμένα αποτελέσματα, με εκείνα που προέκυψαν για το φυσικό δείγμα <sup>#1</sup>D, προκύπτει ότι η θερμική επεξεργασία του εν λόγω διατομίτη γενικά ευνοεί την προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, για το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο και τα ξυλόλια, σε χαμηλές συγκεντρώσεις των ενώσεων στην υδατική φάση, μεγαλύτερη προσρόφηση παρουσιάζει να

Europ	Ψεύδο-π	<b>ιρώτης τάξης</b> μ	ιοντέλο	Ψεύ	δο-δεύτερης τάξ	ς ης μοντέλο	1	Δια-σωματιδια	Δια-σωματιδιακής διάχυσης μοντέλο			
Ενωση -	k₁ (h⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>2</sub> (g mmol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol g⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>p</sub> (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)		
Δείγμα <sup>#1</sup> D <sub>550</sub>												
Βενζόλιο	9,8±4,5 E-03	0,4773	8,74	1,9±0,2 E+03	1,2±0,0 E-03	0,9911	5,25	5,6±2,2 E-05	0,5183	24,0		
Τολουόλιο	1,8±0,5 E-02	0,6977	10,8	6,9±0,7 E+02	2,5±0,1 E-03	0,9922	5,42	1,2±0,5 E-04	0,5315	30,1		
Αιθυλοβενζόλιο	2,8±0,8 E-02	0,7015	18,1	5,1±0,5 E+02	6,0±0,1 E-03	0,9859	4,43	2,5±1,1 E-04	0,4590	22,8		
ρ-ξυλόλιο	2,1±0,5 E-02	0,7893	12,4	2,4±0,3 E+02	7,9±0,3 E-03	0,9879	6,53	3,4±1,5 E-04	0,4764	30,0		
ο-ξυλόλιο	2,3±0,3 E-02	0,7954	12,3	2,9±0,2 E+02	6,4±0,2 E-03	0,9936	4,77	2,9±1,2 E-04	0,4950	29,2		
MTBE	1,4±0,7 E-02	0,4855	11,7	3,0±0,2 E+03	8,5±0,2 E-04	0,9923	3,85	3,3±1,7 E-05	0,3937	47,9		
Δείγμα <sup>#1</sup> D <sub>750</sub>												
Βενζόλιο	1,3±0,2 E-02	0,8982	4,33	2,1±0,3 E+01	2,9±0,2 E-03	0,9988	4,95	1,9±0,3 E-04	0,9098	38,7		
Τολουόλιο	1,2±0,4 E-02	0,7081	7,76	2,0±0,5 E+01	3,7±0,4 E-03	0,9946	10,6	1,9±0,4 E-04	0,7999	48,5		
Αιθυλοβενζόλιο	1,9±0,4 E-02	0,8192	8,32	6,6±3,3 E+00	7,9±0,2 E-03	0,9897	16,2	3,6±0,7 E-04	0,8236	66,3		
ρ-ξυλόλιο	2,0±0,3 E-02	0,9181	6,74	1,7±0,0 E+01	7,5±0,1 E-03	0,9994	2,87	4,3±0,9 E-04	0,7992	29,7		
ο-ξυλόλιο	1,5±0,5 E-02	0,6906	9,93	3,5±0,2 E+01	4,9±0,1 E-03	0,9988	3,31	2,7±0,7 E-04	0,7385	27,4		
MTBE	1,4±0,4 E-02	0,7765	6,68	5,1±0,8 E+01	2,5±0,2 E-03	0,9947	5,91	1,6±0,3 E-04	0,8336	32,4		
Δείγμα <sup>#1</sup> D <sub>950</sub>												
Βενζόλιο	1,0±0,1 E-02	0,9147	2,71	8,8±1,4 E+01	9,1±0,6 E-04	0,9977	11,1	6,4±0,6 E-05	0,9525	25,6		
Τολουόλιο	1,3±0,3 E-02	0,7890	5,48	7,4±1,0 E+01	1,4±0,1 E-03	0,9974	6,77	8,9±1,5 E-05	0,8778	26,6		
Αιθυλοβενζόλιο	1,5±0,3 E-02	0,8647	6,08	2,3±0,5 E+01	4,0±0,4 E-03	0,9936	8,08	2,2±0,4 E-04	0,8312	38,0		
ρ-ξυλόλιο	1,2±0,5 E-02	0,8598	5,36	6,2±1,2 E+01	3,8±0,2 E-03	0,9816	10,2	2,5±0,5 E-04	0,8536	22,9		
ο-ξυλόλιο	1,1±0,4 E-02	0,6788	9,48	8,0±0,6 E+01	2,5±0,1 E-03	0,9973	4,22	1,4±0,4 E-04	0,7575	30,6		
MTBE	1,8±0,2 E-02	0,9595	2,98	1,0±0,8 E+01	6,1±0,1 E-04	0,9961	19,5	3,9±0,3 E-05	0,9785	35,7		

Πίνακας 21: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων θερμικά επεξεργασμένου διατομίτη #1D στα μοντέλα κινητικής ψευδο–πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και δια-σωματιδιακής διάχυσης.

· <b>F</b>	Моута	έλο Henry		Моут	έλο Freundlich				Μοντέλο Langm	uir	
Ενωση	К <sub>н</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K <sub>F</sub> (mmol/g)(L/mmol) <sup>1/n</sup>	1/n	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K <sub>L</sub> (L/mmol)	Q <sub>o</sub> (mmol/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)
Δείγμα <sup>#1</sup> D <sub>550</sub>											
Βενζόλιο	5,6±0,5 E-03	0,5270	33,1	3,9±0,3 E-02	3,3±0,1 E 00	0,9916	0,65	-1,7±0,2 E 00	-8,5±0,7 E-04	0,9419	6,19
Τολουόλιο	9,8±1,0 E-03	0,5590	50,3	9,9±1,6 E-02	2,9±0,1 E 00	0,9833	0,75	-2,3±0,2 E 00	-1,2±0,1 E-03	0,9710	9,34
Αιθυλοβενζόλιο	1,7±0,2 E-02	0,6059	57,1	7,3±0,9 E-02	2,6±0,1 E 00	0,9801	1,22	-1,7±0,1 E 00	-2,9±0,2 E-03	0,9723	6,89
ρ-ξυλόλιο	1,6±0,1 E-02	0,6442	61,5	6,3±0,6 E-02	2,5±0,1 E 00	0,9889	1,73	-1,6±0,2 E 00	-3,1±0,3 E-03	0,9184	6,72
ο-ξυλόλιο	9,1±0,7 E-03	0,6674	60,4	2,8±0,2 E-02	2,3±0,1 E 00	0,9877	1,25	-1,4±0,1 E 00	-2,3±0,1 E-03	0,9741	11,2
MTBE	1,3±0,1 E-03	0,3478	44,4	9,2±0,2 E-04	5,2±0,2 E 00	0,9858	1,04	-7,6±0,9 E-01	-3,1±0,2 E-04	0,9586	5,32
Δείγμα <sup>#1</sup> D <sub>750</sub>											
Βενζόλιο	7,0±0,6 E-03	0,6000	38,7	5,6±0,5 E-02	2,7±0,1 E 00	0,9930	0,55	-2,2±0,2 E 00	-1,0±0,1 E-03	0,9739	5,52
Τολουόλιο	8,6±1,0 E-03	0,4284	36,9	6,9±1,7 E-01	4,0±0,2 E 00	0,9853	0,61	-3,3±0,3 E 00	-5,5±0,2 E-04	0,9812	4,71
Αιθυλοβενζόλιο	8,5±0,9 E-03	0,4322	53,6	1,5±0,2 E-01	4,0±0,1 E 00	0,9921	0,98	-2,0±0,2 E 00	-9,5±0,5 E-04	0,9778	5,71
ρ-ξυλόλιο	9,5±1,0 E-03	0,5025	44,3	9,3±0,8 E-02	3,4±0,1 E 00	0,9939	0,75	-1,9±0,1 E 00	-1,3±0,0 E-03	0,9872	5,26
ο-ξυλόλιο	6,3±0,4 E-03	0,6919	43,8	2,1±0,2 E-02	2,2±0,1 E 00	0,9793	0,64	-1,5±0,2 E 00	-1,7±0,2 E-03	0,9261	4,37
MTBE	1,6±0,1 E-03	0,3282	25,9	2,2±0,0 E-03	5,6±0,2 E 00	0,9913	0,88	-8,9±0,8 E-01	-3,0±0,1 E-04	0,9776	5,83

Πίνακας 22: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης επιλεγμένων δειγμάτων θερμικά επεξεργασμένου διατομίτη <sup>#1</sup>D στα μοντέλα Henry, Freundlich και Langmuir.









Πειραματικά δεδομένα #1D750 .....Ισόθερμη Freundlich #1D750

έχει ο ανεπεξέργαστος διατομίτης <sup>#1</sup>D, ενώ αντιθέτως με την αύξηση της εν λόγω συγκέντρωσης, τα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα <sup>#1</sup>D<sub>550</sub> και <sup>#1</sup>D<sub>750</sub> υπερέχουν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα. Για τον MTBE και το βενζόλιο, το θερμικά επεξεργασμένο δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>750</sub> παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα, ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις αυτών στην υδατική φάση.

# 5.2.2.2. Διατομίτης <sup>#2</sup>D

Η προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για κάθε ένα από τα τέσσερα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα (<sup>#2</sup>D<sub>250</sub>, <sup>#2</sup>D<sub>350</sub>, <sup>#2</sup>D<sub>450</sub> και <sup>#2</sup>D<sub>550</sub>) και τον φυσικό διατομίτη <sup>#2</sup>D παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 11.

Σε αυτήν την περίπτωση, ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης παρέμεινε ίσος με 24 ώρες ακόμη και μετά την θερμική επεξεργασία του διατομίτη <sup>#2</sup>D στις τέσσερις επιλεγμένες υψηλές θερμοκρασίες. Αντιθέτως, η τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού, αυξήθηκε μετά την θερμική επεξεργασία, με τις υψηλότερες τιμές (έως και κατά ~ 2,4 φορές) να έχουν καταγραφεί για το δείγμα <sup>#2</sup>D<sub>550</sub> (Διάγραμμα 12). Το συγκεκριμένο φαινόμενο συμβαδίζει με το γεγονός ότι το δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>550</sub> παρουσίασε την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (BET), τον μεγαλύτερο ολικό όγκο πόρων, καθώς και την μικρότερη μέση διάμετρο πόρων από όλα τα εξεταζόμενα δείγματα του διατομίτη <sup>#2</sup>D.

Η σειρά προτίμησης του προσροφητικού υλικού ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις, σε κάθε περίπτωση, παρέμεινε ίδια με εκείνη του φυσικού διατομίτη <sup>#2</sup>D.

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα τρία εξεταζόμενα κινητικά μοντέλα προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 23. Το κινητικό μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν και πάλι εκείνο της ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας χημική προσρόφηση. Στο Διάγραμμα 11 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Οι υψηλότερες τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης κατεγράφησαν για το δείγμα <sup>#2</sup>D<sub>550.</sub> Πιο συγκεκριμένα, ταχύτερο ρυθμό προσρόφησης παρουσιάζουν τα ξυλόλια και το αιθυλοβενζόλιο, ενώ το MTBE παρουσιάζει τον βραδύτερο ρυθμό προσρόφησης από όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις, σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα. Όσον αφορά στις τιμές της σταθεράς q<sub>e</sub> για κάθε ένωση, αν και αυτές δεν παρουσίαζαν αξιοσημείωτες διαφορές, είχαν μια ελαφριά αυξητική πορεία, καθώς αυξανόταν η θερμοκρασία επεξεργασίας του φυσικού δείγματος διατομίτη <sup>#2</sup>D.

— Πειραματικά δεδομένα #2D350

····· Πειραματικά δεδομένα #2D550

Πειραματικά δεδομένα #2D250

Πειραματικά δεδομένα #2D450





m-p-ξυλόλιο







**Διάγραμμα 12:** Ενδεικτική σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των πέντε διαφορετικών εξεταζόμενων δειγμάτων <sup>#2</sup>D, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (αρχική συγκέντρωση ενώσεων, όγκο διαλύματος, μάζα προσροφητικού υλικού, χρόνο προσρόφησης, θερμοκρασία και ανάδευση).

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η θέρμανση του φυσικού διατομίτη <sup>#2</sup>D έως και τους 550 °C βελτιώνει σταδιακά την προσροφητική του ικανότητα, επιταγχύνοντας παράλληλα την κινητική της προσρόφησης, υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες.

Όσον αφορά στα ισόθερμα πειράματα προσρόφησης, η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις τρεις εξεταζόμενες ισόθερμες έδωσε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 24. Το ισόθερμο μοντέλο, που περιέγραφε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα σε κάθε περίπτωση, ήταν εκείνο του Freundlich. Ενδεικτικά, στο Διάγραμμα 13 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundlich για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Οι χαμηλότερες τιμές της σταθεράς 1/n κατεγράφησαν για το δείγμα <sup>#2</sup>D<sub>550</sub>, αν και δεν ήταν σε καμία περίπτωση μεγαλύτερες από τη μονάδα, υποδεικνύοντας μη ευνοϊκή προσρόφηση.

Συγκρίνοντας τα συγκεκριμένα αποτελέσματα, με εκείνα που προέκυψαν για το φυσικό δείγμα <sup>#2</sup>D, προκύπτει ότι η θερμική επεξεργασία του εν λόγω διατομίτη γενικά ευνοεί την προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων. Τόσο ο ρυθμός προσρόφησης των ενώσεων, όσο και η γενικότερη τάση προσρόφησης αυτών (προσροφημένη ποσότητα) αυξάνονται αισθητά, χωρίς όμως να παρατηρείται μείωση του απαιτούμενου χρόνου ισορροπίας. Πίνακας 23: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων θερμικά επεξεργασμένου διατομίτη #2D στα μοντέλα κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και δια-σωματιδιακής διάχυσης.

Ewan	Ψεύδο-πρώτης τάξης μοντέλο			Ψεί	ύδο-δεύτερης τά	ξης μοντέλα	)	Δια-σωματιδιακής διάχυσης μοντέλο			
Even	k₁ (h⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>2</sub> (g mmol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	q₀ (mmol g⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>p</sub> (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)	
Δείγμα <sup>#2</sup> D <sub>250</sub>											
Βενζόλιο	1,6±0,1 E-01	0,9937	1,17	4,2±0,2 E+02	4,8±0,1 E-04	0,9993	1,28	7,5±0,8 E-05	0,9517	10,9	
Τολουόλιο	1,5±0,1 E-01	0,9681	2,96	7,5±0,2 E+02	6,2±0,0 E-04	0,9992	0,79	9,6±2,0 E-05	0,8261	19,8	
Αιθυλοβενζόλιο	1,8±0,1 E-01	0,9813	2,50	8,4±0,2 E+02	6,2±0,0 E-04	0,9918	2,48	1,0±0,2 E-04	0,8395	21,3	
m-, p-ξυλόλιο	2,2±0,3 E-01	0,9405	6,02	9,8±0,1 E+02	1,2±0,0 E-03	0,9880	1,48	1,7±0,6 E-04	0,6566	20,5	
ο-ξυλόλιο	2,0±0,1 E-01	0,9821	2,88	8,6±0,4 E+02	6,9±0,1 E-04	0,9978	1,04	1,1±0,2 E-04	0,7767	14,6	
MTBE	1,3±0,0 E-01	0,9969	0,71	3,5±0,2 E+02	4,4±0,1 E-04	0,9993	1,88	6,8±0,6 E-05	0,9570	11,1	
Δείγμα <sup>#2</sup> D <sub>350</sub>											
Βενζόλιο	1,9±0,1 E-01	0,9915	1,70	5,1±0,3 E+02	6,2±0,1 E-04	0,9970	2,23	9,6±1,7 E-05	0,8703	13,9	
Τολουόλιο	1,7±0,1 E-01	0,9833	2,35	7,7±0,4 E+02	6,3±0,1 E-04	0,9973	1,53	1,0±0,2 E-04	0,8410	20,8	
Αιθυλοβενζόλιο	1,8±0,1 E-01	0,9846	2,30	8,2±0,8 E+02	6,3±0,2 E-04	0,9889	2,84	1,0±0,2 E-04	0,8475	21,0	
m-, p-ξυλόλιο	1,8±0,3 E-01	0,9209	6,35	1,0±0,1 E+03	1,4±0,0 E-03	0,9915	1,12	2,0±0,7 E-04	0,6378	18,5	
ο-ξυλόλιο	1,7±0,2 E-01	0,9664	3,42	8,7±0,4 E+02	7,1±0,1 E-04	0,9977	0,98	1,1±0,3 E-04	0,7810	15,6	
MTBE	1,6±0,0 E-01	0,9972	0,73	3,2±0,2 E+02	4,2±0,1 E-04	0,9989	2,66	6,1±0,6 E-05	0,9598	26,8	
Δείγμα <sup>#2</sup> D <sub>450</sub>											
Βενζόλιο	2,2±0,2 E-01	0,9777	1,83	5,6±0,5 E+02	6,7±0,2 E-04	0,9959	2,26	1,2±0,2 E-04	0,8651	39,3	
Τολουόλιο	2,5±0,2 E-01	0,9822	1,87	7,8±0,8 E+02	6,7±0,2 E-04	0,9927	2,08	1,2±0,3 E-04	0,8355	30,0	
Αιθυλοβενζόλιο	3,2±0,1 E-01	0,9942	1,34	8,3±0,6 E+02	6,9±0,1 E-04	0,9962	1,70	1,3±0,3 E-04	0,8098	33,8	
m-, p-ξυλόλιο	2,7±0,6 E-01	0,8780	6,16	1,0±0,0 E+03	1,4±0,0 E-03	0,9989	0,38	2,5±0,9 E-04	0,6696	23,2	
ο-ξυλόλιο	3,3±0,1 E-01	0,9937	9,63	1,0±0,1 E+03	6,9±0,1 E-04	0,9954	1,60	1,2±0,3 E-04	0,7715	21,5	
MTBE	1,5±0,0 E-01	0, 9992	0,25	3,3±0,1 E+02	4,6±0,1 E-04	0,9998	0,94	7,8±0,6 E-05	0,9737	10,0	
Δείγμα <sup>#2</sup> D <sub>550</sub>											
Βενζόλιο	2,1±02 E-01	0,9819	1,63	5,8±0,1 E+02	6,8±0,0 E-04	0,9997	0,62	1,2±0,2 E-04	0,8655	25,0	
Τολουόλιο	2,5±0,2 E-01	0,9752	2,28	8,6±0,3 E+02	7,0±0,0 E-04	0,9991	0,80	1,2±0,3 E-04	0,7945	16,4	
Αιθυλοβενζόλιο	2,3±0,4 E-01	0,8989	4,12	1,0±0,1 E+03	7,1±0,1 E-04	0,9907	2,02	1,2±0,4 E-04	0,7555	45,6	
m-, p-ξυλόλιο	2,5±0,7 E-01	0,8221	7,33	1,4±0,1 E+03	1,5±0,0 E-03	0,9918	0,75	2,5±1,0 E-04	0,6159	35,9	
ο-ξυλόλιο	2,1±0,4 E-01	0,8785	4,37	1,2±0,0 E+03	7,2±0,1 E-04	0,9981	0,85	1,3±0,4 E-04	0,7420	24,6	
MTBE	2,5±0,1 E-01	0,9959	0,88	5,6±0,4 E+03	6,3±0,1 E-04	0,9974	2,19	1,1±0,2 E-04	0,8680	18,5	

Πίνακας 24: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων θερμικά επεξεργασμένου διατομίτη #2D στα μοντέλα Henry, Freundlich και Langmuir.

Evenan	Mov	τέλο Henry		Моута	έλο Freundlich				Μοντέλο Langmu	ıir	
	К <sub>н</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K <sub>F</sub> (mmol/g)(L/mmol)¹/n	1/n	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K∟ (L/mmol)	Q₀ (mmol/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)
Δείγμα <sup>#2</sup> D <sub>250</sub>											
Βενζόλιο	1,2±0,2 E-02	0,2878	39,6	2,8±1,2 E+05	6,2±0,1 E 00	0,9958	0,83	-2,2±0,5 E+01	-6,7±0,8 E-05	0,8952	39,6
Τολουόλιο	2,1±0,4 E-02	0,3177	26,2	7,7±2,5 E+04	5,6±0,1 E 00	0,9974	0,56	-2,3±0,5 E+01	-1,2±0,1 E-04	0,9043	26,2
Αιθυλοβενζόλιο	1,2±0,2 E-02	0,3535	26,9	1,6±0,7 E+03	4,6±0,1 E 00	0,9931	0,49	-2,2±0,5 E+01	-1,0±0,1 E-04	0,8793	26,9
m-, p-ξυλόλιο	1,6±0,2 E-02	0,6425	23,4	1,5±0,4 E 00	2,5±0,1 E 00	0,9916	0,70	-1,2±0,2 E+01	-4,2±0,5 E-04	0,9129	23,4
ο-ξυλόλιο	1,1±0,1 E-02	0,5008	12,1	4,3±2,1 E+01	3,4±0,1 E 00	0,9838	0,71	-2,3±0,6 E+01	-1,2±0,2 E-04	0,8478	12,1
MTBE	6,5±1,2 E-03	0,2959	20,7	1,3±0,8 E+05	6,4±0,2 E 00	0,9914	0,90	-1,9±0,5 E+01	-3,9±0,6 E-05	0,8483	20,7
Δείγμα <sup>#2</sup> D <sub>350</sub>											
Βενζόλιο	9,4±1,2 E-03	0,3283	105	1,8±0,5 E+04	5,6±0,1 E 00	0,9969	0,51	-2,0±0,3 E+01	-6,6±0,5 E-05	0,9352	37,3
Τολουόλιο	4,2±0,7 E-02	0,3204	76,6	9,3±5,1 E+04	5,6±0,2 E 00	0,9883	0,45	-2,0±0,3 E+01	-2,4±0,2 E-04	0,9210	16,2
Αιθυλοβενζόλιο	1,4±0,2 E-02	0,4301	126	5,6±2,3 E+02	4,1±0,1 E 00	0,9901	1,21	-2,4±0,4 E+01	-1,1±0,1 E-04	0,9208	31,4
m-, p-ξυλόλιο	2,2±0,2 E-02	0,6776	76,4	7,1±0,8 E-01	2,3±0,0 E 00	0,9967	0,79	-8,5±0,1 E 00	-9,1±0,7 E-04	0,9442	19,3
ο-ξυλόλιο	1,5±0,1 E-02	0,5667	54,1	1,4±0,2 E+01	3,1±0,0 E 00	0,9978	0,54	-2,0±0,3 E+01	-2,0±0,2 E-04	0,9103	8,58
MTBE	1,1±0,2 E-02	0,2953	61,0	3,0±0,9 E+04	5,9±0,1 E 00	0,9968	0,34	-1,8±0,4 E+01	-7,9±1,0 E-05	0,8556	13,7
Δείγμα <sup>#2</sup> D <sub>450</sub>											
Βενζόλιο	1,7±0,3 E-02	0,3481	75,0	9,5±2,7 E+03	5,3±0,1 E 00	0,9976	0,39	-1,9±0,3 E+01	-1,2±0,1 E-04	0,9292	18,4
Τολουόλιο	2,6±0,4 E-02	0,4502	100	5,5±1,6 E+02	4,0±0,1 E 00	0,9962	0,44	-2,1±0,4 E+01	-2,2±0,2 E-04	0,9114	23,1
Αιθυλοβενζόλιο	1,7±0,2 E-02	0,4606	99,5	2,3±0,7 E+02	3,8±0,1 E 00	0,9957	0,64	-2,4±0,4 E+01	-1,4±0,1 E-04	0,9130	25,0
m-, p-ξυλόλιο	1,7±0,1 E-02	0,8243	83,9	1,6±0,2 E-01	1,8±0,0 E 00	0,9963	0,57	-7,5±1,3 E 00	-1,1±0,1 E-03	0,8979	19,3
ο-ξυλόλιο	1,6±0,2 E-02	0,5875	34,7	8,7±1,3 E 00	2,9±0,0 E 00	0,9981	0,46	-2,1±0,3 E+01	-2,2±0,2 E-04	0,9394	8,60
MTBE	8,9±1,2 E-03	0,3609	61,5	8,9±2,7 E+03	5,2±0,1 E 00	0,9973	0,34	-2,2±0,4 E+01	-6,1±0,6 E-05	0,9201	13,6
Δείγμα <sup>#2</sup> D <sub>550</sub>											
Βενζόλιο	1,6±0,2 E-02	0,3994	108	6,4±2,2 E+02	4,6±0,1 E 00	0,9949	0,99	-1,5±0,2 E+01	-1,7±0,1 E-04	0,9412	32,3
Τολουόλιο	8,6±1,7 E-02	0,3364	88,0	8,6±3,9 E+04	5,5±0,2 E 00	0,9895	0,62	-1,8±0,2 E+01	-5,4±0,4 E-04	0,9560	17,8
Αιθυλοβενζόλιο	2,8±0,3 E-02	0,5440	150	7,4±1,9 E+01	3,2±0,1 E 00	0,9968	1,51	-2,7±0,4 E+01	-2,3±0,2 E-04	0,9277	29,1
m-, p-ξυλόλιο	1,8±0,0 E-02	0,9647	85,4	3,9±0,1 E-02	1,3±0,0 E 00	0,9994	0,53	-4,0±0,4 E 00	-3,4±0,3 E-03	0,9378	15,5
ο-ξυλόλιο	2,5±0,3 E-02	0,6140	13,7	8,6±2,2 E 00	2,7±0,1 E 00	0,9935	0,18	-2,1±0,2 E+01	-3,4±0,2 E-04	0,9690	2,72
MTBE	2,3±0,3 E-02	0,3928	68,0	3,1±1,6 E+03	4,8±0,2 E 00	0,9915	0,72	-1,8±0,3 E+01	-1,9±0,2 E-04	0,9031	8,02

----- Ισόθερμη Freundlich #2D450

---- Ισόθερμη Freundlich #2D550

Πειραματικά δεδομένα #2D450

Πειραματικά δεδομένα #2D550

٠

+

Διάγραμμα 13:Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ένωσης στην υδατική φάση (mmol/L) για κάθε ένα από τα εξεταζόμενα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα και τον φυσικό διατομίτη <sup>#2</sup>D – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή ισόθερμης Freundlich.



### 5.2.2.3. Διατομίτης <sup>#3</sup>D

Η προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για κάθε ένα από τα πέντε θερμικά επεξεργασμένα δείγματα (<sup>#3</sup>D<sub>250</sub>, <sup>#3</sup>D<sub>350</sub>, <sup>#3</sup>D<sub>550</sub>, <sup>#3</sup>D<sub>750</sub> και <sup>#3</sup>D<sub>1.150</sub>) και τον φυσικό διατομίτη <sup>#3</sup>D παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 14.

Για ακόμη μια φορά, ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης παρέμεινε ίσος με 24 ώρες ακόμη και μετά την θερμική επεξεργασία του διατομίτη <sup>#3</sup>D στις πέντε επιλεγμένες θερμοκρασίες. Η τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού αυξήθηκε μόνο μετά από θερμική επεξεργασία στους 550 °C (έως και κατά ~ 2,3 φορές) (Διάγραμμα 15). Το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>1.150</sub>, όπως ήταν αναμενόμενο λόγω της πολύ μικρής ειδικής επιφάνειας, καθώς και ολικού όγκου πόρων, που διέθετε, παρουσίασε σημαντικά μικρότερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τον φυσικό διατομίτη <sup>#3</sup>D. Μειωμένη προσροφητική ικανότητα παρουσίασε και το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>750</sub>. Τα λοιπά εξεταζόμενα δείγματα <sup>#3</sup>D<sub>250</sub> και <sup>#3</sup>D<sub>350</sub> παρουσίασαν ιδιαίτερα μικρές αποκλίσεις στην προσροφητική τους ικανότητα σε σχέση με τον φυσικό διατομίτη τους κανότητα σε σχέση με τον φυσικό διατομίτη τους ικανότητα του διέθετο στον φυσικό διατομίτη τους του δείση με τον φυσικό διατομίτη τους και το δείση με τον φυσικό διατομίτη <sup>#3</sup>D.

Η σειρά προτίμησης του προσροφητικού υλικού ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις, σε κάθε περίπτωση, παρέμεινε ίδια με εκείνη του φυσικού διατομίτη <sup>#3</sup>D.

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα τρία εξεταζόμενα κινητικά μοντέλα προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 25. Το κινητικό μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν και πάλι εκείνο της ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας χημική προσρόφηση. Στο Διάγραμμα 14 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Οι υψηλότερες τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης κατεγράφησαν για το δείγμα <sup>#2</sup>D<sub>550.</sub> Πιο συγκεκριμένα, ταχύτερο ρυθμό προσρόφησης παρουσιάζουν τα ξυλόλια και το αιθυλοβενζόλιο, ενώ το MTBE παρουσιάζει τον βραδύτερο ρυθμό προσρόφησης από όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις, σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα. Όσον αφορά στις τιμές της σταθεράς q<sub>e</sub> για κάθε ένωση, αν και αυτές δεν παρουσίαζαν αξιοσημείωτες διαφορές, είχαν μια ελαφριά αύξηση για το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>550</sub>.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η θέρμανση του φυσικού διατομίτη <sup>#3</sup>D στους 550 °C μεγιστοποιεί την προσροφητική του ικανότητά, επιταγχύνοντας παράλληλα την κινητική της προσρόφησης, υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες.











ο-ξυλόλιο



Διάγραμμα 14 - συνέχεια: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τα πέντε θερμικά επεξεργασμένα δείγματα και τον φυσικό διατομίτη <sup>#3</sup>D – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης.





Διάγραμμα 15: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των πέντε θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων #3D.

Όσον αφορά στα ισόθερμα πειράματα προσρόφησης, η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις τρεις εξεταζόμενες ισόθερμες έδωσε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 26. Το ισόθερμο μοντέλο, που περιέγραφε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, ήταν εκείνο του Freundlich.

Οι τιμές της σταθεράς 1/n για το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>550</sub> ήταν χαμηλότερες από εκείνες του ανεπεξέργαστου δείγματος <sup>#3</sup>D, αλλά μεγαλύτερες της μονάδας, υποδεικνύοντας μη ευνοϊκή προσρόφηση.

Συγκρίνοντας τα συγκεκριμένα αποτελέσματα, με εκείνα που προέκυψαν για το φυσικό δείγμα <sup>#3</sup>D, προκύπτει ότι μόνο η θερμική επεξεργασία του εν λόγω διατομίτη σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (≤ 550 °C) ευνοεί την προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (≥ 750 °C) και ιδιαίτερα στους 1.150 °C, η προσροφητική ικανότητα του διατομίτη <sup>#3</sup>D μειώνεται σημαντικά, γεγονός το οποίο συμβαδίζει με την αρνητική επίδραση αυτών των θερμοκρασιών, τόσο στην ειδική επιφάνεια, όσο και στον ολικό όγκο των πόρων αυτού. Πίνακας 25: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων θερμικά επεξεργασμένου διατομίτη #3D στα μοντέλα κινητικής ψευδο–πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και δια-σωματιδιακής διάχυσης.

· <b>F</b>	Ψεύδο-π	ρώτης τάξης	μοντέλο	Ψεύ	δο-δεύτερης τάξ	ης μοντέλ	0	Δια-σωματιδια	ικής διάχυσης	μοντέλο
Ενωση	k₁ (h⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k₂ (g mmol⁻¹ h⁻¹)	q₀ (mmol g⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>p</sub> (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>250</sub>										
Βενζόλιο	1,5±0,2 E-01	0,9492	3,18	7,7±0,1 E+02	3,6±0,2 E-04	0,9905	7,75	4,7±0,9 E-05	0,8142	25,8
Τολουόλιο	1,6±0,1 E-01	0,9810	2,07	1,6±0,2 E+03	3,2±0,1 E-04	0,9918	4,69	4,9±0,8 E-05	0,8611	14,2
Αιθυλοβενζόλιο	1,3±0,2 E-01	0,9365	3,77	2,1±0,2 E+03	3,3±0,1 E-04	0,9893	3,63	4,6±1,1 E-05	0,7612	17,0
m-, p-ξυλόλιο	1,5±0,3 E-01	0,8725	6,59	2,6±0,2 E+03	8,5±0,1 E-04	0,9885	1,65	1,0±0,4 E-04	0,5457	17,0
ο-ξυλόλιο	2,3±0,1 E-01	0,9897	2,31	2,3±0,2 E+03	3,3±0,1 E-04	0,9940	29,0	4,6±1,2 E-05	0,7290	17,2
MTBE	1,0±0,1 E-01	0,9633	0,56	1,1±0,7 E+02	4,9±1,7 E-04	0,9962	12,9	3,5±0,9 E-05	0,7174	13,1
TAME	1,7±0,1 E-01	0,9831	1,81	2,7±1,0 E+02	3,8±0,6 E-04	0,9932	14,5	4,0±0,6 E-05	0,8724	42,6
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>350</sub>										
Βενζόλιο	1,8±0,2 E-01	0,9444	3,48	5,7±0,1 E+02	4,3±0,4 E-04	0,9862	8,35	5,6±1,1 E-05	0,8224	26,1
Τολουόλιο	2,0±0,2 E-01	0,9535	4,07	1,6±0,2 E+03	3,8±0,1 E-04	0,9915	4,27	5,1±1,3 E-05	0,7035	20,9
Αιθυλοβενζόλιο	2,0±0,2 E-01	0,9311	4,87	2,1±0,2 E+03	3,8±0,1 E-04	0,9931	2,90	4,9±1,4 E-05	0,6706	23,5
m-, p-ξυλόλιο	1,8±0,3 E-01	0,8667	7,42	2,4±0,1 E+03	8,8±0,0 E-04	0,9974	0,76	1,0±0,4 E-04	0,5271	19,0
ο-ξυλόλιο	1,6±0,2 E-01	0,9318	4,02	2,1±0,2 E+03	3,7±0,1 E-04	0,9924	2,66	5,2±1,3 E-05	0,7333	20,1
MTBE	1,5±0,1 E-01	0,9699	2,13	1,0±0,6 E+02	6,2±2,1 E-04	0,9930	19,01	4,5±0,6 E-05	0,9005	59,1
TAME	1,9±0,0 E-01	0,9959	1,13	1,9±0,4 E+02	4,1±0,4 E-04	0,9982	9,65	4,6±0,5 E-05	0,9234	41,5
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>550</sub>			/							
Βενζόλιο	1,9±0,3 E-01	0,8938	3,24	1,6±0,1 E+03	5,2±0,1 E-04	0,9937	2,27	9,6±2,1 E-05	0,7785	21,6
Τολουόλιο	3,1±0,3 E-01	0,9393	3,85	2,7±0,2 E+03	5,6±0,1 E-04	0,9910	1,55	9,5±3,0 E-05	0,6316	19,3
Αιθυλοβενζόλιο	2,5±0,5 E-01	0,8383	5,82	3,2±0,2 E+03	7,7±0,1 E-04	0,9850	1,55	1,2±0,4 E-04	0,5559	25,8
m-, p-ξυλόλιο	4,0±0,6 E-01	0,9010	7,44	3,4±0,2 E+03	1,4±0,0 E-04	0,9854	0,80	2,0±0,9 E-04	0,4518	18,2
ο-ξυλόλιο	2,4±0,5 E-01	0,8036	8,05	3,3±0,2 E+03	7,8±0,1 E-04	0,9837	1,51	1,2±0,5 E-04	0,5503	26,9
MTBE	3,8±0,1 E-01	0,9930	1,32	9,9±1,0 E+02	3,6±0,1 E-04	0,9964	3,97	6,3±1,1 E-05	0,8318	18,3
TAME	3,8±0,2 E-01	0,9890	1,62	1,1±0,1 E+03	3,6±0,1 E-04	0,9978	3,12	6,3±1,1 E-05	0,8353	17,3
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>750</sub>	0700504	0.0000	o / -		40.005.04		7.00		0.0000	00.0
Βενζόλιο	3,7±0,2 E-01	0,9808	2,15	4,9±1,0 E+02	4,0±0,3 E-04	0,9937	7,80	6,1±1,1 E-05	0,8693	22,6
Τολουόλιο	2,5±0,3 E-01	0,9460	2,59	1,4±0,2 E+03	3,5±0,1 E-04	0,9906	4,96	6,0±1,2 E-05	0,7927	17,1
Αιθυλοβενζόλιο	2,9±0,1 E-01	0,9878	1,51	2,0±0,1 E+03	3,3±0,1 E-04	0,9963	2,11	6,0±1,3 E-05	0,7879	15,3
m-, p-ξυλόλιο	3,1±0,3 E-01	0,6570	2,83	2,4±0,2 E+03	5,0±0,1 E-04	0,9898	2,28	8,8±2,4 E-05	0,6904	14,0
ο-ξυλόλιο	3,9±0,2 E-01	0,9878	1,78	2,3±0,2E+03	3,4±0,1 E-04	0,9926	2,47	6,1±1,4 E-05	0,7636	15,0
MTBE	2,3±0,1 E-01	0,9884	1,13	9,3±5,8 E+01	6,6±2,2 E-04	0,9938	15,5	4,8±0,6 E-05	0,9249	48,2
TAME	3,5±0,7 E-01	0,8654	2,88	2,2±1,0 E+02	4,6±1,1 E-04	0,9904	16,5	5,1±0,9 E-05	0,8505	32,8

Πίνακας 25 – συνέχεια: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων θερμικά επεξεργασμένου διατομίτη <sup>#3</sup>D στα μοντέλα κινητικής ψευδο–πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και δια-σωματιδιακής διάχυσης.

Ένωση	Ψεύδο-πρώτης τάξης μοντέλο			Ψεύδο-δεύτερης τάξης μοντέλο				Δια-σωματιδιακής διάχυσης μοντέλο			
	k₁ (h⁻¹)	R <sup>2</sup>	∆q (%)	k₂ (g mmol⁻¹ h⁻¹)	q₌ (mmol g⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>p</sub> (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)	
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>1.150</sub>											
Βενζόλιο	2,1±0,3 E-01	0,9209	4,73	4,5±0,2 E+02	3,2±0,5 E-04	0,9880	17,0	3,7±0,8 E-05	0,8017	46,0	
Τολουόλιο	1,5±0,1 E-01	0,9887	1,53	1,3±0,1 E+03	2,4±0,1 E-04	0,9980	2,16	3,6±0,6 E-05	0,8706	21,1	
Αιθυλοβενζόλιο	1,4±0,2 E-01	0,8762	4,24	1,8±0,1 E+03	2,5±0,0 E-04	0,9992	1,94	3,6±0,7 E-05	0,8058	18,2	
m-, p-ξυλόλιο	1,6±0,2 E-01	0,9156	5,05	2,5±0,3 E+03	4,7±0,1 E-04	0,9812	3,07	6,1±1,9 E-05	0,6264	15,6	
ο-ξυλόλιο	1,4±0,2 E-01	0,9166	3,94	2,3±0,1 E+03	2,7±0,0 E-04	0,9982	1,63	3,7±0,9 E-05	0,7529	17,8	
MTBE	1,4±0,0 E-01	0,9931	1,03	9,1±5,6 E+01	4,6±1,5 E-04	0,9969	15,7	3,0±0,3 E-05	0,9380	81,9	
TAME	2,2±0,1 E-01	0,9939	1,60	2,2±0,7 E+02	3,4±0,6 E-04	0,9967	13,3	3,4±0,5 E-05	0,8997	34,3	

Πίνακας 26: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων των ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης του δείγματος #3D550 στα μοντέλα Henry, Freundlich και Langmuir.

Ένωση -	Μοντέλο Henry			Моута	Μοντέλο Langmuir						
	К <sub>н</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K <sub>F</sub> (mmol/g)(L/mmol) <sup>1/n</sup>	1/n	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K∟ (L/mmol)	Q₀ (mmol/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>550</sub>											
Βενζόλιο	1,9±0,2 E-02	0,2977	98,7	1,8±1,1 E+03	5,3±0,2 E 00	0,9842	0,82	-1,2±0,2 E+01	-1,9±0,2 E-04	0,9438	18,2
Τολουόλιο	1,1±0,2 E-02	0,4004	170	8,0±2,8 E+02	4,4±0,1 E 00	0,9958	2,03	-2,1±0,4 E+01	-8,9±0,9 E-05	0,9376	28,2
Αιθυλοβενζόλιο	2,3±0,4 E-02	0,4906	156	5,8±2,5 E+02	3,6±0,1 E 00	0,9927	1,24	-4,0±0,9 E+01	-1,1±0,1 E-04	0,8818	32,4
m-, p-ξυλόλιο	1,3±0,1 E-02	0,7598	101	3,3±0,6 E-03	2,1±0,6 E 00	0,9945	0,65	-1,2±0,2 E 00	-4,4±0,5 E-04	0,9271	17,7
ο-ξυλόλιο	1,4±0,2 E-02	05652	132	4,5±1,3 E+01	3,1±0,7 E 00	0,9960	0,92	-3,2±0,5 E+01	-1,1±0,1 E-04	0,9351	26,4
MTBE	6,4±0,2 E-03	0,2756	44,1	1,7±0,7 E+03	6,6±0,2 E 00	0,9934	0,57	-8,0±1,4 E+01	-9,2±0,9 E-05	0,9417	8,04
TAME	1,5±0,3 E-02	0,3030	81,9	1,1±0,6 E+04	5,7±0,2 E 00	0,9908	0,55	-1,5±0,3 E+01	-1,2±0,1 E-04	0,9309	15,5

### 5.2.3. Χημικά επεξεργασμένος διατομίτης

Η προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για κάθε ένα από τα οχτώ χημικά επεξεργασμένα δείγματα και τον φυσικό διατομίτη <sup>#3</sup>D παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 16 και 17.

Η χημική επεξεργασία του αρχικού δείγματος διατομίτη <sup>#3</sup>D, σε ορισμένες περιπτώσεις, επέφερε σημαντική μείωση του χρόνου ισορροπίας της προσρόφησης έως και κατά 75%. Πιο συγκεκριμένα όλα τα δείγματα, που επεξεργάστηκαν με υδροχλωρικό οξύ, παρουσίασαν χρόνο ισορροπίας ίσο με 6 ώρες, ενώ όσα δείγματα επεξεργάστηκαν με θειικό οξύ, είτε είχαν τον ίδιο χρόνο ισορροπίας με το ανεπεξέργαστο δείγμα διατομίτη <sup>#3</sup>D (24 ώρες), είτε τον υποδιπλάσιο αυτού (12 ώρες).

Η τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού, αυξήθηκε μετά την χημική επεξεργασία, με τις υψηλότερες τιμές (έως και κατά ~ 2,3 φορές) να έχουν καταγραφεί για το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> (Διάγραμμα 18). Το συγκεκριμένο φαινόμενο δεν μπορεί να αποδοθεί σε υπεροχή του δείγματος <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> ως προς την ειδική επιφάνεια (BET) ή τον ολικό όγκο των πόρων του, έναντι του αρχικού ανεπεξέργαστου δείγματος <sup>#3</sup>D ή των υπολοίπων χημικά επεξεργασμένων δειγμάτων, αλλά περισσότερο σε ενδεχόμενες μεταβολές της σύστασης του διατομίτη (π.χ. απομάκρυνση διαφόρων συστατικών, όπως ασβέστιο, σίδηρο, μαγνήσιο, κα. και οξειδίων αυτών) και κατ' επέκταση ορισμένων καθοριστικών ιδιοτήτων του (π.χ. pH και ισοηλεκτρικού σημείου), λόγω της χρήσης του ισχυρού υδροχλωρίου.

Η σειρά προτίμησης του προσροφητικού υλικού ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις, σε κάθε περίπτωση, παρέμεινε ίδια με εκείνη του φυσικού διατομίτη <sup>#3</sup>D.

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα τρία εξεταζόμενα κινητικά μοντέλα προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 27 και 28. Το κινητικό μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν και πάλι εκείνο της ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας χημική προσρόφηση. Στο Διάγραμμα 16 και 17 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Οι υψηλότερες τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης κατεγράφησαν για το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>. Πιο συγκεκριμένα, ταχύτερο ρυθμό προσρόφησης παρουσιάζουν τα ξυλόλια και το αιθυλοβενζόλιο, ενώ το MTBE παρουσιάζει τον βραδύτερο ρυθμό προσρόφησης από όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις, σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα. Όσον αφορά στις τιμές της σταθεράς q<sub>e</sub> για κάθε ένωση, αν και αυτές δεν παρουσίαζαν αξιοσημείωτες διαφορές, είχαν μια ελαφριά αυξημένη τιμή για το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>.

Πειραματικά δεδομένα #3DHCI+NaOH+550

Πειραματικά δεδομένα #3DHCl

- Πειραματικά δεδομένα #3DHCI+NaOH

— · — · – Μοντέλο κινητικής #3D

------ Πειραματικά δεδομένα #3DHCI+550 ..... Πειραματικά δεδομένα #3DHCI+NaOH+550







Διάγραμμα 16 - συνέχεια: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τα χημικά επεξεργασμένα με υδροχλώριο δείγματα και τον φυσικό διατομίτη <sup>#3</sup>D – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης.









Διάγραμμα 17 - συνέχεια: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τα χημικά επεξεργασμένα με θειικό οξύ δείγματα και τον φυσικό διατομίτη <sup>#3</sup>D – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης.





Διάγραμμα 18: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των οχτώ χημικά επεξεργασμένων δειγμάτων και του αρχικού ανεπεξέργαστου δείγματος <sup>#3</sup>D.

Πιο συγκεκριμένα, η περαιτέρω επεξεργασία του δείγματος <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> είτε θερμικά (στους 550 °C), είτε με καυστικό νάτριο (με ή χωρίς επιπλέον θέρμανση στους 550 °C) δεν ευνοεί ούτε την προσροφητική ικανότητα αυτού, ούτε την κινητική της προσρόφησης των εξεταζόμενων ενώσεων.

Αντιθέτως, η χημική επεξεργασία του φυσικού δείγματος <sup>#3</sup>D με θειικό οξύ και εν συνεχεία με καυστικό νάτριο (με ή χωρίς επιπλέον θέρμανση στους 550 °C) αυξάνει σημαντικά την προσροφητική του ικανότητα, καθώς και τον ρυθμό προσρόφησης των εξεταζόμενων ενώσεων, μειώνοντας παράλληλα τον απαιτούμενο χρόνο ισορροπίας της προσρόφησης (από 24 σε 12 ώρες).

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η χημική επεξεργασία του φυσικού διατομίτη <sup>#3</sup>D με οξέα και/ή βάσεις, με θέρμανση του προκύπτοντος δείγματος ή χωρίς, βελτιώνει την προσροφητική του ικανότητα, επιταγχύνοντας παράλληλα σε ορισμένες περιπτώσεις την κινητική της προσρόφησης, υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες.

Όσον αφορά στα ισόθερμα πειράματα προσρόφησης, η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις τρεις εξεταζόμενες ισόθερμες έδωσε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 29. Το ισόθερμο μοντέλο, που περιέγραφε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα και στις δύο περιπτώσεις, ήταν εκείνο του Freundlich. Ενδεικτικά, στο Διάγραμμα 19 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundlich για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.
Πίνακας 27: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των χημικά επεξεργασμένων με HCl δειγμάτων <sup>#3</sup>D στα μοντέλα κινητικής ψευδο–πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και δια-σωματιδιακής διάχυσης.

· <b>T</b>	Ψεύδο-τ	τρώτης τάξης μ	ιοντέλο	Ψεύ	δο-δεύτερης τά	ξης μοντέλα	)	Δια-σωματιδιακής διάχυσης μοντέλο			
Ενωση	k₁ (h⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k₂ (g mmol⁻¹ h⁻¹)	q₀ (mmol g⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>₽</sub> (mmol g⁻¹ h⁻¹/²)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>ΗCI</sub>											
Βενζόλιο	1,7±0,1 E-01	0,9619	5,44	1,8±0,1 E+03	6,1±0,0 E-04	0,9961	0,92	6,4±2,2 E-05	0,5817	10,1	
Τολουόλιο	1,9±0,2 E-01	0,9341	7,65	2,8±0,1 E+03	6,3±0,0 E-04	0,9923	11,2	6,1±2,6 E-05	0,4906	18,7	
Αιθυλοβενζόλιο	2,6±0,3 E-01	0,9408	8,63	3,3±0,1 E+03	8,3±0,0 E-04	0,9962	0,32	7,7±3,6 E-05	0,4342	21,0	
m-, p-ξυλόλιο	1,8±0,3 E-01	0,8550	13,6	3,6±0,2 E+03	1,8±0,0 E-03	0,9879	0,29	1,6±0,8 E-04	0,3857	21,4	
ο-ξυλόλιο	2,1±0,3 E-01	0,9097	10,3	3,4±0,2 E+03	8,4±0,0 E-04	0,9833	0,75	7,9±3,7 E-05	0,4316	21,6	
MTBE	1,9±0,2 E-01	0,9397	5,41	1,4±0,1 E+03	3,9±0,1 E-04	0,9898	2,74	4,3±1,2 E-05	0,6750	26,8	
TAME	2,3±0,1 E-01	0,9836	3,57	1,5±0,1 E+03	4,3±0,1 E-04	0,9864	2,86	4,7±1,4 E-05	0,6534	26,9	
Δείγμα #3D <sub>HCI+550</sub>											
Βενζόλιο	4,3±0,4 E-01	0,9533	3,65	1,5±0,1 E+03	5,9±0,1 E-04	0,9868	3,79	6,0±1,8 E-05	0,5791	17,7	
Τολουόλιο	4,2±0,3 E-01	0,9698	3,41	2,7±0,1 E+03	5,9±0,0 E-04	0,9924	1,63	5,4±2,0 E-05	0,4802	16,6	
Αιθυλοβενζόλιο	1,1±0,2 E-01	0,7487	9,62	3,1±0,1 E+03	7,9±0,3 E-04	0,9950	0,86	6,7±2,9 E-05	0,4049	13,9	
m-, p-ξυλόλιο	2,6±0,4 E-01	0,8621	10,2	3,4±0,2 E+03	1,4±0,0 E-03	0,9849	0,79	1,1±0,5 E-04	0,3371	14,9	
ο-ξυλόλιο	1,3±0,3 E-01	0,7665	9,92	3,1±0,1 E+03	8,1±0,0 E-04	0,9952	0,79	6,9±2,9 E-05	0,4135	13,3	
MŤBE	1,3±0,2 E-01	0,9014	5,40	1,2±0,1 E+03	3,7±0,1 E-04	0,9879	5,45	4,1±0,9 E-05	0,7099	21,5	
TAME	3,2±0,4 E-01	0,9372	3,28	1,3±0,2 E+03	3,9±0,2 E-04	0,9829	6,36	4,1±1,1 E-05	0,6349	26,3	
Δείγμα #3DHCI+NaO	н										
Βενζόλιο	2,5±0,3 E-01	0,9324	5,64	1,1±0,1 E+03	5,2±0,2 E-04	0,9876	5,68	5,7±1,6 E-05	0,6553	22,7	
Τολουόλιο	1,5±0,5 E-01	0,6237	9,36	2,0±0,1 E+03	5,1±0,1 E-04	0,9873	3,31	5,0±1,6 E-05	0,5502	19,8	
Αιθυλοβενζόλιο	2,1±0,4 E-01	0,8447	8,43	2,3±0,1 E+03	7,0±0,1 E-04	0,9909	1,93	6,7±2,5 E-05	0,5091	20,7	
m-, p-ξυλόλιο	2,2±0,6 E-01	0,7089	12,6	3,3±0,1 E+03	1,1±0,0 E-03	0,9921	0,79	8,9±4,2 E-04	0,3881	24,8	
ο-ξυλόλιο	1,8±0,3 E-01	0,8545	7,42	2,5±0,1 E+03	7,1±0,0 E-04	0,9963	1,02	6,8±2,6 E-05	0,5005	15,0	
MTBE	1,7±0,3 E-01	0,8656	4,99	9,2±1,2 E+02	2,7±0,1 E-04	0,9949	7,14	3,2±0,6 E-05	0,7849	26,9	
TAME	2,1±0,2 E-01	0,9710	3,01	1,1±0,1 E+03	2,8±0,1 E-04	0,9913	8,00	3,2±0,7 E-05	0,7436	25,8	
Δείγμα #3DHCI+NaO	H+550										
Βενζόλιο	1,8±0,5 E-01	0,6491	14,3	7,1±1,3 E+02	5,0±0,3 E-04	0,9833	10,4	5,5±1,4 E-05	0,6770	24,8	
Τολουόλιο	1,8±0,2 E-01	0,9081	8,11	2,3±0,2 E+03	4,8±0,1 E-04	0,9877	3,21	4,8±1,6 E-05	0,5523	18,6	
Αιθυλοβενζόλιο	2,0±0,2 E-01	0,9475	6,85	2,4±0,1 E+03	6,3±0,0 E-04	0,9941	1,59	6,1±2,2 E-05	0,5174	17,1	
m-, p-ξυλόλιο	1,9±0,3 E-01	0,8477	12,1	2,7±0,2 E+03	9,9±0,1 E-04	0,9823	1,65	8,6±3,8 E-04	0,4213	19,7	
ο-ξυλόλιο	2,1±0,4 E-01	0,7979	12,9	2,5±0,2 E+03	6,4±0,1 E-04	0,9851	2,46	6,0±2,3 E-05	0,4874	19,0	
MTBE	1,7±0,2 E-01	0,9311	5,17	9,2±1,4 E+02	2,4±0,1 E-04	0,9934	8,62	2,8±0,6 E-05	0,0131	55,3	
TAME	1,6±0,1 E-01	0,9454	4,56	9,7±1,6 E+02	2,6±0,2 E-04	0,9911	9,33	2,9±0,6 E-05	0,7555	29,1	

Πίνακας 28: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των χημικά επεξεργασμένων με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> δειγμάτων <sup>#3</sup>D στα μοντέλα κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και δια-σωματιδιακής διάχυσης.

	Ψεύδο-π	ρώτης τάξης	μοντέλο	Ψεύ	δο-δεύτερης τά	ξης μοντέλα	)	Δια-σωματιδιακής διάχυσης μοντέλο			
Ενωση	k₁ (h⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>2</sub> (g mmol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>p</sub> (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)	
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>H2SO4</sub>											
Βενζόλιο	2,2±0,1 E-01	0,9895	2,48	4,4±0,3 E+02	6,4±0,1 E-04	0,9972	2,96	7,3±1,4 E-05	0,8275	26,6	
Τολουόλιο	2,4±0,1 E-01	0,9869	3,90	4,8±0,2 E+02	6,0±0,1 E-04	0,9979	2,17	7,3±1,4 E-05	0,8303	21,1	
Αιθυλοβενζόλιο	2,0±0,1 E-01	0,9914	2,03	6,7±0,4 E+02	7,7±0,1 E-04	0,9952	1,75	9,1±2,2 E-05	0,7455	20,0	
m-, p-ξυλόλιο	2,1±0,2 E-01	0,9632	6,90	1,2±0,0 E+03	1,4±0,0 E-03	0,9978	0,47	1,4±0,6 E-04	0,5117	21,1	
ο-ξυλόλιο	1,8±0,1 E-01	0,9667	11,4	1,1±0,1 E+03	8,3±0,1 E-04	0,9922	1,53	9,1±2,8 E-05	0,6336	19,5	
MTBE	1,6±0,1 E-01	0,9866	2,21	3,5±0,5 E+02	4,1±0,2 E-04	0,9948	4,78	4,8±0,7 E-05	0,8996	17,4	
TAME	1,8±0,2 E-01	0,9441	4,55	3,7±0,3 E+02	4,2±0,1 E-04	0,9978	3,69	5,2±0,7 E-05	0,8988	16,1	
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>H2SO4+</sub>	550										
Βενζόλιο	1,6±0,2 E-01	0,9221	5,80	4,0±0,5 E+02	2,8±0,3 E-04	0,9898	6,39	7,0±1,4 E-05	0,8074	17,8	
Τολουόλιο	2,1±0,1 E-01	0,9784	3,35	4,7±0,5 E+02	6,1±0,2 E-04	0,9905	4,65	7,1±1,5 E-05	0,7807	23,2	
Αιθυλοβενζόλιο	2,3±0,1 E-01	0,9880	3,07	7,5±0,4 E+02	7,5±0,1 E-04	0,9944	2,12	8,5±2,3 E-05	0,6913	24,4	
m-, p-ξυλόλιο	1,8±0,2 E-01	0,9273	7,37	1,1±0,0 E+03	1,2±0,0 E-03	0,9962	0,77	1,2±0,4 E-04	0,5497	22,3	
ο-ξυλόλιο	1,2±0,2 E-01	0,9138	5,45	8,5±0,2 E+02	7,9±0,0 E-04	0,9985	0,90	8,9±2,4 E-05	0,6911	14,5	
MTBE	1,4±0,0 E-01	0,9974	0,90	3,7±0,2 E+02	3,6±0,1 E-04	0,9989	3,20	4,5±0,6 E-05	0,9168	18,5	
TAME	1,8±0,0 E-01	0,9967	1,34	3,8±0,3 E+02	4,1±0,1 E-04	0,9976	3,86	4,7±0,7 E-05	0,8840	17,4	
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>H2SO4+</sub>	NaOH										
Βενζόλιο	1,5±0,3 E-01	0,8350	8,11	1,2±0,1 E+03	5,5±0,1 E-04	0,9950	2,88	6,0±1,6 E-05	0,6568	18,5	
Τολουόλιο	1,6±0,2 E-01	0,8898	7,22	1,1±0,1 E+03	5,8±0,1 E-04	0,9941	24,8	6,3±1,7 E-05	0,6634	19,4	
Αιθυλοβενζόλιο	1,8±0,3 E-01	0,9386	72,1	1,6±0,1 E+03	7,7±0,1 E-04	0,9931	18,6	7,6±2,7 E-05	0,5414	16,7	
m-, p-ξυλόλιο	1,8±0,3 E-01	0,8270	11,5	2,5±0,1 E+03	1,2±0,0 E-03	0,9939	17,1	1,1±0,5 E-04	0,4228	16,3	
ο-ξυλόλιο	1,6±0,2 E-01	0,8940	7,98	2,4±0,2 E+03	8,0±0,1 E-04	0,9844	19,7	7,7 <b>±</b> 2,8 E-05	0,5202	15,8	
MTBE	2,0±0,1 E-01	0,9733	3,78	6,1±0,9 E+02	3,9±0,2 E-04	0,9932	7,62	4,4±0,9 E-05	0,7870	37,7	
TAME	1,5±0,2 E-01	0,9255	5,13	9,3±0,8 E+02	3,7±0,1 E-04	0,9964	4,49	4,4±0,9 E-05	0,7726	37,1	
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>H2SO4+</sub>	NaOH+550										
Βενζόλιο	1,7±0,3 E-01	0,8697	7,67	8,3±0,8 E+02	5,5±0,2 E-04	0,9931	4,77	6,5±1,5 E-05	0,7334	28,8	
Τολουόλιο	1,4±0,2 E-01	0,8565	7,02	9,9±0,6 E+02	5,5±0,1 E-04	0,9965	2,95	6,4±1,5 E-05	0,7254	19,3	
Αιθυλοβενζόλιο	1,5±0,3 E-01	0,8183	9,24	2,0±0,1 E+03	7,4±0,1 E-04	0,9920	1,74	7,4±2,5 E-05	0,5597	21,8	
m-, p-ξυλόλιο	1,8±0,2 E-01	0,9101	8,94	2,4±0,1 E+03	1,2±0,0 E-03	0,9924	0,97	1,1±0,5 E-04	0,4416	14,8	
ο-ξυλόλιο	1,6±0,2 E-01	0,8735	8,46	2,2±0,1 E+03	7,2±0,1 E-04	0,9937	1,47	7,1±2,5 E-05	0,5301	22,0	
MTBE	1,4±0,2 E-01	0,9054	5,33	6,6±0,7 E+02	3,6±0,1 E-04	0,9964	6,30	4,3±0,8 E-05	0,8035	26,4	
TAME	1,5±0,2 E-01	0,9063	5,74	8,2±0,9 E+02	3,7±0,1 E-04	0,9952	5,78	4,3±0,9 E-05	0,7670	25,1	

Πίνακας 29: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> και <sup>#3</sup>D<sub>H2SO4</sub> στα μοντέλα Henry, Freundlich και Langmuir.

(T.u.) ===	Μοντέλο Henry			Моут	έλο Freundlich				Μοντέλο Langmι	uir	
Ενωση -	К <sub>н</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K <sub>F</sub> (mmol/g)(L/mmol) <sup>1/n</sup>	1/n	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K∟ (L/mmol)	Q₀ (mmol/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>ΗCI</sub>											
Βενζόλιο	1,8±0,2 E-02	0,4966	129	2,3±0,6 E+01	3,3±0,1 E 00	0,9918	0,59	-1,6±0,2 E+01	-2,4±0,2 E-04	0,9130	32,8
Τολουόλιο	3,1±0,4 E-02	0,5548	101	2,2±0,5 E+01	3,0±0,1 E 00	0,9918	0,93	-2,0±0,2 E+01	-3,3±0,2 E-04	0,9562	124
Αιθυλοβενζόλιο	9,4±1,1 E-02	0,6388	99,4	2,5±0,6 E+01	2,5±0,1 E 00	0,9927	0,46	-2,8±0,4 E+01	-6,7±0,6 E-04	0,8932	26,9
m-, p-ξυλόλιο	4,0±0,4 E-02	0,6667	122	1,6±0,3 E 00	2,4±0,1 E 00	0,9925	1,08	-9,8±1,3 E 00	-1,1±0,1 E-03	0,9025	18,4
ο-ξυλόλιο	6,5±0,8 E-02	0,5958	184	1,6±0,4 E+01	2,7±0,1 E 00	0,9902	20,0	-1,8±0,2 E+01	-7,0±0,5 E-04	0,9246	251
MTBE	4,7±0,8 E-03	0,3463	110	1,2±0,3 E+02	4,8±0,1 E 00	0,9961	1,19	-1,2±0,2 E+01	-5,8±0,6 E-05	0,8659	18,8
TAME	1,1±0,1 E-02	0,3884	165	6,2±1,2 E+02	4,6±0,1 E 00	0,9972	1,53	-1,8±0,3 E+01	-9,7±0,9 E-05	0,8891	30,8
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>H2SO4</sub>											
Βενζόλιο	1,2±0,1 E-02	0,5116	27,2	3,6±1,1 E+01	3,6±0,1 E 00	0,9879	0,39	-1,6±0,3 E+01	-1,6±0,2 E-04	0,8710	5,73
Τολουόλιο	2,1±0,2 E-02	0,5277	68,6	3,0±0,7 E+01	3,2±0,1 E 00	0,9926	0,91	-2,1±0,2 E+01	-2,2±0,2 E-04	0,9227	18,1
Αιθυλοβενζόλιο	6,4±0,9 E-02	0,5434	73,5	1,3±0,2 E+02	3,1±0,0 E 00	0,9970	0,58	-2,9±0,5 E+01	-3,8±0,4 E-04	0,8629	24,4
m-, p-ξυλόλιο	2,7±0,2 E-02	0,6826	88,7	1,1±0,1 E 00	2,4±0,0 E 00	0,9973	0,87	-9,3±1,0 E 00	-8,7±0,6 E-04	0,9348	114
ο-ξυλόλιο	3,7±0,4 E-02	0,6647	162	6,0±1,2 E 00	2,5±0,1 E 00	0,9921	0,78	-2,0±0,3 E+01	-4,9±0,5 E-04	0,8416	45,6
MTBE	2,4±0,2 E-03	0,3728	68,4	2,6±0,8 E+01	4,5±0,1 E 00	0,9923	0,55	-1,1±0,1 E+01	-4,4±0,3 E-05	0,9526	14,1
TAME	7,3±0,8 E-03	0,3783	96,9	5,1±1,4 E+02	4,6±0,1 E 00	0,9944	0,98	-1,8±0,2 E+01	-7,0±0,6 E-05	0,9024	26,3



Διάγραμμα 19: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ένωσης στην υδατική φάση (mmol/L) για επιλεγμένα επεξεργασμένα δείγματα και τον φυσικό διατομίτη <sup>#3</sup>D – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή ισόθερμης Freundlich. Διάγραμμα 19 – συνέχεια: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ένωσης στην υδατική φάση (mmol/L) για επιλεγμένα επεξεργασμένα δείγματα και τον φυσικό διατομίτη <sup>#3</sup>D – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή ισόθερμης Freundlich.



Οι χαμηλότερες τιμές της σταθεράς 1/n κατεγράφησαν για το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>, αν και δεν ήταν σε καμία περίπτωση μεγαλύτερες από τη μονάδα, υποδεικνύοντας μη ευνοϊκή προσρόφηση.

Συγκρίνοντας τα συγκεκριμένα αποτελέσματα, με εκείνα που προέκυψαν για το φυσικό δείγμα <sup>#3</sup>D, προκύπτει ότι η χημική επεξεργασία του εν λόγω διατομίτη γενικά ευνοεί την προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων.

## 5.2.4. Επιδράσεις μήτρας (Matrix Effects)

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του φυσικού νερού λίμνης και θαλάσσης, που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων διερεύνησης επιδράσεων μήτρας στην προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 30. Οι τιμές των προσδιορισθέντων παραμέτρων είναι τυπικές για γλυκά και θαλάσσια ύδατα, με τις εντονότερες διαφορές αυτών να εντοπίζονται, όπως είναι αναμενόμενο, στη συγκέντρωση χλωριώντων και θειικών ιόντων και κατ' επέκταση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Πίνακας	30:	Βασικά	φυσικοχημικά	χαρακτηριστικά	φυσικού	νερού	λίμνης	και	θαλάσσης,	που
		χρησιμο	ποιήθηκαν.							

Παράμετρος	Νερό λίμνης	Νερό θαλάσσης
рН	7,76	8,06
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (μS/cm)	442	57.400
Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (mV)	240	168
Φώσφορος Ρ (mg/l)	0,09	0,00
Χλωριόντα Cl <sup>-</sup> (mg/l)	14	35.000
Αμμωνιακά Ιόντα NH₄⁺ (mg/l)	0,7	2,1
Νιτρώδη Ιόντα NO <sub>2</sub> - (mg/l)	0,0	0,0
Νιτρικά Ιόντα NO <sub>3</sub> - (mg/l)	0,4	0,0
Θειικά Ιόντα SO <sub>4</sub> -2 (mg/l)	215	3.200

Η προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για κάθε μια από τις δυο μήτρες και το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 20.

Η χρήση φυσικού νερού δεν επέφερε μεταβολή του απαιτούμενου χρόνου ισορροπίας της προσρόφησης, ο οποίος ήταν και πάλι 6 ώρες. Αντιθέτως, η τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού, μειώθηκε σημαντικά σε σχέση με τα αποτελέσματα, που προσδιορίστηκαν, για το υπερκάθαρο νερό (Διάγραμμα 21). Το συγκεκριμένο φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί στην εμφάνιση ανταγωνιστικών φαινομένων μεταξύ των προς

t (hours)

\* Πειραματικά δεδομένα #3DHCI

- Μοντέλο κινητικής #3DHCl

Πειραματικά δεδομένα #3DHCl (νερό θαλάσσης)

..... Μοντέλο κινητικής #3DHCl (νερό θαλάσσης)

Πειραματικά δεδομένα #3D

----- Μοντέλο κινητικής #3D

× Πειραματικά δεδομένα #3DHCI (νερό λίμνης)

— Μοντέλο κινητικής #3DHCI (νερόλίμνης)





Διάγραμμα 20 - συνέχεια: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τα χημικά επεξεργασμένα με θειικό οξύ δείγματα και τον φυσικό διατομίτη <sup>#3</sup>D – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης.





Διάγραμμα 21: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων <sup>#3</sup>D (υπερκάθαρο νερό) και <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> (νερό υπερκάθαρο, λίμνης και θαλάσσης), υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (αρχική συγκέντρωση ενώσεων, όγκο διαλύματος, μάζα προσροφητικού υλικού, χρόνο προσρόφησης, θερμοκρασία και ανάδευση).

προσρόφηση ενώσεων και των λοιπών φυσικών συστατικών των δύο υδάτων (π.χ. φυσικής οργανικής ύλης και/ ή ανόργανων ιόντων), φαινόμενο το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες προσρόφησης (Rossner and Knappe, 2008, Hung and Lin, 2006, Quinlivan et al., 2005, Knappe and Rossner Campos, 2005). Κάποιον ρόλο στο συγκεκριμένο φαινόμενο ενδέχεται να διαδραματίζει και η αυξημένη τιμή pH, που παρουσιάζουν τα φυσικά ύδατα σε σχέση με το υπερκάθαρο νερό, η οποία ίσως επηρεάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες και κατ΄επέκταση την προσροφητική ικανότητα της επιφάνειας του χρησιμοποιούμενου προσροφητικού υλικού.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι ορισμένες από τις εξεταζόμενες ενώσεις (κυρίως MTBE και TAME) παρουσίασαν μεγαλύτερη τάση προσρόφησης στο νερό θαλάσσης, σε σχέση με το νερό λίμνης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη ιοντική δύναμη του θαλασσινού νερού, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την ευνοϊκότερη απομάκρυνση πολικών ενώσεων από το νερό, φαινόμενο το οποίο παρατηρήθηκε και κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της αναλυτικής μεθόδου HS-SPME/GC-MS, όπου χρησιμοποιήθηκε χλωριούχο νάτριο για την ενίσχυση της εκχύλισης των MTBE και TAME από το εξεταζόμενο υδατικό διάλυμα.

Η σειρά προτίμησης του προσροφητικού υλικού ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις, σε κάθε περίπτωση, παρέμεινε ίδια με εκείνη που παρατηρήθηκε και στο υπερκάθαρο νερό.

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα τρία εξεταζόμενα κινητικά μοντέλα προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 31. Το κινητικό μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν και πάλι εκείνο της ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας χημική προσρόφηση. Στο Διάγραμμα 20 παρουσιάζονται γραφικά τα

Πίνακας 31: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης του δείγματος <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> σε φυσικό νερό λίμνης και θαλάσσης στα μοντέλα κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και δια-σωματιδιακής διάχυσης.

<b>(Г.</b>	Ψεύδο-π	ρώτης τάξης	μοντέλο	Ψεύ	δο-δεύτερης τάδ	ξης μοντέλα	Δια-σωματιδια	ακής διάχυσης	διάχυσης μοντέλο   R² Δq (%)   0,7077 23,2   0,7102 23,8   0,6264 18,0   0,5599 24,1   0,6407 26,2   0,8057 19,5		
Ενωση	k₁ (h⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>2</sub> (g mmol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	q₀ (mmol g⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>p</sub> (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)	
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>HCI - Νε</sub>	ρό Λίμνης										
Βενζόλιο	4,2±0,5 E-01	0,9450	4,05	2,3±0,2 E+03	4,2±0,1 E-04	0,9902	3,33	7,2±2,1 E-05	0,7077	23,2	
Τολουόλιο	3,9±0,2 E-01	0,9916	1,93	2,3±0,1 E+03	4,4±0,0 E-04	0,9983	1,29	7,7±2,2 E-05	0,7102	23,8	
Αιθυλοβενζόλιο	4,6±0,8 E-01	0,9017	6,12	2,5±0,2 E+03	5,3±0,1 E-04	0,9874	2,83	8,8±3,0 E-05	0,6264	18,0	
m-, p-ξυλόλιο	6,6±0,6 E-01	0,9711	5,23	2,8±0,2 E+03	9,5±0,1 E-04	0,9852	1,51	1,5±0,6 E-04	0,5599	24,1	
ο-ξυλόλιο	4,2±0,3 E-01	0,9816	3,17	2,6±0,2 E+03	6,5±0,1 E-04	0,9866	2,16	1,1±0,4 E-04	0,6407	26,2	
MTBE	4,7±0,3 E-01	0,9806	2,78	1,5±0,2 E+03	3,0±0,1 E-04	0,9937	4,41	5,2±1,1 E-05	0,8057	19,5	
TAME	4,1±0,2 E-01	0,9911	1,67	1,6±0,2 E+03	3,3±0,1 E-04	0,9970	3,05	5,8±1,3 E-05	0,7980	22,8	
Δείγμα #3DHCI - Νε	ρό Θαλάσσης										
Βενζόλιο	4,2±0,4 E-01	0,9668	3,44	2,3±0,2 E+03	4,7±0,1 E-04	0,9936	2,40	8,0±2,5 E-05	0,6745	28,8	
Τολουόλιο	6,0±0,4 E-01	0,9797	3,36	2,5±0,2 E+03	4,9±0,1 E-04	0,9880	2,92	8,1±2,7 E-05	0,6408	16,7	
Αιθυλοβενζόλιο	3,7±0,4 E-01	0,9508	3,81	2,5±0,2 E+03	4,9±0,1 E-04	0,9927	2,09	8,3±2,7 E-05	0,6585	15,6	
m-, p-ξυλόλιο	5,1±0,4 E-01	0,9779	4,22	2,7±0,2 E+03	8,7±0,1 E-04	0,9913	1,27	1,4±0,6 E-04	0,5612	20,9	
ο-ξυλόλιο	4,5±0,5 E-01	0,9592	6,05	2,7±0,2 E+03	5,5±0,1 E-04	0,9931	1,90	9,1±3,1 E-05	0,6288	18,5	
MTBE	3,3±0,2 E-01	0,9803	2,08	1,5±0,1 E+03	3,7±0,1 E-04	0,9951	3,79	6,4±1,5 E-05	0,7787	18,4	
TAME	3,8±0,1 E-01	0,9943	1,35	1,7±0,1 E+03	4,1±0,1 E-04	0,9975	1,99	7,3±1,7 E-05	0,7831	18,1	

αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Οι τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης για το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> στο νερό λίμνης και θαλάσσης ήταν σχεδόν ίδιες. Πιο συγκεκριμένα, ταχύτερο ρυθμό προσρόφησης παρουσιάζουν τα ξυλόλια και το αιθυλοβενζόλιο, ενώ το MTBE παρουσιάζει τον βραδύτερο ρυθμό προσρόφησης από όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις, σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα. Όσον αφορά στις τιμές της σταθεράς q<sub>e</sub> για κάθε ένωση, αυτές δεν παρουσίαζαν αξιοσημείωτες διαφορές.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων στο δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> μεταβάλλεται σημαντικά, ανάλογα με την φύση της εκάστοτε υδατικής μήτρας. Ως εκ τούτου, δεδομένα προσρόφησης που προκύπτουν με χρήση υπερκάθαρου νερού δεν θα πρέπει να θεωρούνται ως ακριβή και αξιόπιστα για πραγματικές εφαρμογές εξυγίανσης φυσικών υδάτων (υφάλμυρων και μη).

Όσον αφορά στα ισόθερμα πειράματα προσρόφησης, η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις τρεις εξεταζόμενες ισόθερμες έδωσε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 32. Το ισόθερμο μοντέλο, που περιέγραφε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα και στις δύο περιπτώσεις, ήταν εκείνο του Freundlich. Ενδεικτικά, στο Διάγραμμα 22 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundlich για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Οι χαμηλότερες τιμές της σταθεράς 1/n κατεγράφησαν για το φυσικό νερό λίμνης, με εξαίρεση τις ενώσεις MTBE και TAME, που παρουσίασαν ευνοϊκότερη προσρόφηση στο θαλασσινό νερό. Οι τιμές της σταθεράς 1/n ήταν πάντα μεγαλύτερες από τη μονάδα, υποδεικνύοντας μη ευνοϊκή προσρόφηση.

Συγκρίνοντας τα συγκεκριμένα αποτελέσματα, με εκείνα που προέκυψαν για το υπερκάθαρο νερό, προκύπτει ότι η επεξεργασία φυσικού νερού για την απομάκρυνση των εξεταζόμενων ενώσεων μέσω της προσρόφησης είναι δυσκολότερη, καθώς παρατηρούνται μικρότερες προσροφητικές ικανότητες.

## 5.2.5. Ανταγωνιστικά φαινόμενα (Competitive Effects)

Τα κινητικά πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου για τη διερεύνηση τυχόν ανταγωνιστικών φαινόμενων μεταξύ των εξεταζόμενων ενώσεων διεξήχθησαν, όπως έχει ήδη αναφερθεί, χρησιμοποιώντας φυσικό νερό λίμνης και θαλάσσης, για την παρασκευή χωριστών διαλυμάτων κάθε ένωσης και συγκεκριμένα διαλύματος α) BTEX, β) MTBE και γ) TAME. Η προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για κάθε περίπτωση παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 23.

Πίνακας 32: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης του δείγματος <sup>#3</sup>D<sub>CHI</sub> (νερό λίμνης και θαλάσσης) στα μοντέλα Henry, Freundlich και Langmuir.

(Truces	Μοντέ	λo Henry		Μοντε	έλο Freundlich				Μοντέλο Langmu	ir	
Ενωση —	К <sub>н</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K <sub>F</sub> (mmol/g)(L/mmol) <sup>1/n</sup>	1/n	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K <sub>L</sub> (L/mmol)	Q₀ (mmol/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>HCI - Νερό</sub>	ο Λίμνης										
Βενζόλιο	9,4±0,9 E-03	0,4243	102	1,4±0,4 E+02	4,5±0,1 E 00	0,9925	1,31	-1,3±0,2 E+01	-1,3±0,1 E-04	0,9066	20,8
Τολουόλιο	8,6±0,9 E-03	0,4177	73,8	9,9±2,1 E+01	4,0±0,1 E 00	0,9958	0,69	-1,7±0,2 E+01	-1,0±0,1 E-04	0,9329	17,0
Αιθυλοβενζόλιο	2,8±0,4 E-02	0,4661	82,7	6,9±2,2 E+02	3,9±0,1 E 00	0,9926	0,60	-2,6±0,5 E+01	-1,8±0,2 E-04	0,8476	19,7
m-, p-ξυλόλιο	1,4±0,1 E-02	0,5683	62,7	2,7±0,6 E 00	3,1±0,1 E 00	0,9901	0,45	-9,2±1,2 E 00	-3,8±0,3 E-04	0,9207	14,4
ο-ξυλόλιο	1,1±0,1 E-02	0,5355	127	1,1±0,3 E+01	3,1±0,1 E 00	0,9867	0,93	-1,8±0,2 E+01	-1,6±0,1 E-04	0,9376	33,1
MTBE	5,6±0,9 E-03	0,2971	61,9	6,3±2,6 E+01	5,1±0,2 E 00	0,9812	0,81	-7,9±0,8 E 00	-1,0±0,1 E-04	0,9505	14,5
TAME	9,6±1,1 E-03	0,3769	55,9	1,4±0,4 E+03	5,1±0,1 E 00	0,9945	0,81	-1,5±0,2 E+01	-9,4±0,8 E-05	0,9079	9,40
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>HCI - Νερό</sub>	ο Θαλάσσης										
Βενζόλιο	6,8±0,7 E-03	0,3542	68,1	6,4±2,9 E+02	5,1±0,2 E 00	0,9843	1,00	-1,3±0,2 E+01	-8,1±0,6 E-05	0,9182	22,4
Τολουόλιο	8,2±1,0 E-03	0,3600	62,8	4,7±1,8 E+02	4,4±0,1 E 00	0,9896	0,83	-2,0±0,3 E+01	-7,8±0,6 E-05	0,9136	13,8
Αιθυλοβενζόλιο	1,7±0,2 E-02	0,4088	85,3	1,6±0,4 E+03	4,2±0,1 E 00	0,9954	0,57	-2,8±0,4 E+01	-1,0±0,1 E-04	0,9155	19,0
m-, p-ξυλόλιο	1,3±0,1 E-02	0,5397	68,7	3,9±0,9 E 00	3,1±0,1 E 00	0,9908	0,70	-1,1±0,1 E+01	-3,0±0,2 E-04	0,9163	14,8
ο-ξυλόλιο	8,0±0,8 E-03	0,4428	96,9	2,4±1,0 E+02	4,0±0,1 E 00	0,9866	0,58	-2,3±0,3 E+01	-7,2±0,6 E-05	0,9212	26,4
MTBE	7,3±0,7 E-03	0,4801	58,9	5,7±1,8 E 00	3,9±0,1 E 00	0,9830	0,74	-7,8±1,7 E 00	-1,9±0,2 E-04	0,8266	12,6
TAME	1,5±0,2 E-02	0,4829	56,6	3,0±0,5 E+01	3,7±0,1 E 00	0,9964	0,72	-1,4±0,2 E+01	-2,1±0,2 E-04	0,9278	13,4



Διάγραμμα 22: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ένωσης στην υδατική φάση (mmol/L) για το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> σε τρεις διαφορετικές υδατικές μήτρες – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή ισόθερμης Freundlich.

#3DHCl (νερό θαλάσσης) Ο #3DHCl (νερό λίμνης) □ #3DHCl (υπερκάθαρο νερό)

Διάγραμμα 22 – συνέχεια: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ένωσης στην υδατική φάση (mmol/L) για το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> σε τρεις διαφορετικές υδατικές μήτρες – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή ισόθερμης Freundlich.



#3DHCI (νερό θαλάσσης) Ο #3DHCI (νερό λίμνης) □ #3DHCI (υπερκάθαρο νερό)







ο-ξυλόλιο



#### Διάγραμμα 23 - συνέχεια: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> κατά τη διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων διερεύνησης ανταγωνιστικών φαινομένων – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης.



Ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης παρέμεινε ίσος με 6 ώρες για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις και υδατικές μήτρες. Η τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού παρουσιάστηκε αυξημένη για τον MTBE και τον TAME (Διάγραμμα 24), υποδεικνύοντας ότι η παρουσία των BTEX στο προς επεξεργασία υδατικό διάλυμα παρεμποδίζει την προσρόφηση αυτών, φαινόμενο το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες προσρόφησης (*Shih et al., 2003*). Πιο συγκεκριμένα, στο νερό λίμνης, όταν ο MTBE και ο TAME ήταν μοναδικές παρούσες ενώσεις, η προσρόφησή τους στο δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> ήταν ~ 2,0 και ~ 1,9 φορές υψηλότερη, αντίστοιχα, από ότι όταν τα BTEX ήταν επίσης παρόντα στο υδατικό διάλυμα. Στο νερό θαλάσσης, οι ανάλογες προσροφήσεις ήταν ~ 2,3 και ~ 2,4 φορές υψηλότερες, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 24: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του δείγματος <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> για τις ενώσεις MTBE και TAME σε υδατικό διάλυμα όλων των ενώσεων και σε υδατικό διάλυμα μόνο με MTBE και TAME.

Τα BTEX προτιμώνται αδιαμφισβήτητα από το προσροφητικό υλικό <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> σε σχέση με τον MTBE και τον TAME, που παρουσιάζουν την μικρότερη τάση προσρόφησης. Η παρουσία των MTBE και TAME στο προς επεξεργασία υδατικό διάλυμα δεν επηρεάζει ουσιαστικά την προσρόφηση των BTEX στον διατομίτη <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> (Διάγραμμα 25). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των BTEX (π.χ. μικρότερη διαλυτότητα και μεγαλύτερη υδροφοβικότητα) επιτρέπουν την άμεση προσρόφησή τους στην επιφάνεια του <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>, καλύπτοντας το μεγαλύτερο μέρος της διαθέσιμης επιφάνειας προσρόφησης.





Η σειρά προτίμησης του προσροφητικού υλικού ως προς τα επιμέρους συστατικά BTEX σε κάθε περίπτωση, παρέμεινε ίδια με εκείνη του διατομίτη <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>.

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα τρία εξεταζόμενα κινητικά μοντέλα προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 33. Το κινητικό μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν και πάλι εκείνο της ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας χημική προσρόφηση. Στο Διάγραμμα 23 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Σε σχέση με τα αποτελέσματα που είχαν προκύψει για το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>, όταν είχαν χρησιμοποιηθεί όλες οι εξεταζόμενες ενώσεις στο προς επεξεργασία υδατικό διάλυμα, προκύπτει ότι απουσία των MTBE και TAME, τα BTEX παρουσιάζουν ελαφρά υψηλότερες τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης στο θαλασσινό νερό και σχεδόν σταθερές στο νερό της λίμνης. Αντιθέτως, ο MTBE και ο TAME, απουσία των BTEX, παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένες τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης, τόσο στο νερό λίμνης, όσο και στο θαλασσινό νερό, έως και κατά 1,5 φορά.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η παρουσία των BTEX μειώνει την προσρόφηση των MTBE και TAME από το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>, επιβραδύνοντας παράλληλα την κινητική της προσρόφησής τους, υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες.

Όσον αφορά στα ισόθερμα πειράματα προσρόφησης, η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις τρεις εξεταζόμενες ισόθερμες έδωσε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 34. Το ισόθερμο μοντέλο, που περιέγραφε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα και στις δύο περιπτώσεις, ήταν εκείνο του Freundlich. Ενδεικτικά, στο Διάγραμμα 26 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundlich για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Οι τιμές της σταθεράς 1/n που κατεγράφησαν σε κάθε διάλυμα εξεταζόμενης ένωσης χωριστά κυμάνθηκαν στα ίδια γενικά επίπεδα με εκείνες, που προσριορίστηκαν για το μίγμα όλων των εξεταζόμενων ενώσεων. Σε κάθε περίπτωση, αυτές διατηρήθηκαν μεγαλύτερες από τη μονάδα, υποδεικνύοντας μη ευνοϊκή προσρόφηση.

Στο Διάγραμμα 23 είναι εμφανές ότι σημαντική διαφοροποίηση των ισόθερμων προσρόφησης των εξεταζόμενων ενώσεων σε χωριστό υδατικό διάλυμα και σε μίγμα αυτών παρατηρείται μόνο για τον MTBE και τον TAME, γεγονός το οποίο επισημάνθηκε και από τα κινητικά πειράματα. Τα BTEX δεν Πίνακας 33: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης του δείγματος <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> με χρήση χωριστού υδατικού (φυσικού νερού θαλάσσης και λίμνης) διαλύματος κάθε ένωσης στα μοντέλα κινητικής ψευδο–πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και δια-σωματιδιακής διάχυσης.

<u>(Г. и.) стр</u>	Ψεύδο-π	ρώτης τάξης μ	ιοντέλο	Ψεί	ίδο-δεύτερης τά	ξης μοντέλα	Δια-σωματιδια	ικής διάχυσης	μοντέλο	
Ενωση	k₁ (h⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>2</sub> (g mmol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol g⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>p</sub> (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>HCI - Νερ</sub>	ό θαλάσσης – ΒΤΕΧ μόνο									
Βενζόλιο	5,1±0,4 E-01	0,9816	1,92	2,2±0,2 E+03	4,9±0,1 E-04	0,9959	1,77	1,1±0,2 E-04	0,8395	26,7
Τολουόλιο	6,4±0,5 E-01	0,9845	2,03	2,4±0,2 E+03	5,2±0,1 E-04	0,9910	2,23	1,2±0,3 E-04	0,8104	30,6
Αιθυλοβενζόλιο	7,1±0,9 E-01	0,9561	3,67	2,7±0,2 E+03	5,4±0,1 E-04	0,9917	2,00	1,5±0,4 E-04	0,7757	35,2
m-, p-ξυλόλιο	6,9±1,8 E-01	0,8800	5,35	3,4±0,3 E+03	9,1±0,1 E-04	0,9877	1,27	2,2±0,7 E-04	06693	21,9
ο-ξυλόλιο	7,2±1,0 E-01	0,9458	4,25	2,9±0,3 E+03	5,5±0,1 E-04	0,9901	2,05	1,7±0,5 E-04	0,7747	39,0
Δείγμα #3DHCI - Νερ	ό λίμνης- ΜΤΒΕ ή ΤΑΜΕ μ	όνο								
MTBE	5,8±0,9 E-01	0,9368	8,89	2,2±0,2 E+03	7,9±0,1 E-04	0,9930	10,8	1,4±0,4 E-04	0,7879	76,2
TAME	5,7±0,7E-01	0,9585	6,01	2,4±0,1 E+03	9,2±0,1 E-04	0,9966	10,3	1,5±0,4 E-04	0,7850	77,9
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>HCI - Νερ</sub>	ό λίμνης – ΒΤΕΧ μόνο									
Βενζόλιο	7,0±0,7 E-01	0,9740	2,64	2,1±0,2 E+03	4,3±0,1 E-04	0,9948	2,55	1,3±0,3 E-04	0,8357	20,4
Τολουόλιο	7,5±1,1 E-01	0,9359	4,60	2,2±0,2 E+03	4,7±0,1 E-04	0,9939	2,53	1,3±0,3 E-04	0,8345	25,4
Αιθυλοβενζόλιο	5,9±0,7 E-01	0,9689	2,19	2,4±0,2 E+03	5,7±0,1 E-04	0,9893	2,45	1,4±0,4 E-04	0,7930	38,7
m-, p-ξυλόλιο	1,0±0,2 E-00	0,9139	7,21	2,6±0,2 E+03	8,8±0,1 E-04	0,9887	1,57	2,3±0,8 E-04	0,7048	28,7
ο-ξυλόλιο	1,5±0,5 E-01	0,9697	2,79	2,4±0,1 E+03	6,6±0,1 E-04	0,9980	0,87	1,4±0,4 E-04	0,7773	34,4
Δείγμα #3DHCI - Νερ	<b>Δείγμα</b> <sup>#3</sup> <b>D</b> <sub>HCI –</sub> Νερό λίμνης - ΜΤΒΕ ή ΤΑΜΕ μόνο									
MTBE	6,0±0,6 E-01	0,9722	5,21	2,1±0,2 E+03	5,6±0,1 E-04	0,9911	11,0	2,0±0,6 E-04	0,7879	58,8
TAME	8,2±1,1E-01	0,9404	6,70	2,5±0,2 E+03	6,0±0,1 E-04	0,9908	9,39	2,4±0,7 E-04	0,7850	56,8

(Evu) on	Μοντέ	λο Henry		Моут	έλο Freundlich				Μοντέλο Langm	uir	
Even	К <sub>н</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K <sub>F</sub> (mmol/g)(L/mmol) <sup>1/n</sup>	1/n	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K∟ (L/mmol)	Q₀ (mmol/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)
Δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub> - ΧΩΡΙ	ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΚΑ	ΑΘΕ ΡΥΠΟΥ									
Βενζόλιο	1,7±0,3 E-02	0,4681	87,3	2,8±1,8 E+02	4,6±0,3 E 00	0,9859	1,14	-1,2±0,3 E+01	-2,0±0,3 E-04	0,9051	20,5
Τολουόλιο	1,0±0,2 E-02	0,4785	123	1,9±0,6 E+02	4,2±0,1 E 00	0,9973	1,46	-1,8±0,2 E+01	-1,0±0,1 E-04	0,9748	34,0
Αιθυλοβενζόλιο	2,6±0,6 E-02	0,4379	104	1,6±1,1 E+04	4,8±0,2 E 00	0,9907	0,85	-2,7±0,9 E+01	-1,2±0,2 E-04	0,8729	24,6
m-p-ξυλόλιο	1,4±0,2 E-02	0,6690	79,7	1,4±0,2 E 00	2,7±0,1 E 00	0,9965	0,45	-1,0±0,2 E+01	-3,7±0,3 E-04	0,9218	12,1
ο-ξυλόλιο	1,4±0,2 E-02	0,5035	170	1,6±0,5 E+02	3,8±0,1 E 00	0,9980	1,22	-2,2±0,3 E+01	-1,1±0,9 E-04	0,9784	44,6
MTBE	8,9±1,4 E-03	0,4207	60,3	3,0±2,0 E+02	5,0±0,3 E 00	0,9843	0,39	-1,1±0,2 E+01	-1,2±0,1 E-04	0,9407	9,72
TAME	1,2±0,2 E-02	0,4394	89,7	2,2±1,3 E+03	4,8±0,2 E 00	0,9919	0,42	-1,9±0,5 E+01	-9,1±1,3 E-05	0,9204	11,0

Πίνακας 34: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των ισόθερμων πειραμάτων διερεύνησης ανταγωνιστικών φαινομένων στα μοντέλα Henry, Freundlich και Langmuir.

0,0000

0,00

0,02

0,04

0,06

Ce (mmol/L)

0,08

0,10

0,12







<sup>🔺 #3</sup>DHCl νερό λίμνης - MTBE μόνο 🛛 🗖 #3DHCl νερό λίμνης - όλες οι ενώσεις

0,14

0,04

Ce (mmol/L)

0,06

0,08

0,02

0,0000

0,00

Διάγραμμα 26 – συνέχεια: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ένωσης στην υδατική φάση (mmol/L) για κάθε εξεταζόμενη ένωση, χωριστά και σε ανάμιξη με άλλες ενώσεις, με χρήση φυσικού νερού λίμνης και του δείγματος <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή ισόθερμης Freundlich.



🔺 #3DHCl νερό λίμνης - ΤΑΜΕ μόνο 🛛 #3DHCl νερό λίμνης - όλες οι ενώσεις

παρουσιάζουν σημαντική αύξηση της προσρόφησής τους, όταν αποτελούν μοναδική προς προσρόφηση ένωση σε κάποιο υδατικό διάλυμα, τουλάχιστον σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Με τα συγκεκριμένα αποτελέσματα επιβεβαιώνεται ότι τα BTEX δρουν ανταγωνιστικά προς τον MTBE και TAME, αποτελώντας τις πρωτιμότερες προς προσρόφηση ενώσεις από το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCL</sub>.

## 5.2.6. Εκρόφηση

Η εκρόφηση των προσροφημένων στον διατομίτη (<sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>) ενώσεων, όπως έχει ήδη αναφερθεί, μελετήθηκε με τη διεξαγωγή κατάλληλων πειραμάτων διαλέιποντος έργου, χρησιμοποιώντας φυσικό νερό τόσο λίμνης, όσο και θαλάσσης. Στο Διάγραμμα 27 παρουσιάζεται η προσροφημένη και εκροφημένη ποσότητα κάθε ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου.

Όπως προκύπτει, ο χρόνος ισορροπίας κατά την εκρόφηση είναι ίδιος με εκείνον της προσρόφησης (6 ώρες). Η εκρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων, αν και δεν μπορεί να θεωρηθεί ιδιαίτερα σημαντική, σε ορισμένες περιπτώσεις φτάνει σε ποσοστό ~ 22 %. Πιο αναλυτικά, στο νερό θαλάσσης η εκρόφηση ορισμένων εκ των εξεταζόμενων ενώσεων είναι οριακά μεγαλύτερη από ότι στο νερό της λίμνης και συγκεκριμένα για τα ξυλόλια και το αιθυλοβενζόλιο. Αντιθέτως, για τον MTBE, τον TAME και το βενζόλιο, η εκρόφησή τους στο νερό θαλάσσης είναι σημαντικά μικρότερη από ότι στο νερό της λίμνης, έως και κατά ~50 %, γεγονός το οποίο συνδέεται με τα χαρακτηριστικά (π.χ. πολικότητα) των συγκεκριμένων ενώσεων και την αυξημένη ιοντική δύναμη του θαλασσινού νερού.

Στο Διάγραμμα 28 παρουσιάζεται η προσροφημένη και εκροφημένη ποσότητα κάθε ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού, όπως αυτές προέκυψαν από τη διεξαγωγή ισόθερμων πειραμάτων. Είναι εμφανές ότι για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις η αύξηση της προσροφημένης ποσότητας επιφέρει αύξηση και της αντίστοιχης εκροφούμενης ποσότητας. Παρόλα αυτά, το ποσοστό της προσροφημένης ποσότητας κάθε ένωσης, που εκροφάται, μειώνεται καθώς αυξάνεται η αρχικά προσροφημένη ποσότητα. Όσον αφορά στον MTBE και τον TAME, η εν λόγω μείωση είναι λιγότερο έντονη.

Συμπερασματικά προκύπτει ότι κατά την ενδεχόμενη χρήση του διατομίτη <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> ως προσροφητικό υλικό σε πραγματική κλίμακα, η φόρτιση αυτού θα πρέπει να ελέγχεται. Ειδικότερα σε in-situ εφαρμογές, όπως διαπερατά αντιδρώντα φράγματα, η συγκέντρωση των προς προσρόφηση ενώσεων ανάντη θα πρέπει να παρακολουθείται και μετά τη διέλευση του πλουμίου ή γενικότερα του ρυπασμένου όγκου υδάτων θα πρέπει ο εξαντλημένος διατομίτης να απομακρύνεται ώστε να μην παρατηρηθούν φαινόμενα εκρόφησης προσροφημένων ενώσεων και κατ' επέκταση επιβάρυνσης του υπόγειου υδροφορέα.





Διάγραμμα 27: Σύγκριση των αποτελεσμάτων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης και εκρόφησης ανά ένωση με χρήση του δείγματος #3DHCI και φυσικού νερού λίμνης (Σειρά Α) και θαλλάσης (Σειρά Β).











Διάγραμμα 27 – συνέχεια: Σύγκριση των αποτελεσμάτων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης και εκρόφησης ανά ένωση με χρήση του δείγματος <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> και φυσικού νερού λίμνης (Σειρά Α) και θαλλάσης (Σειρά Β).

<sup>#3</sup>D Θάλασσα - ΤΑΜΕ







#### Διάγραμμα 28: Σύγκριση των αποτελεσμάτων των ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης - εκρόφησης ανά ένωση με χρήση του δείγματος #3D<sub>HCI</sub> και φυσικού νερού λίμνης (Σειρά Α) και θαλλάσης (Σειρά Β).



# Διάγραμμα 28 - συνέχεια: Σύγκριση των αποτελεσμάτων των ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης - εκρόφησης ανά ένωση με χρήση του δείγματος #3DHCI και φυσικού νερού λίμνης (Σειρά Α) και θαλλάσης (Σειρά Β).

Διάγραμμα 28 - συνέχεια: Σύγκριση των αποτελεσμάτων των ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης - εκρόφησης ανά ένωση με χρήση του δείγματος <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> και φυσικού νερού λίμνης (Σειρά Α) και θαλλάσης (Σειρά Β).



### 5.2.7. Αναγέννηση

Για την αναγέννηση του εξαντλημένου διατομίτη <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> με εφαρμογή τριών διαφορετικών θερμοκρασιών για την εκρόφηση των προσροφημένων ενώσεων (105 °C, 150 °C και 20 °C) επιτεύχθηκε σχεδόν ολοκληρωτική ανάκτηση της αρχικής προσροφητικής του ικανότητας, ακόμη και μετά από πέντε κύκλους προσρόφησης – αναγέννησης (Διάγραμμα 29). Πιο αναλυτικά, τόσο στο φυσικό νερό λίμνης, όσο και στο φυσικό νερό θαλάσσης, η προσροφητική ικανότητα του διατομίτη <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> παρέμεινε σταθερή, ακόμη και μετά από πέντε αναγεννήσεις είτε στους 105 °C, είτε στους 150 °C, γεγονός στο οποίο συνέβαλε η υψηλή πτητικότητα των εξεταζόμενων ενώσεων. Στους 20 °C και ειδικότερα μετά την πρώτη αναγέννηση του προσροφητικού υλικού παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη μείωση της προσροφητικής του ικανότητας έως και κατά 30 %. Μετέπειτα, στους υπόλοιπους τέσσερις κύκλους προσρόφησης – αναγέννησης, οι παρατηρούμενες για κάθε ένωση προσροφήσεις παρέμειναν γενικά σταθερές. Το συγκεκριμένο γεγονός υποδεικνύει ότι μια σταθερή ποσότητα προσροφημένη στο δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> μετά από παραμονή αυτού στους 20 °C για μια ώρα.

Βάσει των παραπάνω, προκύπτει ότι τουλάχιστον η τυπική θερμοκρασία ξήρανσης (105 °C) επαρκεί για την πλήρη αναγέννηση του διατομίτη <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> τουλάχιστον πέντε φορές.

### 5.3. Σύγκριση διατομίτη με άλλα προσροφητικά υλικά

## 5.3.1. Λιγνίτης

Η προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για κάθε ένα από τα τέσσερα εξεταζόμενα δείγματα λιγνίτη (L, L<sub>250</sub>, L<sub>550</sub> και L<sub>750</sub>) παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 30.

Όπως προκύπτει, ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης είναι σχετικά μικρός και ίσος με 3 ώρες για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα λιγνίτη, ανεξάρτητα με το αν έχουν επεξεργαστεί θερμικά και σε ποια θερμοκρασία. Η τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού αυξήθηκε σημαντικά μετά την θερμική επεξεργασία, με τις υψηλότερες τιμές (έως και κατά ~ 2,6 φορές) να έχουν καταγραφεί για το δείγμα L<sub>750</sub> (Διάγραμμα 31). Το συγκεκριμένο φαινόμενο συμβαδίζει με το γεγονός ότι το δείγμα L<sub>750</sub> παρουσίασε την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (BET), τον μεγαλύτερο ολικό όγκο πόρων, καθώς και την μικρότερη μέση διάμετρο πόρων από όλα τα εξεταζόμενα δείγματα του λιγνίτη.

Η σειρά προτίμησης του προσροφητικού υλικού ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις, σε κάθε περίπτωση, παρουσιάστηκε να είναι γενικά σταθερή και φθίνουσα ως εξής: m-,p-ξυλόλιο → oξυλόλιο→ τολουόλιο → βενζόλιο → αιθυλοβενζόλιο → MTBE → TAME. Η συγκεκριμένη κατάταξη εν







\* Σε κάθε περίπτωση χρησιμοποιήθηκε ίδια αρχική συγκέντρωση ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις, χρόνος, ταχύτητα και θερμοκρασία ανάδευσης, καθώς και όγκος επεξεργαζόμενου υδατικού διαλύματος. Η μάζα του προσροφητικού υλικού ήταν 1 g για τα L και L250 και 0,5 g για τα L550 και L750. Διάγραμμα 30 – συνέχεια: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τα τέσσερα εξεταζόμενα δείγματα λιγνίτη – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης.



\* Σε κάθε περίπτωση χρησιμοποιήθηκε ίδια αρχική συγκέντρωση ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις, χρόνος, ταχύτητα και θερμοκρασία ανάδευσης, καθώς και όγκος επεξεργαζόμενου υδατικού διαλύματος. Η μάζα του προσροφητικού υλικού ήταν 1 g για τα L και L<sub>250</sub> και 0,5 g για τα L<sub>550</sub> και L<sub>750</sub>.



Διάγραμμα 31: Ενδεικτική σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των τεσσάρων διαφορετικών εξεταζόμενων δειγμάτων λιγνίτη, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (αρχική συγκέντρωση ενώσεων, όγκο διαλύματος, μάζα προσροφητικού υλικού, χρόνο προσρόφησης, θερμοκρασία και ανάδευση).

γένει συμφωνεί με την σειρά κατάταξης των συγκεκριμένων ενώσεων ως προς τη διαλυτότητά τους στο νερό, την σταθερά του νόμου του Henry και τους συντελεστές κατανομής οκτανόλης – νερού και στον οργανικό άνθρακα (βλ. Πίνακα 1). Όπως ήταν αναμενόμενο, η πλέον διαλυτή στο νερό και λιγότερο πτητική στην υδατική φάση ένωση, με τις μικρότερες τιμές των προαναφερόμενων συντελεστών κατανομής (στη συγκεκριμένη περίπτωση ο MTBE), παρουσίασε την μικρότερη προσρόφηση και το αντίστροφο.

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα τρία εξεταζόμενα κινητικά μοντέλα προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 35. Το κινητικό μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν και πάλι εκείνο της ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας χημική προσρόφηση. Στο Διάγραμμα 30 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Συγκρίνοντας τα δεδομένα του Πίνακα 35 ανά δύο δείγματα, στα οποία χρησιμοποιήθηκε ίδια αναλογία αρχικής ποσότητας εξεταζόμενης ένωσης στην υδατική φάση / μάζας προσροφητικού υλικού (δηλαδή δείγματα L-L<sub>250</sub> και L<sub>550</sub>-L<sub>750</sub>), προκύπτει ότι η θερμική επεξεργασία του λιγνίτη επιφέρει σημαντική αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας κάθε ένωσης (βάσει των τιμών q<sub>e</sub>), αλλά και επιτάχυνση της κινητικής της προσρόφησης, όπως φαίνεται από τις τιμές της σταθεράς της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης k<sub>2</sub>. Σε κάθε περίπτωση, ταχύτερο ρυθμό προσρόφησης παρουσιάζουν τα ξυλόλια, το αιθυλοβενζόλιο και το τολουόλιο.

Πίνακας 35: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των τεσσάρων εξεταζόμενων δειγμάτων λιγνίτη	στα
μοντέλα κινητικής ψευδο–πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και δια-σωματιδιακής διάχυσης.	

· <b>(F</b> ) · · · · · · · · ·	τ-οδù3Ψ	πρώτης τάξης	μοντέλο	Ψεύ	δο-δεύτερης τάδ	ξης μοντέλα	)	Δια-σωματιδια	κής διάχυσης	μοντέλο
Ενωση	k₁ (h⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>2</sub> (g mmol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	q₀ (mmol g⁻¹)	R <sup>2</sup>	∆q (%)	k <sub>p</sub> (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)
Δείγμα L										
Βενζόλιο	7,4±1,7 E-01	0,8293	5,96	6,9±0,9 E+02	1,8±0,1 E-03	0,9910	12,7	5,6±1,1 E-04	0,8352	50,4
Τολουόλιο	6,5±1,4 E-01	0,8438	7,45	1,3±0,1 E+03	1,6±0,0 E-03	0,9930	5,52	4,6±1,1 E-04	0,7819	46,2
Αιθυλοβενζόλιο	1,1±0,0 E 00	0,8682	13,0	2,4±0,2 E+03	1,3±0,0 E-03	0,9877	7,37	3,6±1,1 E-04	0,6792	102
m-p-ξυλόλιο	1,4±0,4 E 00	0,8752	6,62	2,8±0,3 E+03	2,3±0,0 E-03	0,9798	3,11	5,8±2,3 E-04	0,5623	45,9
ο-ξυλόλιο	9,8±2,0 E 00	0,8498	8,36	2,5±0,3 E+03	1,4±0,0 E-03	0,9816	2,33	3,8±1,3 E-04	0,6421	47,2
MTBE	5,8±1,3 E-01	0,8245	6,39	2,5±0,8 E+02	1,4±0,2 E-03	0,9905	1,50	3,0±0,5 E-04	0,8817	48,0
TAME	6,4±0,9 E-01	0,9227	9,13	4,0±0,8 E+02	1,4±0,1 E-03	0,9920	2,58	3,4±0,5 E-04	0,8887	47,1
Δείγμα L <sub>250</sub>										
Βενζόλιο	5,9±1,2 E-01	0,8185	9,78	1,0±0,1 E+03	2,3±0,0 E-03	0,9815	7,12	5,4±1,4 E-04	0,7158	17,6
Τολουόλιο	5,1±1,7 E-01	0,6359	9,76	1,9±0,2 E+03	2,0±0,0 E-03	0,9819	3,54	4,5±1,4 E-04	0,6205	18,3
Αιθυλοβενζόλιο	5,9±1,9 E-01	0,6497	30,1	2,4±0,2 E+03	1,8±0,0 E-03	0,9821	4,82	4,1±1,4 E-04	0,5925	19,1
m-p-ξυλόλιο	5,7±1,9 E-01	0,6359	13,5	2,8±0,1 E+03	3,3±0,0 E-03	0,9903	2,34	6,8±2,9 E-04	0,4824	18,0
ο-ξυλόλιο	5,0±0,2 E-01	0,4935	14,3	$2,7\pm0,2$ E+03	1,9±0,0 E-03	0,9839	2,02	4,0±1,4 E-04	0,5565	20,0
MIBE	6,3±1,4 E-01	0,7968	16,8	7,9±1,2 E+02	1,1±0,1 E-03	0,9876	0,72	2,8±0,5 E-04	0,8176	19,2
	9,0±0,9 E-01	0,9608	17,1	9,1±1,0 E+02	1,4±0,0 E-03	0,9899	1,68	3,3±0,7 E-04	0,7754	18,3
Δειγμα L <sub>550</sub>	0 7 . 1 0 F 01	0.0429	2.42	12.02 5.02	20.01002	0.0040	7 4 4	76,22502	0 7025	10.2
Δενζυλίο	$0,7 \pm 1,2 \pm 01$	0,9430	3,43 11 /	$1,3\pm0,2\pm102$	$2,9\pm0,1\pm02$	0,9049	7,44 <b>4 20</b>	$7,0\pm 2,2\pm 0.03$	0,7025	19,5
	$1,0\pm0,1\pm00$	0,9105	11,4 5.46	$1,7\pm0,1\pm+0.2$ 1 8±0 2 ±±02	$2,0\pm0,0\pm-0.2$	0,9910	<b>4,29</b> 6.08	$7,2\pm 2,1\pm -0.5$	0,0000	10,0
Αιθυλυρενζυλίο	9,0±1,2 E-01 8 6±1 7 E 01	0,9400	<b>3,40</b> 12.0	$1,0\pm0,2$ E+02 3 0±0 1 E±02	$2,0\pm0,0\pm-02$	0,9911	0,00	$0,0\pm 2,0\pm 0.03$	0,0775	19,9
η-μ-ςυλυλιο	$0,0\pm1,7\pm01$ 5 5±1 7 E 01	0,0305	12,0	$3,0\pm0,1\pm02$ 2,5±0,2 E±02	$4,3\pm0,0$ L-02	0,9970	2,43	7,0±0,4 L=02	0,0400	10,7
MTRE	$5,5\pm1,7\pm01$ 7 2+0 4 E-01	0,7730	18.6	2,3±0,2 E+02 9,7±0 9 E±01	2,9±0,0 E-02 1 7+0 1 E-02	0,3072	0.47	4 8+1 0 E-03	0,0133	20.3
TAME	$1,2\pm0,4\pm01$ 1 1+0 1 E 00	0,9903	16,8	1 3+0 2 E+02	1,7±0,7 E 02	0,0000	2 19	4,8±1,0 E 00	0,7509	19.5
Δείνμα Δ750	1,120,1200	0,0000	10,0	1,010,2 2.02	1,010,01002	0,0010	2,10	1,011,2 2 00	0,7000	10,0
Βενζόλιο	1.6±0.1 E 00	0.9906	2.31	1.4±0.1 E+02	3.5±0.1 E-02	0.9924	2.96	8.1±2.9 E-03	0.6162	19.7
Τολουόλιο	7,1±1,7 E-01	0,8171	5,14	3,2±0,2 E+02	3,4±0,0 E-02	0,9898	2,17	6,8±3,3 E-03	0,4594	19,4
Αιθυλοβενζόλιο	1,6±0,2 E 00	0,9435	9,26	3,2±0,2 E+02	3,1±0,0 E-02	0,9923	2,36	6,4±3,0 E-03	0,4720	19,1
m-p-ξυλόλιο	1,3±0,5 E 00	0,7329	18,5	4,7±0,3 E+02	5,8±0,0 E-02	0,9887	1,25	1,1±0,6 E-02	0,3595	20,5
ο-ξυλόλιο	1,6±0,2 E 00	0,9395	11,7	3,5±0,2 E+02	3,4±0,0 E-02	0,9927	1,15	6,9±3,3 E-03	0,4576	20,4
MŤBE	1,2±0,0 E 00	0,9950	27,4	1,3±0,1 E+02	1,7±0,1 E-02	0,9967	0,60	4,4±1,1 E-03	0,7470	21,1
TAME	7,0±1,1 E-01	0,8995	12,8	1,3±0,8 E+02	2,1±0,0 E-02	0,9975	1,06	5,2±1,4 E-03	0,7184	20,4

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η θέρμανση του φυσικού λιγνίτη L βελτιώνει σταδιακά την προσροφητική του ικανότητα, αυξανόμενης της εκάστοτε θερμοκρασίας επεξεργασίας (έως και 750 °C) επιταγχύνοντας παράλληλα την κινητική της προσρόφησης, υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες.

Όσον αφορά στα ισόθερμα πειράματα προσρόφησης, η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις τρεις εξεταζόμενες ισόθερμες έδωσε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 36. Το ισόθερμο μοντέλο, που περιέγραφε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα σε κάθε περίπτωση, ήταν εκείνο του Freundlich. Ενδεικτικά, στο Διάγραμμα 32 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundlich για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Όπως προκύπτει, οι τιμές της σταθεράς 1/n που κατεγράφησαν για το δείγμα L<sub>750</sub> είναι σημαντικά μικρότερες από εκείνες για τον ανεπεξέργαστο λιγνίτη L, επιβεβαιώνοντας ότι η θερμική επεξεργασία του λιγνίτη ευνοεί την προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές 1/n για τα ξυλόλια, το αιθυλοβενζόλιο και το τολουόλιο είναι μικρότερες από την μονάδα, υποδεικνύοντας ευνοϊκή προσρόφηση.

Η προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα διερεύνησης τυχόν ανταγωνιστικών φαινόμενων μεταξύ των εξεταζόμενων ενώσεων, που διεξήχθησαν, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 33.

Ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης παρέμεινε ίσος με 3 ώρες για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις και δείγματα λιγνίτη. Η τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού παρουσιάστηκε αυξημένη για τον MTBE και τον TAME (Διάγραμμα 34 και 35), υποδεικνύοντας για ακόμη μια φορά ότι η παρουσία των BTEX στο προς επεξεργασία υδατικό διάλυμα παρεμποδίζει την προσρόφηση αυτών. Πιο συγκεκριμένα, όταν ο MTBE και ο TAME ήταν μοναδικές παρούσες ενώσεις, η προσρόφησή τους ήταν ~ 1,9 φορές υψηλότερη από ότι όταν τα BTEX ήταν επίσης παρόντα στο υδατικό διάλυμα.

Τα BTEX προτιμώνται αδιαμφισβήτητα από τον λιγνίτη σε σχέση με τον MTBE και τον TAME, που παρουσιάζουν την μικρότερη τάση προσρόφησης. Η παρουσία των MTBE και TAME στο προς επεξεργασία υδατικό διάλυμα δεν επηρεάζει ουσιαστικά την προσρόφηση των BTEX στον λιγνίτη (Διάγραμμα 34 και 35). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των BTEX (π.χ. μικρότερη διαλυτότητα και μεγαλύτερη υδροφοβικότητα) επιτρέπουν την άμεση προσρόφησή τους στην επιφάνεια του λιγνίτη, καλύπτοντας το μεγαλύτερο μέρος της διαθέσιμης επιφάνειας προσρόφησης.
(E) // ) @ P	Μοντέλο Henry			Μοντέλο Freundlich				Μοντέλο Langmuir			
Evmon	К <sub>н</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>	∆q (%)	K <sub>F</sub> (mmol/g)(L/mmol) <sup>1/n</sup>	1/n	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K∟ (L/mmol)	Q₀ (mmol/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)
Δείγμα L											
Βενζόλιο	3,7±0,6 E-01	0,4487	99,6	2,8±1,3 E+04	5,0±0,2 E 00	0,9834	3,28	-1,5±0,5 E+01	-2,0±0,4 E-03	0,6586	140
Τολουόλιο	6,9±1,0 E-01	0,5787	99,3	1,4±0,5 E+02	2,7±0,1 E 00	0,9804	4,44	-1,9±0,4 E+01	-5,3±0,7 E-03	0,8067	152
Αιθυλοβενζόλιο	9,7±0,8 E-01	0,8177	99,6	4,5±1,0 E 00	1,5±0,1 E 00	0,9836	2,74	-1,8±0,3 E+01	-2,1±0,3 E-02	0,8385	319
m-p-ξυλόλιο	7,7±0,5 E-01	0,8825	100	3,6±0,1 E 00	1,6±0,0 E 00	0,9903	5,09	-9,0±1,8 E 00	-3,1±0,4 E-02	0,8024	56,8
ο-ξυλόλιο	1,0±0,1 E-00	0,7324	102	1,9±0,5 E+01	1,9±0,1 E 00	0,9821	4,72	-2,2±0,4 E+01	-1,1±0,1 E-02	0,8356	14,0
MTBE	1,1±0,2 E-01	0,1549	102	2,9±2,6 E+14	1,4±0,1 E+01	0,9800	3,66	-1,3±0,4 E+01	-2,3±0,4 E-04	0,7209	21,9
TAME	2,0±0,6 E-01	0,1617	101	2,8±2,3 E+11	1,0±0,0 E+01	0,9827	5,07	-2,1±0,8 E+01	-3,9±0,8 E-04	0,6473	27,9
Δείγμα L <sub>750</sub>											
Βενζόλιο	2,1±0,0 E-01	0,9783	103	2,2±0,1 E-01	1,1±0,0 E 00	0,9941	2,36	-2,6±0,6 E-01	-7,1±1,5 E-01	0,6934	21,3
Τολουόλιο	2,6±0,3 E-01	0,5404	97,9	1,5±0,0 E-01	3,1±0,1 E-01	0,9944	2,50	3,3±1,2 E+01	1,2±0,0 E-01	0,9859	5,06
Αιθυλοβενζόλιο	7,5±0,4 E-01	0,9336	95,5	3,8±0,3 E-01	5,3±0,2 E-01	0,9870	3,25	9,1±3,5 E 00	3,1±0,5 E-01	0,8155	27,5
m-p-ξυλόλιο	5,9±0,6 E-01	0,7274	103	4,0±0,2 E-01	3,8±0,1 E-01	0,9932	1,96	1,6±0,6 E+01	3,8±0,3 E-01	0,9589	78,5
ο-ξυλόλιο	4,6±0,4 E-01	0,7892	99,3	2,4±0,1 E-01	3,8±0,1 E-01	0,9911	5,35	1,8±0,7 E+01	2,1±0,2 E-01	0,9324	96,6
MTBE	7,0±0,9 E-02	0,5413	99,4	9,0±0,3 E-02	3,1±0,1 E 00	0,9874	4,15	-8,4±1,8 E+01	-2,1±0,3 E-02	0,8483	207
TAME	9,1±1,3 E-02	0,4910	99,1	3,1±0,3 E-01	3,3±0,1 E 00	0,9831	3,41	-1,3±0,2 E 00	-1,5±0,2 E-02	0,8934	207

Πίνακας 36: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης επιλεγμένων δειγμάτων λιγνίτη στα μοντέλα Henry, Freundlich και Langmuir.





m-p-ξυλόλιο











Διάγραμμα 32 - συνέχεια: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ένωσης στην υδατική φάση (mmol/L) για κάθε ένα από τα δύο εξεταζόμενα δείγματα λιγνίτη – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή ισόθερμης Freundlich.



#### 146



Διάγραμμα 33: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τα δείγματα L και L<sub>750</sub> κατά τη διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων διερεύνησης ανταγωνιστικών φαινομένων – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης.



Διάγραμμα 33 - συνέχεια: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τα δείγματα L και L<sub>750</sub> κατά τη διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων διερεύνησης ανταγωνιστικών φαινομένων – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης.



Διάγραμμα 34: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του δείγματος L για τις ενώσεις BTEX, MTBE και TAME σε υδατικό διάλυμα όλων των ενώσεων και σε υδατικό διάλυμα μόνο με BTEX ή MTBE ή TAME.



Διάγραμμα 35: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του δείγματος L<sub>750</sub> για τις ενώσεις BTEX, MTBE και ΤΑΜΕ σε υδατικό διάλυμα όλων των ενώσεων και σε υδατικό διάλυμα μόνο με BTEX ή MTBE ή ΤΑΜΕ.

Η σειρά προτίμησης του προσροφητικού υλικού ως προς τα επιμέρους συστατικά BTEX σε κάθε περίπτωση, παρέμεινε ίδια.

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα τρία εξεταζόμενα κινητικά μοντέλα προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 37. Το κινητικό μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν και πάλι εκείνο της ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας χημική προσρόφηση. Στο Διάγραμμα 33 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Σε σχέση με τα αποτελέσματα που είχαν προκύψει για τον λιγνίτη, όταν είχαν χρησιμοποιηθεί όλες οι εξεταζόμενες ενώσεις στο προς επεξεργασία υδατικό διάλυμα, προκύπτει ότι απουσία των MTBE και TAME, τα BTEX παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδοδεύτερης τάξης. Ομοίως, ο MTBE και ο TAME, απουσία των BTEX, παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένες τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης, έως και κατά 6 φορές.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η παρουσία των BTEX μειώνει την προσρόφηση των MTBE και TAME από τον λιγνίτη, επιβραδύνοντας παράλληλα την κινητική της προσρόφησής τους, υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες.

Συγκρίνοντας όλα τα παραπάνω αποτελέσματα, με εκείνα που προέκυψαν για τα εξεταζόμενα δείγματα διατομίτη προκύπτει κατ' αρχήν ότι ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης είναι μικρός, ειδικότερα σε σχέση με εκείνον που παρατηρήθηκε για το πρώτο δείγμα διατομίτη <sup>#1</sup>D (240 ώρες). Επίσης, η τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού για τον λιγνίτη είναι υψηλότερη από εκείνη που υπολογίστηκε για όλους τους εξεταζόμενους διατομίτες (επεξεργασμένους και μη).

Η θερμική επεξεργασία του λιγνίτη σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. 750 °C) προκάλεσε θεαματική αύξηση της ειδικής επιφάνειας (BET), αυξάνοντας ανάλογα και την προσροφητική του ικανότητα ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις. Αντιθέτως, η έντονη θέρμανση του διατομίτη σε θερμοκρασία 550 °C προκάλεσε μόνο μικρή αύξηση ή και ελάττωση της ειδικής επιφάνειάς του (BET), ενώ σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες (≥750 °C) παρατηρήθηκε καταστροφή της πορώδους δομής του διατομίτη. Φυσικά το συγκεκριμένο φαινόμενο συνδέεται με την σημαντικά διαφορετική σύσταση, δομή και ιδιότητες των δύο προσροφητικών υλικών (λιγνίτη και διατομίτη).

Τα ανταγωνιστικά φαινόμενα μεταξύ των συστατικών BTEX και των MTBE και TAME γενικά είναι όμοια και στα δύο εξεταζόμενα προσροφητικά υλικά (διατομίτη και λιγνίτη).

	Ψεύδο-πι	ρώτης τάξης μ	ιοντέλο	Ψεύ	ίδο-δεύτερης τά	ξης μοντέλ	0	Δια-σωματιδια	Δια-σωματιδιακής διάχυσης μοντέλο			
Ένωση	k <sub>1</sub> (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>2</sub> (g mmol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol g⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>p</sub> (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)		
Δείγμα L – втех μό	vo											
Βενζόλιο	1,5±0,1 E 00	0,9846	3,12	2,0±0,3 E+03	1,8±0,1 E-03	0,9848	4,17	6,8±1,4 E-04	0,6817	21,0		
Τολουόλιο	2,0±0,1 E 00	0,9925	2,86	3,8±0,2 E+03	1,6±0,0 E-03	0,9942	1,85	5,6±1,4 E-04	0,6277	20,6		
Αιθυλοβενζόλιο	1,6±0,2 E 00	0,9719	4,42	4,2±0,3 E+03	1,3±0,0 E-03	0,9913	2,36	5,0±1,3 E-04	0,6167	26,4		
m-, p-ξυλόλιο	1,7±0,3 E 00	0,9112	9,65	9,1±0,3 E+03	2,3±0,0 E-03	0,9969	0,42	8,0±3,1 E-04	0,4613	24,9		
ο-ξυλόλιο	1,5±0,2 E 00	0,9218	7,02	7,2±0,7 E+03	1,4±0,0 E-03	0,9861	1,67	5,0±1,6 E-04	0,5395	26,3		
Δείγμα L - ΜΤΒΕ ή 1	ΓΑΜΕ μόνο											
MTBE	5,8±1,4 E-01	0,7621	11,2	1,5±0,1 E+03	1,8±0,1 E-03	0,9952	3,79	4,2±0,9 E-04	0,7944	19,8		
TAME	1,1±0,2 E 00	0,9068	5,49	2,5±0,2 E+03	1,6±0,0 E-03	0,9950	2,15	4,6±1,3 E-04	0,7137	18,4		
Δείγμα L750 - BTEX	ίμόνο											
Βενζόλιο	9,4±1,9 E-01	0,8849	16,7	1,9±0,1 E+02	3,6±0,0 E-02	0,9921	1,01	9,5±3,5 E-03	0,6487	21,8		
Τολουόλιο	8,4±2,7 E-01	0,7583	26,2	5,6±0,3 E+02	3,5±0,0 E-02	0,9932	0,34	8,9±0,4 E-03	0,5594	23,6		
Αιθυλοβενζόλιο	9,8±2,0 E-01	0,8850	21,3	5,8±0,2 E+02	3,2±0,0 E-02	0,9962	0,25	8,3±3,6 E-03	0,5635	23,4		
m-, p-ξυλόλιο	9,4±2,7 E-01	0,8038	33,3	6,6±0,5 E+02	6,0±0,0 E-02	0,9852	0,25	1,5±0,7 E-02	0,5307	24,0		
ο-ξυλόλιο	8,8±2,7 E-01	0,7797	26,5	6,1±0,3 E+02	3,5±0,0 E-02	0,9954	1,18	9,0±4,0 E-03	0,5539	23,6		
Δείγμα L750- МТВЕ	ή ΤΑΜΕ μόνο											
MTBE	4,2±1,1 E-01	0,7261	33,8	1,8±0,1 E+02	3,1±0,0 E-02	0,9966	1,43	6,5±2,1 E-03	0,6023	17,9		
TAME	1,0±0,1 E 00	0,9500	23,8	1,8±0,1 E+02	3,4±0,0 E-02	0,9947	16,3	7,0±2,4 E-03	0,5738	18,3		

Πίνακας 37: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων L και L<sub>750</sub> με χρήση χωριστού υδατικού διαλύματος κάθε ένωσης στα μοντέλα κινητικής ψευδο–πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και δια-σωματιδιακής διάχυσης.

Η υπεροχή του λιγνίτη ως προσροφητικό υλικό των εξεταζόμενων ενώσεων έναντι του διατομίτη, ήταν εν μέρει αναμενόμενη. Σκοπός της αναλυτικής μελέτης του λιγνίτη και της σύγκρισης της προσροφητικής του ικανότητας με εκείνη του διατομίτη στόχο έχει την άντληση δεδομένων για την περαιτέρω σύγκριση των δύο υλικών, όχι μόνο σε επίπεδο απόδοσης προσρόφησης, αλλά και οικονομικό και γενικότερα να διερευνηθούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες η χρήση αυτού κρίνεται συμφέρουσα.

## 5.3.2. Ενεργός άνθρακας

Η προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για το εξεταζόμενο δείγμα ενεργού άνθρακα (AC), σε υπερκάθαρο νερό, νερό λίμνης και νερό θαλάσσης παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 36.

Όπως προκύπτει, σε όλες τις περιπτώσεις, ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης είναι ιδιαίτερα μικρός και ίσος με 1 ώρα. Παράλληλα, η τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού στο υπερκάθαρο νερό είναι ιδιαίτερα υψηλή, μεγαλύτερη (έως και κατά ~ 6 φορές) και από εκείνη που καταγράφηκε για το δείγμα L<sub>750</sub> (Διάγραμμα 37). Το συγκεκριμένο φαινόμενο συμβαδίζει απόλυτα με την σημαντικότατη υπεροχή του ενεργού άνθρακα ως προς ειδική επιφάνεια (BET), τον ολικό όγκο πόρων, καθώς και την μέση διάμετρο πόρων από όλα τα εξεταζόμενα δείγματα (λιγνίτη και διατομίτη).

Η τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού στα δύο φυσικά νερά γενικά δεν παρουσίασε κάποια σημαντική μεταβολή σε σχέση με τα αποτελέσματα, που προσδιορίστηκαν, για το υπερκάθαρο νερό (Διάγραμμα 38), σε αντίθεση με αποτελέσματα άλλων μελετών (Rossner and Knappe, 2008, Quinlivan et al., 2005). Ως εκ τούτου, υποδείεται ότι η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις δεν επηρεάζεται από τυχόν ανταγωνιστικά φαινόμενα μεταξύ αυτών και των λοιπών φυσικών συστατικών των δύο υδάτων και/ ή την τιμή του pH της υδατικής μήτρας, τουλάχιστον για τις συγκεκριμένες χρησιμοποιούμενες συγκεντρώσεις των προς προσρόφηση ενώσεων. Ο MTBE και ο TAME παρουσίασαν μια σχεδόν ανεπαίσθητα μεγαλύτερη τάση προσρόφησης στο νερό θαλάσσης, σε σχέση με το νερό λίμνης, φαινόμενο το οποίο ήταν ιδιαίτερα έντονο όταν χρησιμοποιήθηκε διατομίτης ως προσροφητικό υλικό.

Η σειρά προτίμησης του προσροφητικού υλικού ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις είχε ως εξής: m-,pξυλόλιο → ο-ξυλόλιο → αιθυλοβενζόλιο → τολουόλιο → βενζόλιο → MTBE → TAME. Η συγκεκριμένη κατάταξη εν γένει συμφωνεί με την σειρά κατάταξης των συγκεκριμένων ενώσεων ως







Πειραματικά δεδομένα ΑC (νερό λίμνης) ----- Μοντέλο κινητικής ΑC - Μοντέλο κινητικής ΑC (νερό θαλάσσης) ----- Μοντέλο κινητικής ΑC (νερό λίμνης) Διάγραμμα 36 – συνέχεια: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα ενεργού άνθρακα – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης.





Διάγραμμα 37: Ενδεικτική σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα και του δείγματος L<sub>750</sub>, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (αρχική συγκέντρωση ενώσεων, όγκο διαλύματος, μάζα προσροφητικού υλικού, χρόνο προσρόφησης, θερμοκρασία και ανάδευση).



Διάγραμμα 38: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα σε υπερκάθαρο νερό, νερό λίμνης και θαλάσσης, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (αρχική συγκέντρωση ενώσεων, όγκο διαλύματος, μάζα προσροφητικού υλικού, χρόνο προσρόφησης, θερμοκρασία και ανάδευση).

προς τη διαλυτότητά τους στο νερό, την σταθερά του νόμου του Henry και τους συντελεστές κατανομής οκτανόλης – νερού και στον οργανικό άνθρακα (βλ. Πίνακα 1).

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα τρία εξεταζόμενα κινητικά μοντέλα προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 38. Το κινητικό μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν και πάλι εκείνο της ψευδο-δεύτερης

·	Ψεύδο-πρώτης τάξης μοντέλο			Ψεύ	Ψεύδο-δεύτερης τάξης μοντέλο				Δια-σωματιδιακής διάχυσης μοντέλο		
Ενωση	k₁ (h⁻¹)	$\mathbb{R}^2$	Δq (%)	k <sub>2</sub> (g mmol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>p</sub> (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)	
Δείγμα ΑC											
Βενζόλιο	5,0±0,6 E 00	0,8972	12,2	1,5±0,1 E+01	5,0±0,1 E-01	0,9954	10,3	3,8±0,4 E-01	0,8951	31,9	
Τολουόλιο	6,4±0,6 E 00	0,9574	11,3	2,0±0,2 E+01	5,1±0,2 E-01	0,9928	4,00	3,8±0,6 E-01	0,8418	14,5	
Αιθυλοβενζόλιο	8,9±0,6 E 00	0,9741	15,3	3,8±0,2 E+01	4,9±0,1 E-01	0,9943	4,01	3,1±0,8 E-01	0,6581	27,2	
m-p-ξυλόλιο	7,2±0,6 E 00	0,9596	12,0	5,1±0,4 E+01	8,5±0,1 E-01	0,9866	3,70	5,0±1,7 E-01	0,5416	13,6	
ο-ξυλόλιο	6,7±0,9 E 00	0,9209	9,15	4,8±0,2 E+01	4,9±0,1 E-01	0,9965	2,47	3,1±0,9 E-01	0,6350	14,6	
MŤBE	5,1±0,9 E 00	0,8082	167	6,3±1,6 E 00	5,9±0,6 E-01	0,9885	1,71	3,5±0,6 E-01	0,8169	13,4	
TAME	5,6±0,4 E 00	0,9684	24,9	1,1±0,1 E+01	4,8±0,2 E-01	0,9967	1,61	3,7±0,4 E-01	0,8957	13,6	
Δείγμα ΑС ΝΕΡΟ Θ	ΑΛΑΣΣΗΣ										
Βενζόλιο	4,9±0,7 E 00	0,9224	18,6	2,1±0,4 E+01	5,0±0,1 E-01	0,9897	3,61	3,7±0,4 E-01	0,9297	18,0	
Τολουόλιο	5,7±0,6 E 00	0,9579	26,3	2,4±0,2 E+01	5,1±0,2 E-01	0,9978	7,54	3,3±0,5 E-01	0,8846	13,6	
Αιθυλοβενζόλιο	5,3±0,3 E 00	0,9826	17,0	6,3±0,6 E+01	4,9±0,1 E-01	0,9907	4,23	2,5±0,7 E-01	0,7202	14,3	
m-p-ξυλόλιο	5,8±0,6 E 00	0,9528	17,2	7,1±0,3 E+01	8,5±0,1 E-01	0,9971	2,68	3,9±1,6 E-01	0,5409	15,4	
ο-ξυλόλιο	5,8±0,5 E 00	0,9684	22,3	6,6±0,4 E+01	4,9±0,1 E-01	0,9959	2,37	2,6±0,8 E-01	0,6595	17,9	
MTBE	5,8±0,5 E 00	0,9691	96,4	4,8±0,6 E+01	5,9±0,6 E-01	0,9895	0,84	2,5±0,7 E-01	0,7487	19,8	
TAME	5,4±0,6 E 00	0,9543	28,5	1,7±0,3 E+01	4,8±0,2 E-01	0,9958	1,54	2,8±0,3 E-01	0,9437	18,8	
Δείγμα ΑС ΝΕΡΟΛ	ΙΜΝΗΣ										
Βενζόλιο	5,1±0,2 E 00	0,9880	34,6	5,0±0,6 E 00	6,4±0,3 E-01	0,9988	8,18	4,5±0,5 E-01	0,9380	15,5	
Τολουόλιο	6,6±0,2 E 00	0,9963	12,3	5,8±0,9 E 00	5,7±0,4 E-01	0,9978	5,12	3,7±0,5 E-01	0,9030	22,2	
Αιθυλοβενζόλιο	7,0±0,2 E 00	0,9963	13,6	2,6±0,4 E+01	4,2±0,2 E-01	0,9886	4,52	2,7±0,6 E-01	0,7692	18,8	
m-p-ξυλόλιο	6,4±0,5 E 00	0,9674	12,1	4,7±0,2 E+01	6,9±0,1 E-01	0,9949	7,41	4,1±1,4 E-01	0,5883	25,9	
ο-ξυλόλιο	6,6±0,3 E 00	0,9904	7,67	3,1±0,1 E+01	4,7±0,1 E-01	0,9909	4,99	3,0±0,8 E-01	0,7074	20,0	
MTBE	5,6±0,8 E 00	0,8963	73,5	9,4±1,7 E 00	4,2±0,3 E-01	0,9961	1,43	3,3±0,2 E-01	0,9730	17,4	
TAME	5,1±0,4 E 00	0.9636	18,8	1,2±0,2 E+01	4,4±0,2 E-01	0,9964	4,33	3,2±0,4 E-01	0,9275	18,9	

Πίνακας 38: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης του ενεργού άνθρακα στα μοντέλα κινητικής ψευδοπρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και δια-σωματιδιακής διάχυσης (υπερκάθαρο νερό, νερό θαλάσσης και νερό λίμνης). τάξης, υποδεικνύοντας χημική προσρόφηση. Στο Διάγραμμα 36 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Οι τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης για τον ενεργό άνθρακα στις τρεις διαφορετικές υδατικές μήτρες παρουσίασαν διαφορές, με τις υψηλότερες τιμές να καταγράφονται για το νερό της θαλάσσης. Πιο συγκεκριμένα, ταχύτερο ρυθμό προσρόφησης παρουσιάζουν τα ξυλόλια και το αιθυλοβενζόλιο, ενώ το MTBE παρουσιάζει τον βραδύτερο ρυθμό προσρόφησης από όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις. Εξαίρεση αποτελεί το νερό της θαλάσσης, στο οποίο ο MTBE είχε την τέταρτη μεγαλύτερη τιμή της σταθεράς k<sub>2</sub>.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων στον ενεργό άνθρακα γενικά δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα σημαντικά, ανάλογα με την φύση της χρησιμοποιούμενης υδατικής μήτρας. Προσοχή θα πρέπει να δοθεί στον ΜΤΒΕ και στον ΤΑΜΕ, των οποίων η τάση προσρόφησης στο θαλασσινό νερό παρουσιάζεται να είναι πιο έντονη από ότι στο υπερκάθαρο νερό ή το νερό λίμνης.

Όσον αφορά στα ισόθερμα πειράματα προσρόφησης, η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις τρεις εξεταζόμενες ισόθερμες έδωσε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 39. Το ισόθερμο μοντέλο, που περιέγραφε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα και στις δύο περιπτώσεις, ήταν εκείνο του Freundlich. Ενδεικτικά, στο Διάγραμμα 39 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundlich για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Όπως προκύπτει, οι τιμές της σταθεράς 1/n που κατεγράφησαν για το δείγμα AC είναι μικρότερες από εκείνες για το δείγμα L<sub>750</sub>, επιβεβαιώνοντας την υπεροχή του ενεργού άνθρακα ως προσροφητή των εξεταζόμενων ενώσεων, ιδιαίτερα για τον MTBE και τον TAME. Πιο συγκεκριμένα, όλες οι τιμές 1/n, εκτός από εκείνη του MTBE, είναι μικρότερες από την μονάδα, υποδεικνύοντας ευνοϊκή προσρόφηση.

Η προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα διερεύνησης τυχόν ανταγωνιστικών φαινόμενων μεταξύ των εξεταζόμενων ενώσεων, που διεξήχθησαν, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 40.

Ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης παρέμεινε ίσος με 1 ώρα για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις. Η τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού παρουσιάστηκε αυξημένη για τον MTBE και τον TAME (Διάγραμμα 41), υποδεικνύοντας ότι η παρουσία των BTEX στο Πίνακας 39: Αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των ισόθερμων πειραμάτων προσρόφησης του ενεργού άνθρακα στα μοντέλα Henry, Freundlich και Langmuir (υπερκάθαρο νερό).

<u> Т</u>	Μοντέλο Henry			Μοντέλο Freundlich				Μοντέλο Langmuir			
Ενωση	К <sub>н</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K <sub>F</sub> (mmol/g)(L/mmol)¹/n	1/n	R <sup>2</sup>	Δq (%)	K <sub>L</sub> (L/mmol)	Q₀ (mmol/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)
Δείγμα ΑC											
Βενζόλιο	2,6±0,3 E 00	0,4719	47,2	1,3±1,0 E 00	3,7±0,1 E-01	0,9946	2,85	1,8±0,5 E+01	1,1±0,1 E 00	0,9583	15,8
Τολουόλιο	4,0±0,7 E 00	0,2994	69,5	1,5±0,1 E 00	3,2±0,1 E-01	0,9937	51,7	6,5±2,4 E+01	1,0±0,1 E 00	0,9656	115
Αιθυλοβενζόλιο	1,9±0,3 E 00	0,1308	57,1	6,4±0,2 E-01	2,5±0,1 E-01	0,9924	125	5,7±2,4 E+01	5,2±0,3 E-01	0,9767	18,2
m-p-ξυλόλιο	2,5±0,4 E 00	0,0511	82,9	1,2±0,0 E 00	2,1±0,1 E-01	0,9927	26,8	6,4±3,7 E+01	1,1±0,1 E 00	0,9682	755
ο-ξυλόλιο	3,5±0,7 E 00	0,1673	79	9,9±0,4 E-01	2,0±0,1 E-01	0,9915	5,02	1,4±0,7 E+02	8,6±0,4 E-01	0,9811	182
MTBE	6,3±0,4 E-01	0,8251	83,7	9,7±0,3 E-01	1,7±0,0 E 00	0,9971	30,8	-9,9±3,3 E-01	-3,1±0,7 E-01	0,6550	2730
TAME	2,7±0,3 E 00	0,6118	87,9	1,8±0,1 E 00	5,7±0,2 E-01	0,9837	23,8	8,7±1,4 E 00	1,2±0,1 E 00	0,9623	11777



Διάγραμμα 39: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ένωσης στην υδατική φάση (mmol/L) για τον ενεργό άνθρακα και τα δείγματα L και L<sub>750</sub> – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή ισόθερμης Freundlich.

159

Διάγραμμα 39 - συνέχεια: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ένωσης στην υδατική φάση (mmol/L) για τον ενεργό άνθρακα (υπερκάθαρο νερό, νερό θαλάσσης και νερό λίμνης) – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή ισόθερμης Freundlich.





### Διάγραμμα 40: Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τον ενεργό άνθρακα κατά τη διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων διερεύνησης ανταγωνιστικών φαινομένων – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης.



m-p-ξυλόλιο

ο-ξυλόλιο



#### Διάγραμμα 40 - συνέχεια:Προσροφημένη ποσότητα ένωσης (mmol) ανά g προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για τον ενεργό άνθρακα κατά τη διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων διερεύνησης ανταγωνιστικών φαινομένων – πειραματικά δεδομένα και προσαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης.





Διάγραμμα 41: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα για τις ενώσεις BTEX, MTBE και ΤΑΜΕ σε υδατικό διάλυμα όλων των ενώσεων και σε υδατικό διάλυμα μόνο με BTEX ή MTBE ή TAME.

προς επεξεργασία υδατικό διάλυμα παρεμποδίζει την προσρόφηση αυτών, προς επιβεβαίωση αντίστοιχων συμπερασμάτων των *Lin et al. (2002), που προέκυψαν* για δύο διαφορετικά δείγματα ενεργού άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, στην παρουσα διατριβή, όταν ο MTBE και ο TAME ήταν μοναδικές παρούσες ενώσεις, η προσρόφησή τους ήταν έως και κατά ~ 90 % υψηλότερη από ότι όταν τα BTEX ήταν επίσης παρόντα στο υδατικό διάλυμα.

Τα BTEX προτιμώνται αδιαμφισβήτητα από τον ενεργό άνθρακα σε σχέση με τον MTBE και τον TAME, που παρουσιάζουν την μικρότερη τάση προσρόφησης. Η παρουσία των MTBE και TAME στο προς επεξεργασία υδατικό διάλυμα δεν επηρεάζει ουσιαστικά την προσρόφηση των BTEX στον λιγνίτη (Διάγραμμα 39). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των BTEX (π.χ. μικρότερη διαλυτότητα και μεγαλύτερη υδροφοβικότητα) επιτρέπουν την άμεση προσρόφησή τους στην επιφάνεια του λιγνίτη, καλύπτοντας το μεγαλύτερο μέρος της διαθέσιμης επιφάνειας προσρόφησης.

Η σειρά προτίμησης του προσροφητικού υλικού ως προς τα επιμέρους συστατικά BTEX σε κάθε περίπτωση, παρέμεινε ίδια.

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα τρία εξεταζόμενα κινητικά μοντέλα προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 40. Το κινητικό μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν και πάλι εκείνο της ψευδο-δεύτερης

<i>Т</i>	Ψεύδο-π	ρώτης τάξης	μοντέλο	Ψεύ	Ψεύδο-δεύτερης τάξης μοντέλο				ακής διάχυσης	μοντέλο
Ενωση	k₁ (h⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k₂ (g mmol⁻¹ h⁻¹)	q <sub>e</sub> (mmol g⁻¹)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	k <sub>p</sub> (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Δq (%)
Δείγμα ΑС - втех	μόνο									
Βενζόλιο	4,0±0,1 E 00	0,9929	5,81	2,0±0,2 E+01	5,1±0,2 E-01	0,9947	3,83	3,8±0,6 E-01	0,8770	15,0
Τολουόλιο	8,3±0,5 E 00	0,9787	14,7	4,4±0,5 E+01	5,2±0,1 E-01	0,9849	3,27	3,5±0,9 E-01	0,7134	16,0
Αιθυλοβενζόλιο	6,7±0,3 E 00	0,9900	6,48	6,6±0,5 E+01	4,5±0,1 E-01	0,9920	2,02	2,8±0,8 E-01	0,6413	16,8
m-, p-ξυλόλιο	6,3±0,5 E 00	0,9642	11,1	5,5±0,3 E+01	8,5±0,1 E-01	0,9937	1,15	4,8±0,9 E-01	0,5259	17,6
ο-ξυλόλιο	7,0±0,4 E 00	0,9829	10,3	5,2±0,3 E+01	4,9±0,1 E-01	0,9963	1,47	3,1±0,9 E-01	0,6407	17,2
Δείγμα ΑС- мтве	ή ΤΑΜΕ μόνο									
MTBE	6,8±0,4 E 00	0,9754	17,8	1,8±0,2 E+01	7,7±0,3 E-01	0,9825	4,82	5,7±1,0 E-01	0,8049	14,6
TAME	13±1,2 E 00	0,9565	36,9	2,0±0,1 E+01	6,9±0,2 E-01	0,9956	2,87	6,1±1,2 E-01	0,8021	15,3

Πίνακας 40: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης του ενεργού άνθρακα με χρήση χωριστού υδατικού διαλύματος κάθε ένωσης στα μοντέλα κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και δια-σωματιδιακής διάχυσης.

τάξης, υποδεικνύοντας χημική προσρόφηση. Στο Διάγραμμα 40 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις.

Σε σχέση με τα αποτελέσματα που είχαν προκύψει για τον ενεργό άνθρακα, όταν είχαν χρησιμοποιηθεί όλες οι εξεταζόμενες ενώσεις στο προς επεξεργασία υδατικό διάλυμα, προκύπτει ότι απουσία των MTBE και TAME, τα BTEX παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης. Ομοίως, ο MTBE και ο TAME, απουσία των BTEX, παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένες τιμές της σταθεράς του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης, έως και κατά 2,9 φορές.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η παρουσία των BTEX μειώνει την προσρόφηση των MTBE και TAME και από τον ενεργό άνθρακα, επιβραδύνοντας παράλληλα την κινητική της προσρόφησής τους, υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες.

Συγκρίνοντας όλα τα παραπάνω αποτελέσματα, με εκείνα που προέκυψαν για τα εξεταζόμενα δείγματα διατομίτη προκύπτει κατ' αρχήν ότι ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης είναι ιδιαίτερα μικρός, σε σχέση με εκείνους που παρατηρήθηκαν για τα δείγματα του διατομίτη (κατ' ελάχιστο 6 ώρες). Επίσης, η τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού για τον ενεργό άνθρακα είναι υψηλότερη από εκείνη που υπολογίστηκε για όλους τους εξεταζόμενους διατομίτες (επεξεργασμένους και μη). Τόσο η θερμική, όσο και η χημική επεξεργασία του διατομίτη, δεν μπόρεσε σε καμία περίπτωση να επιτύχει τόσο υψηλή προσροφητική ικανότητα όσο εκείνη του ενεργού άνθρακα.

Η υπεροχή του ενεργού άνθρακα ως προσροφητικό υλικό των εξεταζόμενων ενώσεων έναντι του διατομίτη ήταν αδιαμφισβήτητα αναμενόμενη. Σκοπός της αναλυτικής μελέτης του ενεργού άνθρακα, όπως άλλωστε και του λιγνίτη, καθώς και της σύγκρισης της προσροφητικής του ικανότητας με εκείνη του διατομίτη στόχο έχει την άντληση δεδομένων για την περαιτέρω σύγκριση των δύο υλικών, όχι μόνο σε επίπεδο απόδοσης προσρόφησης, αλλά και οικονομικό και γενικότερα να διερευνηθούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες η χρήση αυτού κρίνεται συμφέρουσα.

## 5.3.3. Γενικά

Τα αποτελέσματα, που προέκυψαν για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα διατομίτη, συγκρίθηκαν με εκείνα άλλων μελετών προσρόφησης, όπου εξετάστηκαν οι ίδιες ενώσεις (ενδεχομένως μεταξύ άλλων) και διαφορετικά προσροφητικά υλικά. Επιλεγμένα διαθέσιμα στοιχεία συνοψίζονται στον Πίνακα 41.

				2 11 1	1 15			,			
Προσροφητικ ό υλικό	Ειδική επιφάνεια (BET) (m²/g)	C。 (mg/L)	Άλλες ενώσεις παρούσες	Όγκος επεξεργαζόμενο υ δ/τος (ml)	Μάζα προσροφητικού υλικού (g)	Ανάδευσ η	Χρόνος ισορροπίας (h)	<b>Ϥ</b> ͼ (βάσει κινητικών πειραμάτων) (mmol/g)	Ισόθερμη	1/n	Αναφορά
Βενζόλιο											
Διατομίτης <sup>#1</sup> D <sub>550</sub>	43,30	50	T,E, p-,o-X, MTBE	100	10	Ναι	240	0,0029	Freundlich	3,29	Παρούσα διατριβή
Λιγνίτης L <sub>750</sub>	95,19	50	T,E, m-p-,o-X, MTBE, TAME	40	0,5	Ναι	3	0,0333	Freundlich	1,10	Παρούσα διατριβή
Ενεργός άνθρακας ΑC	1.167	50	T,E, m-p-,o-X, MTBE, TAME	40	0,05	Ναι	1	0,4648	Freundlich	0,37	Παρούσα διατριβή
Ενεργός άνθρακας εμπορίου	560	10	T,E, p-X	50	0,05	Ναι	-	0,102	-	-	Daifullah and Girgis, 2003
Ενεργός άνθρακας από πυρήνες ελιών	848	10	T,E, p-X	50	0,05	Ναι	82	0,054	-	-	Daifullah and Girgis, 2003
Ρητίνες εμπορίου (Ambersorb)	550-1.100	500	T,E,X,	250	0,5	100 rpm	10	0,006	Freundlich	0,25	Lin and Huang, 1999
Νανοϋλικά ΄ από άνθρακα	542,64	60	T,E,X,	100	0,06	180 rpm	4	0,2051	-	-	Lu et al., 2008
Νανοϋλικά από άνθρακα	88,56	200	T,E, p-X	100	0,06	160 rpm	4	2,7179	Langmuir	-	Su et al., 2010a
Τολουόλιο											
Διατομίτης <sup>#1</sup> D <sub>550</sub>	43,30	50	B,E, m-p-,o-X, MTBE	100	10	Ναι	240	0,0032	Freundlich	2,90	Παρούσα διατριβή
Λιγνίτης L <sub>750</sub>	95,19	50	B,E, m-p-,o-X, MTBE, TAME	40	0,5	Ναι	3	0,0331	Freundlich	0,31	Παρούσα διατριβή
Ενεργός άνθρακας ΑC	1.167	50	B,E, m-p-,o-X, MTBE, TAME	40	0,05	Ναι	1	0,4837	Freundlich	0,32	Παρούσα διατριβή
Ενεργός άνθρακας εμπορίου	560	10	B,E, p-X	50	0,05	Ναι	-	0,100	-	-	Daifullah and Girgis, 2003

Πίνακας 41: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής με άλλες μελέτες.

Κεφάλαιο 5

Προσροφητικ ό υλικό	Ειδική επιφάνεια (BET) (m²/g)	C <sub>o</sub> (mg/L)	Άλλες ενώσεις παρούσες	Όγκος επεξεργαζόμενο υ δ/τος (ml)	Μάζα προσροφητικού υλικού (g)	Ανάδευσ η	Χρόνος ισορροπίας (h)	<b>q</b> <sub>e</sub> (βάσει κινητικών πειραμάτων) (mmol/g)	Ισόθερμη	1/n	Αναφορά
Ενεργός άνθρακας από πυρήνες ελιών	848	10	В,Е, р-Х	50	0,05	Ναι	82	0,043	-	-	Daifullah and Girgis, 2003
Ρητίνες εμπορίου (Ambersorb)	550-1.100	500	B,E, X	250	0,5	100 rpm	13,3	0,0053	Freundlich	0,43	Lin and Huang, 1999
Νανοϋλικά από άνθρακα	542,64	60	B,E, X	100	0,06	180 rpm	4	0,3424	-	-	Lu et al., 2008
Νανοϋλικά από άνθρακα	88,56	200	B,E, p-X	100	0,06	160 rpm	4	2,4457	Langmuir	-	Su et al., 2010a
Διατομίτης τροπ. με χλω- ροσιλανόλη	-	10	ο-ξυλόλιο, ναφθαλένιο	20	0,3	Ναι	24	0,0021	Freundlich	1,13	Huttenloch et al., 2001
Αιθυλοβενζόλιο	)										
Διατομίτης <sup>#1</sup> D <sub>550</sub>	43,30	50	B,T, p-,o-X, MTBE	100	10	Ναι	240	0,0055	Freundlich	2,56	Παρούσα διατριβή
Λιγνίτης L <sub>750</sub>	95,19	50	B,T, m-p-,o-X, MTBE	40	0,5	Ναι	3	0,0307	Freundlich	0,53	Παρούσα διατριβή
Ενεργός άνθρακας ΑC	1.167	50	B,T, m-p-,o-X, MTBE	40	0,05	Ναι	1	0,4490	Freundlich	0,25	Παρούσα διατριβή
Ενεργός άνθρακας εμπορίου	560	10	В,Т, р-Х	50	0,05	Ναι	-	0,087	-	-	Daifullah and Girgis, 2003
Ενεργός άνθρακας από πυρήνες ελιών	848	10	В,Т, р-Х	50	0,05	Ναι	82	0,045	-	-	Daifullah and Girgis, 2003
Ρητίνες εμπορίου (Ambersorb)	550-1.100	150	B,T,X	250	0,5	100 rpm	8,3	0,0047	Freundlich	1,06	Lin and Huang, 1999
Νανοϋλικά από άνθρακα	542,64	60	B,T,X	100	0,06	180 rpm	4	0,4292	-	-	Lu et al., 2008
Νανοϋλικά από άνθρακα	88,56	200	В,Т, р-Х	100	0,06	160 rpm	4	2,4057	Langmuir	-	Su et al., 2010a

Κεφάλαιο 5

Προσροφητικ ό υλικό	Ειδική επιφάνεια (BET) (m²/g)	C <sub>o</sub> (mg/L)	Άλλες ενώσεις παρούσες	Όγκος επεξεργαζόμενο υ δ/τος (ml)	Μάζα προσροφητικού υλικού (g)	Ανάδευσ η	Χρόνος ισορροπίας (h)	q <sub>e</sub> (βάσει κινητικών πειραμάτων) (mmol/g)	Ισόθερμη	1/n	Αναφορά
Ξυλόλιο											
Διατομίτης <sup>#1</sup> D <sub>550</sub>	43,30	50	B,T,E, MTBE	100	10	Ναι	240	0,0072 (p-) 0,0048 (o-)	Freundlich	2,54 (p-) 2,33 (o-)	Παρούσα διατριβή
Λιγνίτης L <sub>750</sub>	95,19	50	B,T,E, MTBE TAME	40	0,5	Ναι	3	0,0572 (m,p-) 0,0330 (o-)	Freundlich	0,38 (p-) 0,38 (o-)	Παρούσα διατριβή
Ενεργός άνθρακας ΑC	1.167	50	B,T,E, MTBE TAME	40	0,05	Ναι	1	0,8419 (m,p-) 0,4722 (o-)	Freundlich	0,20 (p-) 0,19 (o-)	Παρούσα διατριβή
Ενεργός άνθρακας εμπορίου	560	10	B,T,E	50	0,05	Ναι	-	0,094 (p-)	-	-	Daifullah and Girgis, 2003
Ενεργός άνθρακας από πυρήνες ελιών	848	10	B,T,E	50	0,05	Ναι	82	0,049 (-p)	-	-	Daifullah and Girgis, 2003
Ρητίνες εμπορίου (Ambersorb)	550-1.100	150	B,T,E	250	0,5	100 rpm	13,3	0,0047	Freundlich	0,83	Lin and Huang, 1999
Νανοϋλικά από άνθρακα	542,64	60	B,T,E	100	0,06	180 rpm	4	0,4387	-	-	Lu et al., 2008
Νανοϋλικά από άνθρακα	88,56	200	B,T,E	100	0,06	160 rpm	4	2,5849	Langmuir	-	Su et al., 2010a
Διατομίτης τροπ. με χλω- ροσιλανόλη	-	10	Τολουόλιο, ναφθαλένιο	20	0,3	Ναι	24	0,0037 (o-)	Freundlich	1,28	Huttenloch et al., 2001
MTBE											
Διατομίτης <sup>#1</sup> D <sub>550</sub>	43,30	100	B,T,E, p-,o-X	100	10	Ναι	240	0,0026	Freundlich	5,21	Παρούσα διατριβή
Λιγνίτης L <sub>750</sub>	95,19	50	B,T,E, m-p-,o-X TAME	40	0,5	Ναι	3	0,0159	Freundlich	3,09	Παρούσα διατριβή
Ενεργός άνθρακας ΑC	1.167	50	B,T,E, m-p-,o-X TAME	40	0,05	Ναι	1	0,3995	Freundlich	1,67	Παρούσα διατριβή
Πολυμερές	782	500	-	500	0,5	Ναι	25	0,2045	Γραμμική	-	Ji et al., 2009

Κεφάλαιο 5

Προσροφητικ ό υλικό	Ειδική επιφάνεια (BET) (m²/g)	C <sub>o</sub> (mg/L)	Άλλες ενώσεις παρούσες	Όγκος επεξεργαζόμενο υ δ/τος (ml)	Μάζα προσροφητικού υλικού (g)	Ανάδευσ η	Χρόνος ισορροπίας (h)	<b>q</b> ε (βάσει κινητικών πειραμάτων) (mmol/g)	Ισόθερμη	1/n	Αναφορά
Ζεόλιθοι	342-368	1	-	25	0,005	-	-	0,05-0,085	Γραμμική	-	Lu et al., 2009
Ζεόλιθοι	416-463	11	-	25	0,005	Ναι	0,5	0,1875-0,5909	Γραμμική	-	Li et al., 2003a
TAME											
Διατομίτης <sup>#3</sup> D <sub>ΗCI</sub>	10,62	5	B,T,E, m-p-,o- X, MTBE	40	2	Nai	6	0,0004	Freundlich	4,55	Παρούσα διατριβή
Λιγνίτης L <sub>750</sub>	95,19	50	B,T,E, m-p-,o- X, MTBE	40	0,5	Ναι	3	0,0194	Freundlich	3,34	Παρούσα διατριβή
Ενεργός άνθρακας ΑC	1.167	50	B,T,E, m-p-,o- X, MTBE	40	0,05	Ναι	1	0,4225	Freundlich	0,57	Παρούσα διατριβή

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι η σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας διαφόρων υποψήφιων προσροφητικών υλικών ως προς συγκεκριμένες ενώσεις είναι δύσκολη, δεδομένου ότι αυτή γενικά μεταβάλλεται ανάλογα με τις εκάστοτε πειραματικές συνθήκες (π.χ. αρχική συγκέντρωση, μάζα προσροφητικού υλικού, θερμοκρασία, ανάδευση, κτλ.). Επομένως, για να πραγματοποιηθεί ασφαλής και αξιόπιστη σύγκριση θα πρέπει να αναφέρονται αναλυτικά και να λαμβάνονται υπόψη οι επιλεχθείσες παράμετροι κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Τόσο για τα BTEX, όσο και για τον MTBE, η τελικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητικού υλικού στην ισορροπία, που προσδιορίστηκε με χρήση διατομίτη (επεξεργασμένου και μη) στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, ήταν ίδιας τάξης μεγέθους με εκείνη, που έχει παρατηρηθεί για ρητίνες (Ambersorb), μια τάξη μεγέθους μικρότερη από εκείνη ορισμένων δειγμάτων ενεργού άνθρακα (π.χ. από πυρήνες ελιών) και δύο έως τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη από εκείνη, σύμφωνα με υφιστάμενες μελέτες.

Πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι στις εν λόγω μελέτες, η «φόρτιση» του προσροφητικού υλικού ήταν εν γένει μεγαλύτερη, κατά δύο έως τέσσερις τάξεις μεγέθους, από ότι στην παρούσα διατριβή, επηρεάζοντας σημαντικά την τελικά προσροφημένη ποσότητα των εξεταζόμενων ενώσεων στην ισορροπία. Επίσης, οι φυσικοί διατομίτες, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, παρουσίαζαν χαμηλή ειδική επιφάνεια σε σχέση τόσο με άλλα δείγματα διατομίτη, που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία, όσο και με τυπικούς ζεόλιθους και ενεργούς άνθρακες, αποτελώντας ενδεχομένως όχι άριστους εκπροσώπους του συγκεκριμένου ορυκτού για τη συγκεκριμένη χρήση.

Ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης στις περισσότερες μελέτες ήταν σημαντικά μικρότερος από ότι στην παρούσα διατριβή, χωρίς όμως απαραίτητα να μειώνει την δυνατότητα αξιοποίησης του διατομίτη ως προσροφητικό υλικό των εξεταζόμενων ενώσεων, ιδιαίτερα σε in-situ εφαρμογές (π.χ. διαπερατά αντιδρώντα φράγματα), όπου μεγάλοι χρόνοι προσρόφησης είναι συχνά διαθέσιμοι.

Από άποψη προσροφητικής ικανότητας, οι (εν γένει χαμηλής ειδικής επιφάνειας και καθαρότητας) διατομίτες της παρούσας διατριβής δεν αποδείχθηκαν βέλτιστοι αντικαταστάτες άλλων εξεταζόμενων ή ήδη χρησιμοποιούμενων προσροφητικών υλικών των εξεταζόμενων κοινών πετρελαϊκών ενώσεων. Εξετάζοντας όμως την απόδοσή τους σε συνάρτηση με το κόστος προμήθειας και/ ή επεξεργασίας τους (όπως αυτή επιλέχτηκε, εφαρμόστηκε και παρουσιάστηκε παραπάνω), η σειρά κατάταξής τους μπορεί να αλλάξει. To κόστος προμήθειας των δύο φυσικών δειγμάτων διατομίτη <sup>#1</sup>D και <sup>#2</sup>D της παρούσας διατριβής δεν είναι γνωστό, καθώς αυτά παραχωρήθηκαν δωρεάν (αν και δυστυχώς όχι σε επαρκείς ποσότητες). Το τρίτο φυσικό δείγμα <sup>#3</sup>D είχε ένα κόστος προμήθειας ίσο με 1,08 €/ kg. Βάσει έρευνας στο διαδίκτυο το εύρος των τιμών για διατομίτη κυμαίνεται από 0,1 έως και 2,4 €/ kg. Ο ενεργός άνθρακας, που χρησιμοποιήθηκε, κόστισε 7,5 €/ kg, ενώ βάσει έρευνας στο διαδίκτυο το εύρος των τιμών για ενεργό άνθρακα μπορεί να κυμανθεί από 2,5 έως και 150 €/ kg. Διαθέσιμες μελέτες, οι οποίες αναφέρονται σε χώρες που διαθέτουν άφθονες ποσότητες διατομίτη (π.χ. Τουρκία) κάνουν λόγο για 500 φορές χαμηλότερη τιμή του διατομίτη έναντι του ενεργού άνθρακα (*Erden et al., 2005, Bahramian et al., 2008*).

Όσον αφορά στις ρητίνες (π.χ. Ambersorb), αυτές παρουσιάζουν κόστος υψηλότερο και από εκείνο του ενεργού άνθρακα, της τάξης των 200 €/ kg, ενώ γενικά οι ζεόλιθοι μπορεί να κοστίζουν από 0,1 (φυσικοί) έως και 150 €/ kg (τεχνητοί) (Διάγραμμα 42).



Διάγραμμα 42: Διακύμανση κόστους διαφορετικών προσροφητικών υλικών.

Βάσει των παραπάνω, η μειωμένη προσροφητική ικανότητα του διατομίτη ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις σε σχέση με άλλα προσροφητικά υλικά, μπορεί να αντισταθμηστεί από την πολύ σημαντικά μειωμένη τιμή, που διαθέτει, έναντι αυτών, καθιστώντας χρήσιμο και αναγκαίο τον υπολογισμό του κόστους ανά προσροφημένο mg ή mmol ένωσης για κάθε περίπτωση, προκειμένου να προκύψει το πλέον συμφέρον προσροφητικό υλικό.

Πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι κατά την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής στόχος ήταν η μεγιστοποίηση της προσροφητικής ικανότητας των διαθέσιμων δειγμάτων διατομίτη μέσω της επεξεργασίας τους, διατηρώντας όμως το συνολικό κόστος του τελικού προσροφητικού υλικού χαμηλό. Για τον λόγο αυτό, τυχόν επεξεργασίες, οι οποίες αναμένονταν να έχουν υψηλό κόστος, είτε λόγω της κατανάλωσης σημαντικών ποσοτήτων ενέργειας, είτε λόγω της χρήσης ακριβών χημικών αντιδραστηρίων, δεν προσεγγίστηκαν καθόλου.

Ενδεικτικό παράδειγμα προς αποφυγή αποτελεί η μελέτη των Huttenloch et al. (2001), όπου χημικά τροποποιημένος με χλωροσιλανόλες διατομίτης, χρησιμοποιήθηκε για την προσρόφηση τολουολίου και ο-ξυλολίου (παρουσία και ναφθαλενίου). Οι προσροφητικές αποδόσεις, που επιτεύχθηκαν (για αρχική συγκέντρωση ίση με 10mg/L, όγκο υδατικού διαλύματος ίσο με 20 ml και μάζα προσροφητικού υλικού ίση με 0,3 g) ήταν στο ίδιο επίπεδο (για την ακρίβεια ελαφριά μικρότερες) με εκείνες που πέτυχε το δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>550</sub> στην παρούσα διατριβή. Παρόλα αυτά το κόστος προμήθειας της χλωροσιλανόλης μόνο, που αποδείχθηκε καταλληλότερη για την χημική επεξεργασία του διατομίτη στην εν λόγω μελέτη, ανέρχεται περίπου στα 385 €/ kg (βάσει έρευνας αγοράς), δηλαδή είναι ~ 50 φορές υψηλότερο από εκείνο του ενεργού άνθρακα! Βάσει αυτών των στοιχείων, για την προσρόφηση π.χ. του τολουολίου από τον τροποιημένο με χλωροσιλανόλες διατομίτη προκύπτει ένα κόστος ~ 183 € / προσροφημένο mmol, έναντι ~ 0,3 € / προσροφημένο mmol, που προκύπτει για το δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>550</sub>.

Αντίστοιχο παράδειγμα αποτελεί και η περίπτωση της μελέτης των *Lin and Huang (1999)*, βάσει της οποίας ρητίνη Ambersorb χρησιμοποιήθηκε για την προσρόφηση BTEX (αρχική συγκέντρωση ίση με 150mg/L, όγκο υδατικού διαλύματος ίσο με 250 ml και μάζα προσροφητικού υλικού ίση με 0,5 g). Οι προσροφητικές αποδόσεις, που επιτεύχθηκαν ήταν στο ίδιο επίπεδο με εκείνες που πέτυχε το δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>550</sub> στην παρούσα διατριβή. Παρόλα αυτά το κόστος προμήθειας της ρητίνης ανέρχεται περίπου στα 200 €/ kg (βάσει έρευνας αγοράς), δηλαδή είναι ~ 25 φορές υψηλότερο από εκείνο του ενεργού άνθρακα! Βάσει αυτών των στοιχείων, για την προσρόφηση π.χ. του τολουολίου από τον τροποιημένο με χλωροσιλανόλες διατομίτη προκύπτει ένα κόστος ~ 38 € / προσροφημένο mmol, έναντι ~ 0,3 € / προσροφημένο mmol, που προκύπτει για το δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>550</sub>.

Και στις δύο προαναφερόμενες μελέτες το κόστος προσρόφησης ενός mmol ένωσης είναι πολλαπλάσιο εκείνου που προκύπτει για ορισμένα δείγματα διατομίτη (π.χ. <sup>#1</sup>D<sub>550</sub>) της παρούσας διατριβής, ακόμη και αν ληφθεί υπόψη η όποια επεξεργασία του δείγματος.

Ως εκ τούτου, προσοχή πρέπει να δοθεί στην όποια σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του διατομίτη με εκείνη άλλων προσροφητικών υλικών ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις, καθώς θα πρέπει πάντα ο παράγοντας κόστος να λαμβάνεται υπόψη.

# 5.4. Προσρόφηση σε στήλες

## 5.4.1. Διατομίτης

Στα πειράματα προσρόφησης σε στήλη χρησιμοποιήθηκε αρχικά ο φυσικός διατομίτης <sup>#3</sup>D και στη συνέχεια το χημικά επεξεργασμένο δείγμα αυτού <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>. Για κάθε περίπτωση προέκυψε μια καμπύλη υπέρβασης (Διάγραμμα 43), βάσει της οποίας αξιολογήθηκε ο χρόνος εξάντλησης και η απόδοση της

όλης προσροφητικής στήλης. Υπενθυμίζεται ότι σε όλα τα πειράματα προσρόφησης σε στήλη χρησιμοποιήθηκε φυσικό νερό λίμνης.

Όπως ήταν αναμενόμενο βάσει των πειραμάτων προσρόφησης διαλείποντος έργου, το χημικά επεξεργασμένο δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> παρουσίασε μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα και κατ' επέκταση η αντίστοιχη στήλη προσρόφησης μεγαλύτερο χρόνο εξάντλησης. Πιο συγκεκριμένα, η προσροφητική ικανότητα της στήλης με τον διατομίτη <sup>#3</sup>D εξαντλήθηκε πλήρως (για ορισμένες ενώσεις, όπως το βενζόλιο και τον MTBE) ήδη μετά από ~ 3 ώρες λειτουργίας, έχοντας επεξεργαστεί ~ 64 ml διαλύματος. Αντιθέτως, η προσροφητική ικανότητα της στήλης με τον διατομίτα της στήλης με τον διατομίτη <sup>#3</sup>D εξαντλήθηκε πλήρως (για ορισμένες ενώσεις, όπως το βενζόλιο και τον MTBE) ήδη μετά από ~ 3 ώρες λειτουργίας, έχοντας επεξεργαστεί ~ 64 ml διαλύματος. Αντιθέτως, η προσροφητική ικανότητα της στήλης με τον διατομίτη <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> εξαντλήθηκε για τον MTBE και τον TAME έπειτα από 6 ώρες λειτουργίας, έχοντας επεξεργαστεί ~ 125 ml διαλύματος. Ως προς τα BTEX, η προσροφητική ικανότητα της συγκεκριμένης στήλης εξαντλήθηκε ακόμη αργότερα (~ 7-8 ώρες). Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η καμπύλη υπέρβασης για τον φυσικό διατομίτη <sup>#3</sup>D να είναι πιο «απότομη» από εκείνην για το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>.

Στον Πίνακα 42 παρουσιάζονται οι τιμές ορισμένων βασικών παραμέτρων, που σχετίζονται άμεσα με την λειτουργία κάθε στήλης προσρόφησης. Συγκεκριμένα, έχει υπολογιστεί η συνολικά προσροφημένη ποσότητα (mmol) κάθε ένωσης ανά μάζα προσροφητικού υλικού (q<sub>e</sub>), ο χρόνος υπέρβασης κατά 50% κάθε στήλης ως προς κάθε ένωση και η απόδοση κάθε στήλης προσρόφησης ως προς κάθε εξεταζόμενη ένωση.

Ένωση	Προσροφητική ικανότητα στήλης q₌ (μmol/g)	Απόδοση στήλης (%)	Χρόνος υπέρβασης 50% (h)
<sup>#3</sup> D			
Βενζόλιο	0,06	85,8	1,12
Τολουόλιο	0,08	86,5	0,98
Αιθυλοβενζόλιο	0,09	74,1	1,09
m-p-ξυλόλιο	0,17	86,2	1,30
ο-ξυλόλιο	0,11	87,1	1,16
MTBE	0,04	85,3	0,74
TAME	0,05	86,9	1,19
<sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub>			
Βενζόλιο	0,16	87,0	2,98
Τολουόλιο	0,16	87,2	3,44
Αιθυλοβενζόλιο	0,17	86,3	4,19
m-p-ξυλόλιο	0,33	86,1	4,28
ο-ξυλόλιο	0,18	87,0	4,09
MTBE	0,10	86,2	1,12
TAME	0,12	84,8	1,56

Πίνακας 42: Παράμετροι απόδοσης προσροφητικών στηλών με <sup>#3</sup>D και <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> (C₀ = 5ppm, F = 21,5 ml/h, m = 35,31 g & 38,36 g, αντίστοιχα).



**Διάγραμμα 43:** Καμπύλη υπέρβασης για τις στήλες προσρόφησης με <sup>#3</sup>D και <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> (C<sub>0</sub> = 5ppm, F = 21,5 ml/h, m = 35,31 g & 38,36 g, αντίστοιχα).





Διάγραμμα 43 - συνέχεια: Καμπύλη υπέρβασης για τις στήλες προσρόφησης με <sup>#3</sup>D και <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> (C<sub>0</sub> = 5ppm, F = 21,5 ml/h, m = 35,31 g & 38,36 g, αντίστοιχα).

Όπως προκύπτει, η στήλη με το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> παρουσίασε υψηλότερη προσροφητική ικανότητα ως προς όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις, έως και κατά ~ 2,5 φορές, σε σχέση με την στήλη με τον φυσικό διατομίτη <sup>#3</sup>D. Επίσης, ο χρόνος υπέρβασης κατά 50% της πρώτης στήλης για κάθε ένωση ήταν σημαντικά υψηλότερος (1,12 – 4,28 ώρες έναντι 0,74-1,30 ώρες), αν και οι αντίστοιχες αποδόσεις κυμαίνονταν γενικά στα ίδια επίπεδα, με μικρές διαφοροποιήσεις.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι ο χρόνος εξάντλησης της εκάστοτε προσροφητικής στήλης δεν ταυτίζεται με τον πραγματικό χρόνο ζωής της, ο οποίος είναι γενικά μικρότερος και καθορίζεται ως ο χρόνος στον οποίο η εκροή της στήλης παρουσιάζει συγκέντρωση ως προς τον εξεταζόμενο ρύπο μεγαλύτερη από την επιθυμητή ή μέγιστη επιτρεπτή τιμή, ανάλογα με την χρήση του υπό επεξεργασία νερού. Η εν λόγω συγκέντρωση π.χ. για το βενζόλιο θα μπορούσε να είναι το όριο δράσης των 0,03 ppm σύμφωνα με την Νέα Ολλανδική Λίστα (New Dutch List) για υπόγεια ύδατα ή των 0,005 ppm για πόσιμο νερό. Ανάλογα με την χρήση και τον στόχο εξυγίανσης, που έχει τεθεί, ο χρόνος ζωής της κάθε προσροφητικής στήλης μπορεί να διαφοροποιηθεί σημαντικά. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, δεν υιοθετείται κάποιος συγκεκριμένος στόχος εξυγίανσης και ως εκ τούτου η σύγκριση των διαφόρων πειραμάτων πραγματοποιείται όχι βάσει του πραγματικού χρόνου ζωής των προσροφητικών στηλών, αλλά του συνολικού χρόνου εξάντλησης αυτών και του χρόνου υπέρβασης 50%.

Δεδομένου ότι τα πειράματα διαλείποντος έργου έδειξαν ότι κατά την προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων ακολουθήθηκε κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο Thomas, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 43 και γραφικά στο Διάγραμμα 43. Η προσαρμογή ήταν ικανοποιητική, δίνοντας συντελεστές προσδιορισμού R<sup>2</sup> μεγαλύτερους από 0,9652.

Για τη διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης κάθε ένωσης στην απόδοση της προσροφητικής στήλης, χρησιμοποιήθηκε ξανά το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> και δύο επιπλέον διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις. Για κάθε περίπτωση προέκυψε η αντίστοιχη καμπύλη υπέρβασης (Διάγραμμα 44), βάσει της οποίας αξιολογήθηκε ο χρόνος ζωής και η απόδοσης της όλης προσροφητικής στήλης.

Η μείωση της αρχικής συγκέντρωσης κάθε εξεταζόμενης ένωσης από τα 5 ppm στα 2,5 ppm και εν συνεχεία στο 1 ppm είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου ζωής της στήλης προσρόφησης από ~ 6 ώρες (λαμβάνοντας υπόψη τον MTBE και τον TAME) σε ~ 9,5 ώρες. Ο όγκος του διαλύματος που επεξεργάστηκε σε αυτό το χρονικό διάστημα ήταν φυσικά αυξημένος και ίσος με ~ 200 ml.

V (ml)

V (ml)

#3DHCI - 2,5 ppm Πειραματικά δεδομένα

#3DHCI - 5 ppm Μοντέλο Thomas

- - #3DHCI-1 ppm Μοντέλο Thomas

#3DHCI - 5 ppm Πειραματικά δεδομένα

#3DHCI - 1 ppm Πειραματικά δεδομένα

--- #3DHCI-2,5 ppm Μοντέλο Thomas

0

.



Διάγραμμα 44: Καμπύλη υπέρβασης για τις στήλες προσρόφησης με #3DHCI και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις (Co = 5 – 2,5 - 1ppm, F = 21,5 ml/h, m = 35,77 g & 34,52 g, αντίστοιχα).

177

V (ml)

Διάγραμμα 44 - συνέχεια: Καμπύλη υπέρβασης για τις στήλες προσρόφησης με #3DHCI και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις (C<sub>0</sub> = 5 – 2,5 - 1ppm, F = 21,5 ml/h, m = 35,77 g & 34,52 g, αντίστοιχα).

#### TAME



Ένωση	k⊤ (L/ mmol h)	Q₀ (μmol/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)
#3D				
Βενζόλιο	5,7±0,4 E+01	4,4±0,4 E-02	0,9810	95,1
Τολουόλιο	3,1±0,2 E+01	3,8±0,7 E-02	0,9840	328
Αιθυλοβενζόλιο	2,9±0,2 E+01	3,7±0,6 E-02	0,9823	73,9
m-p-ξυλόλιο	1,1±0,1 E+01	8,5±1,4 E-02	0,9818	52,0
ο-ξυλόλιο	2,2±0,1 E+01	3,8±0,6 E-02	0,9868	56,7
MTBE	6,0±0,1 E+01	2,7±0,2 E-02	0,9981	10,7
TAME	3,2±0,2 E+01	1,9±0,6 E-02	0,9787	25,5
<sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub>				
Βενζόλιο	1,3±0,1 E+01	9,9±1,5 E-02	0,9728	57,5
Τολουόλιο	1,5±0,1 E+01	9,4±1,5 E-02	0,9652	250
Αιθυλοβενζόλιο	1,6±0,1 E+01	9,5±1,2 E-02	0,9726	176
m-p-ξυλόλιο	8,2±0,5 E+00	2,0±0,2 E-01	0,9782	442
ο-ξυλόλιο	1,5±0,1 E+01	9,9±1,1 E-02	0,9786	78,9
MTBE	2,3±0,1 E+01	4,3±0,8 E-02	0,9839	11,4
TAME	2,7±0,2 E+01	6,0±1,0 E-02	0,9751	21,3

Πίνακας 43:	Αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των πειραμάτων προσρόφησης στήλης
	με φυσικό διατομίτη <sup>#3</sup> D και το δείγμα <sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub> στο μοντέλο Thomas.

Η προσροφητική ικανότητα της στήλης ήταν μικρότερη και στις δύο περιπτώσεις (C<sub>o</sub> = 2,5 ppm και C<sub>o</sub> = 1 ppm), σε σχέση με εκείνην που παρατηρήθηκε για C<sub>o</sub> = 5 ppm (έως και κατά 32,5 % και 66 %, αντίστοιχα). Το συγκεκριμένο φαινόμενο μείωσης της συνολικά προσροφημένης ποσότητας ένωσης ανά μάζα προσροφητικού υλικού, όταν μειώνεται η εισερχόμενη αρχική συγκέντρωση έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες προσρόφησης σε στήλη και μπορεί να αποδοθεί στην μείωση της διαφοράς συγκέντρωσης μεταξύ της διαλυμένης και της προσροφημένης φάσης της ένωσης, η οποία αποτελεί την δρώσα δύναμη της μεταφοράς της μάζας (*Al-Ghouti et al., 2007, 2004, Pan et al., 2005*).

Στον Πίνακα 44 παρουσιάζονται οι τιμές ορισμένων βασικών παραμέτρων, που σχετίζονται άμεσα με την λειτουργία κάθε στήλης προσρόφησης.

Όπως προκύπτει, ο χρόνος υπέρβασης κατά 50% της πρώτης στήλης για κάθε ένωση ήταν υψηλότερος (3,67 – 5,02 ώρες έναντι 5,35 – 5,77 ώρες) σε σχέση με εκείνον της δεύτερης στήλης, αν και οι αντίστοιχες αποδόσεις ήταν ελαφρά μικρότερες.

Δεδομένου ότι τα πειράματα διαλείποντος έργου έδειξαν ότι κατά την προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων ακολουθήθηκε κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο Thomas, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 45 και γραφικά στο Διάγραμμα 44. Η προσαρμογή ήταν αρκετά ικανοποιητική, δίνοντας συντελεστές προσδιορισμού R2 μεγαλύτερους από 0,9784. Η σταθερά kT, αυξάνεται καθώς μειώνεται
η αρχική συγκέντρωση του προς επεξεργασία διαλύματος και αυξάνεται ο χρόνος ζωής της στήλης προσρόφησης.

Ένωση	Προσροφητική ικανότητα	Απόδοση στήλης	Χρόνος υπέρβασης		
1	στήλης q₅ (µmol/g)	(%)	50% (h)		
$^{\#3}D_{HCI} - C_o = 2,5  p\mu$	от				
Βενζόλιο	0,11	85,5	4,02		
Τολουόλιο	0,11	86,0	4,12		
Αιθυλοβενζόλιο	0,12	84,6	4,63		
m-p-ξυλόλιο	0,23	84,1	5,02		
ο-ξυλόλιο	0,14	84,5	4,84		
MTBE	0,08	84,7	3,67		
TAME	0,01	86,5	3,88		
$^{\#3}D_{HCI} - C_o = 1 \text{ ppm}$					
Βενζόλιο	0,05	69,4	5,77		
Τολουόλιο	0,06	76,0	5,35		
Αιθυλοβενζόλιο	0,06	79,7	5,40		
m-p-ξυλόλιο	0,14	81,4	5,67		
ο-ξυλόλιο	0,08	81,6	5,35		
MTBE	0,05	75,3	5,77		
TAME	0,05	82,6	5,47		

Πίνακας 44:	Παράμετροι απόδοσης προσροφητικών στηλών με #3D και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις
	(C₀ = 5 – 2,5 - 1ppm, F = 21,5 ml/h, m = 35,77 g & 34,52 g, αντίστοιχα).

Πίνακας 45:	Αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των πειραμάτων προσρόφησης στήλης
	με διατομίτη <sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub> και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις στο μοντέλο Thomas.

Ένωση	k⊤ (L/ mmol h)	Q₀ (µmol/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)
$^{\#3}D_{HCI} - C_o = 2,5  ppn$	n			
Βενζόλιο	2,1±0,1 E+01	8,0±1,0 E-02	0,9829	31,3
Τολουόλιο	2,6±0,2 E+01	6,8±1,0 E-02	0,9784	22,6
Αιθυλοβενζόλιο	2,9±0,1 E+01	6,8±0,8 E-02	0,9851	20,2
m-p-ξυλόλιο	1,4±0,1 E+01	1,5±0,1 E-01	0,9913	40,7
ο-ξυλόλιο	4,3±0,2 E+01	6,3±0,7 E-02	0,9861	88,0
MTBE	2,7±0,1 E+01	6,7±1,0 E-02	0,9804	20,3
TAME	2,5±0,1 E+01	5,8±0,6 E-02	0,9910	11,24
$^{\#3}D_{HCI} - C_o = 1 \ ppm$				
Βενζόλιο	7,4±0,4 E+01	4,6±0,4 E-02	0,9884	81,3
Τολουόλιο	8,6±0,4 E+01	3,7±0,4 E-02	0,9890	20,6
Αιθυλοβενζόλιο	8,2±0,3 E+01	3,3±0,2 E-02	0,9938	22,2
m-p-ξυλόλιο	3,6±0,2 E+01	6,9±0,6 E-02	0,9905	65,9
ο-ξυλόλιο	1,1±0,1 E+02	3,0±0,3 E-02	0,9884	54,2
MTBE	6,8±0,2 E+01	4,2±0,3 E-02	0,9930	222
TAME	6,3±0,2 E+01	3,3±0,2 E-02	0,9962	8,02

Για τη διερεύνηση της επίδρασης της παροχής του προς επεξεργασία διαλύματος στην απόδοση της προσροφητικής στήλης, χρησιμοποιήθηκε ξανά το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> και δύο επιπλέον διαφορετικές παροχές (40 ml/h και 11 ml/h). Για κάθε περίπτωση προέκυψε η αντίστοιχη καμπύλη υπέρβασης (Διάγραμμα 45), βάσει της οποίας αξιολογήθηκε ο χρόνος ζωής και η απόδοσης της όλης προσροφητικής στήλης. Υπενθυμίζεται ότι οι εξεταζόμενες παροχές διατηρήθηκαν χαμηλές, λαμβάνοντας έτσι υπόψη τον χρόνο ισορροπίας της προσρόφησης (βάσει των πειραμάτων προσρόφησης διαλείποντος έργου) και ορισμένες τυπικές τιμές ροής υπογείων υδάτων.

Η αύξηση της παροχής του προς επεξεργασία υδατικού διαλύματος από τα 21,5 ml/h στα 40 ml/h δεν επέφερε σημαντική αλλαγή στη μορφή της καμπύλης υπέρβασης του MTBE, του TAME, του βενζολίου και του τολουολίου, δηλαδή των κατά φθίνουσα σειρά λιγότερο προσροφημένων ενώσεων. Αντιθέτως, η καμπύλη υπέρβασης του αιθυλοβενζολίου και των ξυλολίων παρουσίασε μια ελαφριά αύξηση της κλίσης της, η οποία δείχνει ότι μπορεί να επεξεργαστεί λίγο μικρότερος όγκος διαλύματος.

Αντιθέτως, η μείωση της παροχής του προς επεξεργασία υδατικού διαλύματος από τα 21,5 ml/h στα 11 ml/h επέφερε σημαντική αλλαγή στη μορφή της καμπύλης υπέρβασης όλων των εξεταζόμενων ενώσεων. Συγκεκριμένα, ο χρόνος ζωής της στήλης προσρόφησης αυξήθηκε σημαντικά (από ~ 6 σε ~ 11 ώρες), ενώ η συνολικά προσροφημένη ποσότητα κάθε ένωσης παρέμεινε σταθερή, με εξαίρεση τον MTBE και τον TAME, για τους οποίους καταγράφηκε αύξηση έως και κατά 1,25 φορές. Ο όγκος του διαλύματος που επεξεργάστηκε στο χρονικό διάστημα των 11 ωρών ήταν περισσότερο από 160 ml.

Το συγκεκριμένο φαινόμενο αύξησης τη προσροφητικής ικανότητας και του χρόνου ζωής της στήλης προσρόφησης με μείωση της παροχής του προς επεξεργασία διαλύματος έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες προσρόφησης και μπορεί να αποδοθεί στον μεγαλύτερο χρόνο επαφής του προσροφητικού υλικού με την προς προσρόφηση ένωση (*Al-Ghouti et al., 2007*).

Στον Πίνακα 46 παρουσιάζονται οι τιμές ορισμένων βασικών παραμέτρων, που σχετίζονται άμεσα με την λειτουργία κάθε στήλης προσρόφησης.

Όπως προκύπτει, ο χρόνος υπέρβασης κατά 50% της δεύτερης στήλης για κάθε ένωση ήταν σημαντικά υψηλότερος (8,09 – 10,27 ώρες έναντι 0,60 – 1,53 ώρες) σε σχέση με εκείνον της πρώτης στήλης, αν και οι αντίστοιχες αποδόσεις δεν ήταν σταθερά αυξημένες ή μειωμένες.

Δεδομένου ότι τα πειράματα διαλείποντος έργου έδειξαν ότι κατά την προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων ακολουθήθηκε κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο Thomas, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 47 και γραφικά στο Διάγραμμα 45. Η προσαρμογή ήταν αρκετά ικανοποιητική, δίνοντας



Διάγραμμα 45: Καμπύλη υπέρβασης για τις στήλες προσρόφησης με <sup>#3</sup>DHCI και διαφορετικές παροχές διαλύματος (Co = 5, F = 21,5 – 40 – 11 ml/h, m = 36,10 g & 36,50 g, αντίστοιχα).







- • •#3DHCI - 40 ml/h Μοντέλο Thomas --

Διάγραμμα 45 - συνέχεια: Καμπύλη υπέρβασης για τις στήλες προσρόφησης με #3DHCI και διαφορετικές παροχές διαλύματος (C<sub>0</sub> = 5, F = 21,5 – 40 – 11 ml/h, m = 35,77 g & 34,52 g, αντίστοιχα).





συντελεστές προσδιορισμού R<sup>2</sup> μεγαλύτερους από 0,9718. Η σταθερά k<sub>τ</sub>, μειώνεται καθώς μειώνεται η παροχή του προς επεξεργασία διαλύματος και αυξάνεται ο χρόνος ζωής της στήλης προσρόφησης.

Ένωση	Προσροφητική ικανότητα στήλης q₌ (μmol/g)	Απόδοση στήλης (%)	Χρόνος υπέρβασης 50% (h)
$^{\#3}D_{HCI} - F= 40 ml/h$			
Βενζόλιο	0,16	85,6	1,53
Τολουόλιο	0,17	83,2	1,48
Αιθυλοβενζόλιο	0,15	83,2	1,34
m-p-ξυλόλιο	0,28	83,1	1,10
ο-ξυλόλιο	0,17	83,6	1,33
MTBE	0,08	82,7	0,60
TAME	0,09	79,8	1,24
$^{\#3}D_{HCI} - F = 11  ml/r$	ו		
Βενζόλιο	0,17	83,4	8,09
Τολουόλιο	0,17	75,3	10,27
Αιθυλοβενζόλιο	0,17	85,5	8,73
m-p-ξυλόλιο	0,35	86,1	9,00
ο-ξυλόλιο	0,18	85,6	9,45
MTBE	0,12	74,5	9,00
TAME	0,15	82,1	9,05

Πίνακας 46:	Παράμετροι απόδοσης προσροφητικών στηλών με #3DHCI και διαφορετικές παροχές διαλύματος (Co
	= 5, F = 21,5 – 40 – 11 ml/h, m = 35,77 g & 34,52 g, αντίστοιχα).

Πίνακας 47: Αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των πειραμάτων προσρόφησης στήλης με διατομίτη <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> και διαφορετικές παροχές διαλύματος στο μοντέλο Thomas.

Ένωση	k⊤ (L/ mmol h)	Q₀ (µmol/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)
<sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub> – F= 40 ml/h				
Βενζόλιο	2,7±0,1 E+01	1,1±0,1 E-01	0,9917	146
Τολουόλιο	2,5±0,1 E+01	9,1±1,2 E-02	0,9901	59,1
Αιθυλοβενζόλιο	3,1±0,2 E+01	7,7±1,0 E-02	0,9904	34,9
m-p-ξυλόλιο	1,3±0,1 E+01	1,3±0,2 E-01	0,9861	57,1
ο-ξυλόλιο	2,7±0,1 E+01	7,3±0,7 E-02	0,9943	24,5
MTBE	5,8±0,6 E+01	5,2±1,6 E-02	0,9718	21,8
TAME	5,0±0,4 E+01	6,7±1,4 E-02	0,9798	21,5
$^{\#3}D_{HCI} - F = 11  ml/h$				
Βενζόλιο	8,3±0,3 E+00	1,5±0,0 E-01	0,9914	12,0
Τολουόλιο	8,9±0,3 E+00	1,6±0,1 E-01	0,9944	25,8
Αιθυλοβενζόλιο	9,9±0,6 E+00	1,1±0,1 E-01	0,9775	45,7
m-p-ξυλόλιο	4,4±0,3 E+00	2,4±0,3 E-01	0,9779	60,6
ο-ξυλόλιο	8,9±0,5 E+00	1,2±0,1 E-01	0,9835	12,8
MTBE	1,1±0,1 E+01	1,4±0,2 E-01	0,9803	118
TAME	1,1±0,1 E+01	1,2±0,1 E-01	0,9777	154

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της στήλης προσρόφησης με διατομίτη <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> αυξάνεται όσο μικρότερη είναι η αρχική συγκέντρωση και η παροχή του εισερχόμενου προς επεξεργασία υδατικού διαλύματος, ενώ αντιθέτως η συνολική προσροφητική της ικανότητα αυξάνεται όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική συγκέντρωση και όσο μικρότερη είναι η παροχή του εισερχόμενου προς επεξεργασία υδατικού διαλύματος. Η σειρά προτίμησης των εξεταζόμενων ενώσεων παραμένει ίδια με εκείνη που παρατηρήθηκε και στα πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου, ενώ γενικά η προσροφητική ικανότητα του δείγματος <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> στα πειράματα στήλης παρουσιάζεται μειωμένη σε σχέση με εκείνη που παρατηρήθηκε στα πειράματα διαλείποντος έργου.

### 5.4.2. Συνδυασμός διατομίτη και λιγνίτη

Πειράματα προσρόφησης σε στήλη πραγματοποιήθηκαν επίσης χρησιμοποιώντας συνδυασμό διατομίτη <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> και λιγνίτη L<sub>750</sub>, προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη απόδοση προσρόφησης, με χαμηλό πάντα κόστος (τουλάχιστον σε σχέση με τον ενεργό άνθρακα). Συγκεκριμένα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατασκευάστηκαν δύο στήλες προσρόφησης, που περιείχαν 90 % διατομίτη και 10 % λιγνίτη, η μια σε πλήρη ανάμιξη και η άλλη σε 3 διακριτά στρώματα (διατομίτης – λιγνίτης – διατομίτης). Για κάθε περίπτωση προέκυψε μια καμπύλη υπέρβασης (Διάγραμμα 46), βάσει της οποίας αξιολογήθηκε ο χρόνος ζωής και η απόδοσης της όλης προσροφητικής στήλης.

Όπως ήταν αναμενόμενο βάσει των πειραμάτων προσρόφησης διαλείποντος έργου, ο λιγνίτης βελτίωσε σε κάποιον βαθμό την προσροφητική ικανότητα της στήλης προσρόφησης (έως και κατά 2 φορές), αυξάνοντας παράλληλα τον χρόνο ζωής της. Πιο συγκεκριμένα, η προσροφητική ικανότητα της στήλης εξαντλήθηκε πλήρως (για ορισμένες ενώσεις, όπως το βενζόλιο και τον MTBE) μετά από ~ 9 ώρες λειτουργίας, έχοντας επεξεργαστεί ~ 200 ml διαλύματος, ενώ ως προς τα BTEX, η προσροφητική ικανότητα της παραπάνω είναι η καμπύλη υπέρβασης για τον συνδυασμό διατομίτη και λιγνίτη να είναι πιο «απότομη» από εκείνην για το δείγμα <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub>.Οι καμπύλες υπέρβασης των δύο στηλών προσρόφησης, που περιείχαν λιγνίτη, σχεδόν ταυτίζονταν, ανεξάρτητα με το αν ο λιγνίτης είχε αναμιχθεί με τον διατομίτη ή τοποθετηθεί στην στήλη ως χωριστό στρώμα.

Στον Πίνακα 48 παρουσιάζονται οι τιμές ορισμένων βασικών παραμέτρων, που σχετίζονται άμεσα με την λειτουργία κάθε στήλης προσρόφησης.



Διάγραμμα 46: Καμπύλη υπέρβασης για τις στήλες προσρόφησης με #3DHCI κιαι L750 ως μίγμα και διακριτά στρώματα (Co = 5, F = 21,5 ml/h, m = 26,84 g & 30,03 g, αντίστοιχα).



- • #3DHCI + L750 μίγμα Μοντέλο Thomas - - #3DHCI + L750 στρώματα Μοντέλο Thomas

Διάγραμμα 46 - συνέχεια: Καμπύλη υπέρβασης για τις στήλες προσρόφησης με #3DHCI κιαι L750 ως μίγμα και διακριτά στρώματα (Co = 5, F = 21,5 ml/h, m = 26,84 g & 30,03 g, αντίστοιχα).



Ένωση	Προσροφητική ικανότητα στήλης q₅ (μmol/g)	Απόδοση στήλης (%)	Χρόνος υπέρβασης 50% (h)
<sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub> – L <sub>750</sub> μίγμα			
Βενζόλιο	0,29	86,1	3,91
Τολουόλιο	0,30	85,4	4,19
Αιθυλοβενζόλιο	0,33	85,2	4,56
m-p-ξυλόλιο	0,63	86,6	4,70
ο-ξυλόλιο	0,35	87,3	4,84
MTBE	0,20	84,9	3,35
TAME	0,23	87,4	2,19
<sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub> – L <sub>750</sub> στρώμ	ατα		
Βενζόλιο	0,23	85,9	3,77
Τολουόλιο	0,25	86,4	3,86
Αιθυλοβενζόλιο	0,26	86,4	4,33
m-p-ξυλόλιο	0,54	86,5	4,84
ο-ξυλόλιο	0,28	87,1	4,47
MTBE	0,19	86,5	2,88
TAME	0,21	87,5	2,28

**Πίνακας 48:** Παράμετροι απόδοσης προσροφητικών στηλών με  $^{#3}$ D<sub>HCI</sub> και L<sub>750</sub> σε διαφορετικές διατάξεις (C<sub>0</sub> = 5, F = 21,5 ml/h, m = 26,84 g & 30,03 g, αντίστοιχα).

Όπως προκύπτει, ο χρόνος υπέρβασης κατά 50% της πρώτης στήλης ήταν γενικά υψηλότερος σε σχέση με εκείνον της δεύτερης στήλης. Ομοίως αυξημένη ήταν και η προσροφητική ικανότητα της πρώτης στήλης ως προς κάθε εξεταζόμενη ένωση, αν και οι αντίστοιχες αποδόσεις της ήταν ίδιες με εκείνες της δεύτερης στήλης.

Δεδομένου ότι τα πειράματα διαλείποντος έργου έδειξαν ότι κατά την προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων ακολουθήθηκε κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο Thomas, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 49 και γραφικά στο Διάγραμμα 46. Η προσαρμογή ήταν αρκετά ικανοποιητική, δίνοντας συντελεστές προσδιορισμού R<sup>2</sup> μεγαλύτερους από 0,9741. Η σταθερά k<sub>T</sub> είναι γενικά σταθερή και στις δύο στήλες, ενώ αντιθέτως η σταθερά Q<sub>0</sub>, η οποία εκφράζει τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα της στήλης, παρουσιάζεται υψηλότερη στην περίπτωση που ο λιγνίτης έχει αναμιχθεί καλά με τον λιγνίτη, πριν την εισαγωγή του μέσα στην στήλη.

Ένωση	k <sub>T</sub> (L/ mmol h)	Q₀ (µmol/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)
<sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub> – L <sub>750</sub> μίγμα				
Βενζόλιο	1,1±0,0 E+01	2,0±0,2 E-01	0,9915	27,0
Τολουόλιο	1,2±0,1 E+01	2,0±0,2 E-01	0,9885	17,1
Αιθυλοβενζόλιο	1,4±0,1 E+01	1,8±0,3 E-01	0,9812	17,6
m-p-ξυλόλιο	5,6±0,3 E+00	3,8±0,4 E-01	0,9880	14,9
ο-ξυλόλιο	1,3±0,0 E+01	1,8±0,1 E-01	0,9969	29,6
MTBE	1,7±0,1 E+01	1,5±0,2 E-01	0,9837	38,0
TAME	1,7±0,1 E+01	1,1±0,2 E-01	0,9753	46,9
<sup>#3</sup> D <sub>HCI</sub> – L <sub>750</sub> μίγμα				
Βενζόλιο	1,2±0,1 E+01	1,7±0,0 E-01	0,9741	31,3
Τολουόλιο	1,1±0,1 E+01	1,7±0,2 E-01	0,9879	22,6
Αιθυλοβενζόλιο	1,3±0,0 E+01	1,5±0,1 E-01	0,9953	20,2
m-p-ξυλόλιο	5,7±0,3 E+00	3,5±0,4 E-01	0,9826	40,7
ο-ξυλόλιο	1,2±0,1 E+01	1,5±0,1 E-01	0,9916	88,0
MTBE	1,4±0,1 E+01	1,2±0,2 E-01	0,9894	20,3
TAME	1,2±0,1 E+01	1,0±0,1 E-01	0,9894	11,2

Πίνακας 49: Αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των πειραμάτων προσρόφησης στήλης με <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> και L<sub>750</sub> σε διαφορετικές διατάξεις στο μοντέλο Thomas.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η ανάμιξη του διατομίτη <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> με τον θερμικά τροποποιημένο λιγνίτη, μπορεί να αυξήσει την απόδοση μιας προσροφητικής στήλης (έως και δύο φορές για κάποιες από τις εξεταζόμενες ενώσεις), χωρίς να αυξάνει σημαντικά το κόστος αυτής. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το κόστος του λιγνίτη εκτιμάται ότι κυμαίνεται σε μόλις 0,15 € / Kg. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί το συμπέρασμα ότι η διαμόρφωση προσροφητικής στήλης με ομοιόμορφα κατανεμημένο προσροφητικό υλικό (μίγμα λιγνίτη – διατομίτη) είναι πιο αποδοτική από τον σχηματισμό διακριτών αλλεπάλληλων στρωμάτων από κάθε υλικό.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του συνόλου των πειραμάτων προσρόφησης σε στήλες της παρούσας διατριβής με εκείνα άλλων μελετών, προκύπτει ότι η προσροφητική ικανότητά του διατομίτη <sup>#3</sup>D<sub>HCI</sub> γενικά υστερεί σε σχέση με εκείνη άλλων προσροφητικών υλικών, όπως ορισμένων ρητινών (*Lin and Huang, 1999, Annessini et al., 2000*). Παράλληλα όμως, το κόστος του διατομίτη και του λιγνίτη είναι σημαντικά μικρότερο από εκείνο των χρησιμοποιούμενων σε εκείνες τις μελέτες προσροφητικών υλικών, έως και κατά 100 φορές. Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν και μελέτες προσρόφησης, ειδικά όσον αφορά στον MTBE, όπου χρησιμοποιείται ενεργός άνθρακας ως πληρωτικό υλικό στηλών προσρόφησης (*Abu-Lai et al., 2010*), επιτυγχάνοντας χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα από αυτήν του διατομίτη, όπως υπολογίστηκε στην παρούσα διατριβή.

## Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα

Η μελέτη της προσρόφησης των κοινών πετρελαϊκών ρύπων BTEX, MTBE και TAME από υδατικά διαλύματα με χρήση διατομίτη οδήγησε στη διεξαγωγή συγκεκριμένων, πρακτικών συμπερασμάτων, που μπορούν αφενός να αξιοποιηθούν από επιστήμονες, που δραστηριοποιούνται στον τομέα της αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών και αφετέρου να αποτελέσουν βάση για περαιτέρω έρευνα προς αυτήν την κατεύθυνση.

Η εξέταση τριών διαφορετικών δειγμάτων διατομίτη (#1D, #2D και #3D) έδειξε ότι το εν λόγω ορυκτό δύναται να παρουσιάσει σημαντικά διαφοροποιημένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες, ανάλογα με την προέλευση και την σύστασή του (ορυκτολογική και χημική) και κατ' επέκταση διαφορετική προσροφητική ικανότητα ως προς τους εξεταζόμενους ρύπους. Το δείγμα <sup>#1</sup>D, αν και είχε χαμηλή καθαρότητα (ποσοστό SiO<sub>2</sub> μόλις 67%), διέθετε μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από το δείγμα <sup>#3</sup>D (38,40 έναντι 13,04 m<sup>2</sup>/g), το οποίο ως εμπορικό προϊόν παρουσίαζε την μεγαλύτερη καθαρότητα (ποσοστό SiO<sub>2</sub> ίσο με 89%). Ως εκ τούτου, η προσροφητική ικανότητα του δείγματος <sup>#1</sup>D ήταν η μεγαλύτερη που καταγράφηκε.

Η σύσταση του διατομίτη καθορίζει επίσης την επίδραση που θα έχουν οι διάφορες συνήθεις διεργασίες επεξεργασίας αυτού (είτε θερμικές, είτε χημικές) στα χαρακτηριστικά αυτού και κατά συνέπεια στην προσροφητική του ικανότητα. Η θέρμανση του φυσικού διατομίτη <sup>#1</sup>D και <sup>#2</sup>D στους 550 °C επέφερε αύξηση της ειδικής επιφάνειάς του, ενώ αντιθέτως η θέρμανση του φυσικού διατομίτη <sup>#3</sup>D στην ίδια θερμοκρασία επέφερε μικρή μείωση αυτής, γεγονός το οποίο μπορεί να συνδεθεί με την έντονη παρουσία προσμίξεων στα δύο πρώτα δείγματα.

Παρόλα αυτά, το μέγεθος της ειδικής επιφάνειας του διατομίτη δεν αποτελεί κατ' ανάγκη τον βασικό μάρτυρα της προσροφητικής ικανότητάς του, καθώς οι φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειάς του καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την προσρόφηση των εξεταζόμενων σε αυτόν ενώσεων. Το δείγμα του φυσικού διατομίτη <sup>#3</sup>D, που προέκυψε έπειτα από χημική επεξεργασία αυτού με υδροχλωρικό οξύ (<sup>#3</sup>D<sub>HCl</sub>), αν και διέθετε μικρότερη ειδική επιφάνεια από τον φυσικό διατομίτη <sup>#3</sup>D παρουσίασε υπερδιπλάσια προσροφητική ικανότητα, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί σε μεταβολές της σύστασης του φυσικού διατομίτη (π.χ. απομάκρυνση διαφόρων συστατικών, όπως ασβέστιο, σίδηρο, μαγνήσιο, κα. και οξειδίων αυτών), λόγω της χρήσης του ισχυρού οξέος και κατ' επέκταση των ιδιοτήτων της επιφάνειάς του.

Εν γένει, από την θερμική επεξεργασία και των τριών διαφορετικών δειγμάτων φυσικού διατομίτη, προέκυψε το συμπέρασμα ότι η εφαρμογή θερμοκρασίας ίσης με 550 °C επιφέρει μεγιστοποίηση της προσροφητικής ικανότητάς του, είτε μέσω της αύξησης της ειδικής επιφάνειάς του, είτε μέσω της πρόκλησης φυσικοχημικών μεταβολών της επιφάνειάς τους (π.χ. μεταβολή είδους και αριθμού αντιδρώντων σημείων – reactive sites, εκρόφηση νερού, pH, κα.). Υψηλότερες θερμοκρασίες (π.χ. 1.150 °C), οι οποίες θεωρητικά προσδίδουν μεγαλύτερη υδροφοβικότητα στον διατομίτη και κατ' επέκταση μεγαλύτερη πιθανότητα προσρόφησης οργανικών ενώσεων σε αυτόν, επιφέρουν καταστροφικές αλλαγές στη πορώδη δομή του, μειώνοντας δραματικά την ειδική του επιφάνεια, τον ολικό όγκο των πόρων του και ως εκ τούτων και την προσροφητική του ικανότητα.

Η δε χημική επεξεργασία του διατομίτη με χρήση ισχυρών οξέων και βάσεων (με παράλληλη εφαρμογή θερμικής επεξεργασίας ή όχι) επιτυγχάνει άριστο εξευγενισμό αυτού, με σχεδόν πλήρη απομάκρυνση όλων των πιθανών προσμίξεών του. Εντούτοις, ο εν λόγω εξευγενισμός όχι μόνο δεν συνοδεύεται απαραίτητα από αύξηση της ειδικής επιφάνειας του διατομίτη, αλλά αντιθέτως μπορεί να προκαλέσει μείωση αυτής. Σε κάθε περίπτωση η απομάκρυνση των προσμίξεων του διατομίτη επιφέρει σημαντική αύξηση της προσροφητικής του ικανότητας, γεγονός το οποίο μπορεί επίσης να αποδοθεί εν μέρει στην μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της επιφάνειάς του. Η χρήση υδροχλωρικού οξέος παρουσιάζεται επαρκής για την μεγιστοποίηση της προσροφητικής του ικανότητας, της προσροφητικής του ικανότητας.

Ο διατομίτης παρουσιάζει σταθερή σειρά προτίμησης των εξεταζόμενων ενώσεων, η οποία συμφωνεί με την σειρά κατάταξης των συγκεκριμένων ενώσεων ως προς τη διαλυτότητά τους στο νερό, την τιμή της σταθεράς του νόμου του Henry και τους συντελεστές κατανομής οκτανόλης – νερού και στον οργανικό άνθρακα. Η πλέον διαλυτή στο νερό και λιγότερο πτητική στην υδατική φάση ένωση, με τις μικρότερες τιμές των προαναφερόμενων συντελεστών κατανομής (MTBE), παρουσιάζει την μικρότερη προσρόφηση και το αντίστροφο. Αποτέλεσμα των προαναφερόμενων ιδιοτήτων και της απορρέουσας σειράς προτίμησης των εξεταζόμενων ρύπων είναι η ανάπτυξη έντονων φαινομένων ανταγωνισμού μεταξύ των συστατικών BTEX και των MTBE και TAME. Συγκεκριμένα, η παρουσία των BTEX μειώνει την προσρόφηση των MTBE και TAME από τον διατομίτη, επιβραδύνοντας παράλληλα την κινητική της προσρόφησής τους, υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες.

Η προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων στον διατομίτη, αν και μπορεί να συγκριθεί ποσοτικά με εκείνην αρκετών άλλων προσροφητικών μέσων (π.χ. ρητινών ή ακόμη και ορισμένων ειδών ενεργού άνθρακα), που έχουν εξεταστεί, βάσει της διεθνούς βιβλιογραφίας, κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα και από αυτήν που παρατηρήθηκε για τον λιγνίτη και τον ενεργό άνθρακα της παρούσας διδακτορικής διατριβής και από εκείνην που έχει επιτευχθεί από προσροφητικά υλικά άλλων μελετών. Ενδεικτικά, η μέγιστη προσροφητική ικανότητα, που παρουσίασε το δείγμα <sup>#1</sup>D<sub>550</sub>, είναι δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από εκείνην του ενεργού άνθρακα. Παρόλα αυτά, ο διατομίτης παρουσιάζει έως και τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερο κόστος από εκείνο του ενεργού άνθρακα, καθιστώντας την ενδεχόμενη χρήση αυτού αν όχι συμφέρουσα, τουλάχιστον ισότιμη, όσον αφορά στο υπολογιζόμενο κόστος ανά μάζα προσροφημένου ρύπου (π.χ. € / προσροφημένο mmol).

Πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι οι διατομίτες, που εξετάστηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, αποτελούν χαμηλής καθαρότητας διατομίτες με μικρή ειδική επιφάνεια σε σχέση με τις μέσες καταγεγραμμένες τιμές. Βάσει τούτου, οι προσροφητικές αποδόσεις που επιτεύχθηκαν μπορούν να θεωρηθούν ως συντηρητικές, με σημαντικά περιθώρια βελτίωσης αν χρησιμοποιηθούν διαφορετικά δείγματα διατομίτη, με ευνοϊκότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά.

Η προσρόφηση των εξεταζόμενων ρύπων στον διατομίτη επηρεάζεται σημαντικά από το είδος της υδατικής μήτρας στην οποία αυτοί βρίσκονται, με αποτέλεσμα η εκπόνηση πειραμάτων προσρόφησης με χρήση φυσικού νερού να κρίνεται αναγκαία προϋπόθεση για τον σχεδιασμό και την υλοποίηση πλήρους κλίμακας εφαρμογών. Η εν λόγω επιρροή για την πλειοψηφία των εξεταζόμενων ενώσεων είναι αρνητική, δηλαδή ταυτίζεται με μείωση της προσροφητικής ικανότητας του διατομίτη. Παρόλα αυτά οι ιδιότητες της εκάστοτε υδατικής μήτρας και των εξεταζόμενων ενώσεων είναι αιδιότητες της εκάστοτε υδατικής μήτρας και των εξεταζόμενων ενώσεων είναι αυτά οι ιδιότητες της εκάστοτε υδατικής μήτρας και των εξεταζόμενων ενώσεων είναι αυτά που καθορίζουν το είδος και τον βαθμό της επιρροής, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το νερό θαλάσσης και τους MTBE και TAME, ο συνδυασμός των οποίων επέφερε ελάχιστη μείωση της προσρόφησής τους στον διατομίτη, λόγω της αυξημένης ιοντικής δύναμης του θαλασσινού νερού και της σχετικά έντονης πολικότητας των συγκεκριμένων αιθέρων.

Σε κάθε περίπτωση η κινητική της προσρόφησης των εξεταζόμενων ενώσεων στον διατομίτη μπορεί να περιγραφεί πολύ ικανοποιητικά από το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης, το οποίο παρέχει συγκεκριμένες τιμές, τόσο του ρυθμού της προσρόφησης κάθε ένωσης στον διατομίτη, όσο και της θεωρητικά μέγιστης προσροφητικής ικανότητας αυτού. Αντίστοιχα, το μοντέλο ισόθερμης, που προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα της παρούσας διδακτορικής διατριβής, είναι εκείνο του Freundlich, δείχνοντας όμως για την συντριπτική πλειοψηφία των εξεταζόμενων δειγμάτων λιγνίτη μη ευνοϊκή προσρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων.

Η εκρόφηση των εξεταζόμενων ενώσεων από τον εξαντλημένο διατομίτη δεν θεωρείται ιδιαίτερα έντονη, αν και στην περίπτωση χρήσης φυσικού νερού λίμνης φτάνει σε ποσοστό 22 %. Αντιθέτως, τα παρατηρούμενα ποσοστά εκρόφησης στην περίπτωση του νερού θαλάσσης είναι ακόμη μικρότερα. Σε κάθε περίπτωση προκύπτει ότι το ποσοστό της προσροφημένης ποσότητας κάθε ένωσης, που εκροφάται, μειώνεται καθώς αυξάνεται η αρχικά προσροφημένη ποσότητα. Το συγκεκριμένο, έστω περιορισμένου βαθμού, φαινόμενο εκρόφησης των εξεταζόμενων ενώσεων από τον διατομίτη οφείλει να ληφθεί υπόψη πριν και κατά τη διάρκεια μιας ενδεχόμενης εφαρμογής πλήρους κλίμακας και ιδιαίτερα in-situ, προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα επιβάρυνσης των επεξεργασμένων υδάτων.

Όσον αφορά στις δυνατότητες αναγέννησης του εξαντλημένου διατομίτη, αποδεικνύεται ότι με θέρμανση αυτού σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (105 °C) επιτυγχάνεται πλήρης αναγέννηση αυτού, για τουλάχιστον πέντε διαδοχικές χρήσεις. Η πτητικότητα των εξεταζόμενων ενώσεων επιτρέπει τη μερική αναγέννηση του εξαντλημένου διατομίτη ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου (~ 20 °C), φαινόμενο το οποίο θα πρέπει αφενός να ελέγχεται για την αποφυγή της ανεξέλεγκτης έκλυσης των εκροφούμενων ρύπων στην ατμόσφαιρα και αφετέρου να αξιοποιηθεί, με στόχο την ελαχιστοποίηση της θερμοκρασίας στην οποία επιτυγχάνεται πλήρης αναγέννηση του εξαντλημένου διατομίτη.

Υπό συνθήκες χρήσης του διατομίτη ως «προσροφητικό φίλτρο» (δηλαδή στα πειράματα προσρόφησης σε στήλες και όχι διαλείποντος έργου), η προσροφητική ικανότητα αυτού παρουσιάζεται μειωμένη, ως αποτέλεσμα της επίδρασης της ροής του προς επεξεργασία υδατικού διαλύματος στη διεργασία της προσρόφησης. Αύξηση αυτής παρατηρείται όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση των εξεταζόμενων ενώσεων στο παρεχόμενο διάλυμα και όσο μειώνεται ο ρυθμός διοχέτευσης αυτού στην προσροφητική στήλη, γεγονός το οποίο ταυτίζεται με επιμήκυνση του χρόνου παραμονής του διαλύματος εντός αυτής.

Ο όγκος του ρυπασμένου ύδατος, που μπορεί να επεξεργαστεί από μια προσροφητική στήλη διατομίτη ανά μάζα πληρωτικού υλικού, παρουσιάζεται πολύ χαμηλός, αυξάνοντας σημαντικά την συνολικά απαιτούμενη ποσότητα διατομίτη σε μια πλήρους κλίμακας εφαρμογή. Ως εκ τούτου, κρίνεται θεμιτή η λεπτομερής μελέτη των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας μιας τέτοιας στήλης, με εμβάθυνση στον προσδιορισμό της βέλτιστης παροχής και την εξασφάλιση ομαλής και ομοιόμορφης ροής του προς επεξεργασία διαλύματος εντός αυτής (αποφυγή εμφάνισης προτιμώμενων διαδρομών).

Η ανάμιξη του διατομίτη με άλλα προσροφητικά υλικά, όπως λιγνίτη, μπορεί να αυξήσει την προσροφητική ικανότητα μιας αντίστοιχης στήλης προσρόφησης, διατηρώντας παράλληλα το όλο κόστος κατασκευής και λειτουργίας αυτής σε χαμηλά επίπεδα. Ανάμιξη του διατομίτη μπορεί να επιδιωχθεί επίσης και με άλλα μη προσροφητικά κατ' ανάγκη υλικά, με στόχο την βελτιστοποίηση (ομαλοποίηση και ισοκατανομή) της ροής του προς επεξεργασία διαλύματος εντός αυτής.

Βάσει των πολλαπλών πειραμάτων διαλείποντος έργου, που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, αλλά και των διερευνητικών πειραμάτων προσρόφησης σε στήλη, προκύπτει ότι ο διατομίτης αποτελεί ένα αρκετά ικανό προσροφητικό υλικό των εξεταζόμενων ενώσεων, ακόμη και όταν δεν διαθέτει τα βέλτιστα δυνατά απαιτούμενα χαρακτηριστικά (π.χ. τη μέγιστη δυνατή ειδική επιφάνεια) και παρουσιάζει δυνατότητες ενίσχυσης της προσροφητικής του ικανότητας με εφαρμογή σχετικά απλών και όχι ακριβών επεξεργασιών. Οι προσδιορισθείσες προσροφητικές δυνατότητες, σε συνδυασμό με την αφθονία του, το χαμηλό του κόστος και τις δυνατότητες αναγέννησης αυτού, καθιστούν περισσότερο από ενδιαφέρουσα την περαιτέρω μελέτη αυτού, με στόχο τον προσδιορισμό συγκεκριμένων προϋποθέσεων και περιορισμών, που απαιτεί η χρήση αυτού στην αντιμετώπιση πραγματικών προβλημάτων αποκατάστασης ρυπασμένων υδάτων από BTEX, MTBE, TAME και ενδεχομένως κι άλλους τυπικούς πετρελαϊκούς ρύπους.

- Abu-Lail L., Bergendahl J.A. and Thompson R.W. (2010) Adsorption of methyl tertiary butyl ether on granular zeolites: Batch and column studies, J. Hazard. Mater., Vol. 178, pp. 363-369.
- Achten C., Kolb A. and Püttmann W. (2001) Methyl tert-butyl ether (MTBE) in urban and rural precipitation in Germany, Atmosp. Environ., Vol. 35, pp. 6337-6345.
- Adamis Z., Tatrai E., Honmas K., Six E. and Ungvary G. (2000) In vitro and in vivo tests for determination of the pathogenicity of quartz, diatomaceous earth, mordenite and clinoptilolite, Ann. Occup. Hyg., Vol. 44(1), pp. 67-74.
- Adams C.D., Sutherland J. and Kekobad J. (2002) Comparative treatment study of MTBE and alternative fuel oxygenates, Final Report, University of Missouri-Rolla.
- Agdi K., Bouaid A., Martin Esteban A., Fernandez Hernando P., Azmani A. and Camara C. (2000) Removal of atrazine and four organophosphorus pesticides from environmental waters by diatomaceous earth-remediation method, J. Environ. Monitor., Vol. 2, pp. 420-423.
- Akin S., Ross C.M. and Kovscek A.R. (2008) Combination of well log and pore-scale data to predict petrophysical properties of diatomite, J. Petrol. Sci. Eng., Vol. 60, pp. 133-149.
- Akyüz S., Akyüz T. and Ozer N.M. (2001) FT-IR spectroscopic investigations of benzidine and bipyridyls adsorbed on diatomite from Anatolia, J. Mol. Struct., Vol. 565-566, pp. 493-496.
- Al-Degs Y., Khraisheh M.A.M. and Tutunji M.F. (2001) Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite, Water Res., Vol. 35 (15), pp. 3724–3728.
- Al-Degs Y.S., Khraisheh M.A.M., Allen S.J. and Ahmad M.N. (2009) Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon, J. Hazard. Mater., Vol. 165, pp. 944-949.
- Al-Ghouti M., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M. and Allen S. (2005) Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study, J. Colloid Interface Sci., Vol. 287, pp. 6–13.
- Al-Ghouti M., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M. and Allen S. (2007) Microcolumn studies of dye adsorption onto manganese oxides modified diatomite, J. Hazard. Mater., Vol. 146, pp. 316-327.
- Al-Ghouti M.A., Al-Degs Y.S., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N. and Allen S.J. (2009a) Mechanisms and chemistry of dye adsorption on manganese oxides-modified diatomite, J. Environ. Manage., Vol. 90, pp. 3520-3527.
- Al-Ghouti M.A., Al-Degs Y.S., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N. and Allen S.J. (2009b) Mechanisms and chemistry of dye adsorption on manganese oxides-modified diatomite, J. Environ. Manage., Vol. 90, pp 3520-3527.
- Al-Ghouti M.A., Al-Degs Y.S., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N. and Allen S.J. (2009) Mechanisms and chemistry of dye adsorption on manganese oxides-modified diatomite, J. Environ. Manage., Vol. 90, pp. 3520-3527.
- Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M. and Tunuji M. (2004) Flow injection potentiometric stripping analysis for study of adsorption of heavy metal ions onto modified diatomite, Chem. Eng. J., Vol. 104, pp. 83-91.
- Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J. and Ahmad M.N.M. (2003) The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, J. Environ. Manage., Vol. 69, pp. 229-238.
- Al-Qodah Z., Lafi W.K., Al-Anber Z, Al-Shannag M. and Harahsheh A. (2007) Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica, Desalination, Vol. 217, pp 212–224.
- Alvarez E., Blanco J., Avila P. and Khapp C. (1999) Activation of monolithic catalysts based on diatomaceous earth for sulfur dioxide oxidation, Catal. Today, Vol. 53, pp. 557-563.
- Anderson M.A. (2000) Removal of MTBE and other organic contaminants from water by sorption to high silica zeolites, Environ. Sci. Technol., Vol. 34, pp. 725-727.
- Annesini M.C., Gironi F. and Monticelli B. (2000) Removal of oxygenated pollutents from wastewater by polymeric resins: data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds, Wat. Res., Vol. 34, pp. 2989-2996.

- Arik E. (2003) Synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by the carbo-thermal reduction and nitridation of diatomite, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 53, pp. 2005-2014.
- Arnaud L., Thi Lan H.T., Brostaux Y. and Haubruge E. (2005) Efficacy of diatomaceous earth formulations admixed with grain against populations of Tribolium castaneum, J. Stored Prod. Res., Vol. 41, pp. 121-130.
- Arpa C., Başyilmaz E., Bektas S., Genc O. and Yürüm Y. (2000) Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water, Fuel Proces. Technol., Vol. 68, pp. 111-120.
- Athanassiou C.G. and Korunić Z. (2007) Evaluation of two new diatomaceous earth formulations, enhanced with abamectin and bitterbarkomycin, against four stored-grain beetle species, J. Stored Prod. Res., Vol. 43, pp. 468-473.
- Athanassiou C.G., Kavallieratos N.G. and Meletsis C.M. (2007) Insecticidal effect of three diatomaceous earth formulations, applied alone or in combination, against three stored-product beetle species on wheat and maize, J. Stored Prod. Res., Vol. 43, pp. 330-334.
- Bahramian B., Ardejani F.D., Mirkhani V. and Badii K. (2008) Diatomite-supported manganese schiff base: an efficient catalyst for oxidation of hydrocarbons, Appl. Catal. A-Gen., Vol. 345, pp. 97-103.
- Belpoggi F., Soffritti M., Minardi F., Bua L., Cattin E. and Maltoni C. (2002) Results of long-term carcinogenicity bioassays on tert-amyl-methyl-ether (TAME) and di-isopropyl-ether (DIPE) in rats, Ann. N. Y. Acad. Sci., Vol. 982, pp. 70-86.
- Bertke E.M. (1964) The effect of ingestion of diatomaceous earth in white rats: a subacute toxicity test, Toxicol. Appl. Pharm., Vol. 6, pp. 284-291.
- Beskow R. (1978) Silicosis in diatomaceous earth factory workers in Sweden, Scand. J. Respir. Dis., Vol. 59, pp. 216-221.
- Bhardwaj V. and Mirliss M.J. (2001) Diatomaceous Earth Filtration for Drinking Water, National Drinking Water Clearinghouse, West Virginia University.
- Bi E., Haderlein S.B. and Schmidt T.C. (2005) Sorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) to synthetic resins, Wat. Res., Vol. 39, pp. 4164-4176.
- Carmody O., Frost R., Xi Y. and Kokot S. (2007) Adsorption of hydrocarbons on organo-clays implications for oil spill remediation, J. Colloid Interface Sci., Vol. 305, pp. 17-24.
- Chaisena A. and Rangsriwatananon K. (2005) Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite, Mater. Lett., Vol. 59, pp. 1474-1479.
- Chaisena A. and Rangsriwatananon K. (2005) Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite, Mater. Lett., Vol. 59, pp. 1474-1479.
- Chanbang Y., Arthur F.H., Wilde G.E. and Throne J.E. (2007b) Efficacy of diatomaceous earth and methoprene, alone and in combination, against Rhyzopertha dominica (F.) (Coleoptera: Bostrichidae) in rough rice, J. Stored Prod. Res., Vol. 43, pp. 396-401.
- Chang F., Qu J., Liu H., Liu R. and Zhao X. (2009) Fe–Mn binary oxide incorporated into diatomite as an adsorbent for arsenite removal: Preparation and evaluation, J. Colloid Interface Sci., Vol. 338, pp. 353-358.
- Chauhan D. and Sankararamakrishnan N. (2011) Modeling and evaluation on removal of hexavalent chromium from aqueous systems using fixed bed column, J. Hazard. Mater., Vol. 185, pp. 55-62.
- Chisala B.N., Tait N.G. and Lerner D.N. (2007) Evaluating the risks of methyl tertiary butyl ether (MTBE) pollution of urban groundwater, J. Contam. Hydrol., Vol. 91, pp. 128-145.
- Chu H., Cao D., Dong B. and Qiang Z. (2010) Bio-diatomite dynamic membrane reactor for micropolluted surface water treatment, Wat. Res., Vol. 44(5), pp. 1573-1579.
- Crittenden J.C. (1999) Class Notes, Michigan Technological University, Houghton, MI.
- Daifullah A.A.M. and Girgis B.S. (2003) Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX, Colloid Surface A., Vol. 214, pp. 181-193.
- De Castro Dantas T.N., Dantas Neto A.A. and De A. Moura M.C.P. (2001) Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated With microemulsion, Wat. Res., Vol. 35(9), pp. 2219-2224.
- Deeb R.A., Scow K.M. and Alvarez-Cohen L. (2000) Aerobic MTBE biodegradation: an examination of past studies, current challenges and future research directions, Biodegradation, Vol. 11, pp. 171-186.

- Dewsbury P., Thornton F.S. and Lerner N.D. (2003) Improved analysis of MTBE, TAME, and TBA in petroleum fuel-contaminated groundwater by SPME using deuterated internal standards with GC-MS, Environ. Sci. Technol., Vol. 37, pp 1392-1397.
- Duraia E.-S.M., Burkitbaev M., Mohamedbakr H., Mansurov Z. and Tokmolden S. (2010) Growth of carbon nanotubes on diatomite, Vacuum, Vol. 84, pp. 464-468.
- Dutra F.R. and Valley G. (1965) Diatomaceous earth pneumoconiosis, Arch. Environ. Health, Vol. 11, pp. 613-619.
- Ediz N, Bentli İ. and Tatar İ. (2010) Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcinations, Int. J. Miner. Process., Vol. 94, pp. 129-134.
- Elden H., Morsy G. and Bark M. (2010) Diatomite: its characterization, modifications and applications, Asian J. Mater. Sci., Vol. 2(3), pp. 121-136.
- EPA Environmental Protection Agency (1998) MTBE Fact Sheet #2: Remediation of MTBE Contaminated Soil and Groundwater, Office of Solid Waste and Emergency Response.
- EPA Environmental Protection Agency (2004) Technologies for Treating MTBE and Other Fuel Oxygenates, Office of Solid Waste and Emergency Response.
- EPA, Environmental Protection Agency, http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/benzene.html
- EPA, Environmental Protection Agency, http://www.epa. gov/ttnatw01/ hlthef/xylenes.html
- EPA, Environmental Protection Agency, http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/ethylben.html
- EPA, Environmental Protection Agency, http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/toluene.html
- Erdem E., Çölgeçen G. and Donat R. (2005) The removal of textile dyes by diatomite earth, J. Colloid Interface Sci., Vol. 582, pp. 314-319.
- European Chemicals Bureau (2001) MTBE: Risk Assessment, EEC Council Regulation.
- Farbitus H., Martiensenn M., Kukla S., Balcke G., Rohwerder T., Weis H. and Schirmer M. (2005) How to Cope with MTBE at Contaminated MegaSites?, Proceed. International Conference CONSOIL 2005, Bordeaux, France.
- Faulde M.K., Scharninghausen J.J. and Cavaljuga S. (2006) Toxic and behavioural effects of different modified diatomaceous earths on the German cockroach, Blattella germanica (L.) (Orthoptera: Blattellidae) under simulated field conditions, J. Stored Prod. Res., Vol. 42, pp. 253-263.
- Fischer A., Muller M. and Klasmeier J. (2004) Determination of Henry's law constant for methyl tert-butyl ether (MTBE) at groundwater temperatures, Chemosphere, Vol. 54, pp. 689-694.
- Fragoulis D., Stamatakis M.G., Chaniotakis E. and Columbus G. (2004) Characterization of lightweight aggregates produced with clayey diatomite rocks originating from Greece, Mater. Charact., Vol. 53, pp. 307-316.
- Fuchs D., Lechleitner M., Artner-Dworzak E., Hausen A., Jarosch E., Widner B., Patsch J., Pfeiffer K.P. and Wachter H. (1997) Oral intake of diatomaceous earth lowers blood cholesterol, Proceed. 11th International Symposium on Atherosclerosis, Paris, France.
- Futalan C.M., Kan C.-C., Dalida M.L., Pascua C. and Wan M.-W. (2011) Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite, Polymers, Vol. 83, pp. 697-704.
- Galán E., González I., Mayoral E. and Miras A. (1993) Properties and applications of diatomitic materials from SW Spain, Appl. Clay Sci., Vol. 8, pp. 1-18.
- Galán E., González I., Mayoral E., Miras A. (1993) Properties and applications of diatomitic materials from SW Spain, Appl. Clay Sci., Vol. 8, pp. 1-18.
- Gao B., Jiang P., An F., Zhao S. and Ge Z. (2005) Studies on the surface modification of diatomite with polyethyleneimine and trapping effect of the modified diatomite for phenol, Appl. Surf. Sci., Vol. 250, pp. 273-279.
- Goren R., Baykara T. and Marsoglu M. (2002a) Effects of purification and heat treatment on pore structure and composition of diatomite, British Ceram. Trans., Vol. 101(4), pp. 177-180.
- Goren R., Baykara T. and Marsoglu M. (2002b) A study on the purification of diatomite in hydrochloric acid, Scand. J. Metal., Vol. 31, pp. 115-119.
- Gören R., Baykara T., Marsoglu M. (2002) Effects of purification and heat treatment on pore structure and composition of diatomite, British Ceramic Transactions, Vol. 101(4), 177-180.
- Goren R., Gocmez and Ozgur C. (2006) Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina, Ceram. Int., Vol. 32, pp. 407-409.
- Guitart C., Bayona J.M. and Readman J.W. (2004) Sources, distribution and behaviour of methyl tertbutyl ether (MTBE) in the Tamar Estuary, UK, Chemosphere, Vol. 57, pp. 429-437.

- Gürel A. and Yildiz A. (2007) Diatom communities, lithofacies characteristics and paleoenvironmental interpretation of Pliocene diatomite deposits in the Ihlara–Selime plain (Aksaray, Central Anatolia, Turkey), J. Asian Eart Sci., Vol. 30, pp. 170-180.
- Gürü M., Venedik D. and Murathan A. (2008) Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite, J. Hazard. Mater., Vol. 160, pp. 318-323.
- Hadjar H., Hamdi B., Jaber M., Brendle J., Kessaissia Z., Balard H., Donnet J.B. (2008), Elaboration and characterisation of new mesoporous materials from diatomite and charcoal, Micropor. Mesopor. Mat., Vol. 107, pp. 219-226.
- Ho Y.-S. (1995) Adsorption of heavy metals from waste streams by peat, Ph.D. thesis, University of Birmingham, Birmingham, UK.
- Ho Y.-S. (2005) Comments on "Chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl) aminomethyl1]4methyl-6-formyl-phenol: equilibrium and kinetics of copper (II) adsorption", Polymer, Vol. 46, pp. 1451-1452.
- Ho Y.-S. (2006) Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods, Wat. Res., Vol. 40, pp. 119-125.
- Ho Y.-S. and McKay G. (1998) Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, Trans IChemE, Vol. 76 (2), pp. 183-191.
- Ho Y.-S. and McKay G. (1999) Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash, J. Environ. Sci. Health, Vol. A34(5), pp. 1179-1204.
- Ho Y.-S. and McKay G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Wat. Res., Vol. 34(3), pp. 375-742.

Hoffman B.T. and Kovscek A.R. (2005) Displacement front stability of steam injection into high porosity diatomite rock, J. Petrol. Sci. Eng., Vol. 46, pp. 253-266.

Hughes J.M., Weil H., Checkoway H., Jones R.N., Henry M.M., Heyer N.J., Seixas N.S. and Demers P.A. (1998) Radiographic evidence of silicosis eisk in the diatomaceous earth industry, Am. J. Respir. Crit. Care Med., Vol. 158, pp. 807-814.

Hung H.W., Lin T.-F., Baus C., Sacher F. and Brauch H.-J. (2005) Competitive and hindering effects of natural organic matter on the adsorption of MTBE onto activated carbons and zeolites, Environ. Technol., Vol. 26, pp. 1371-1382.

Hung H-W. and Lin T.-F. (2006) Adsorption of MTBE from contaminated water by carbonaceous resins and mordenite zeolite, J. Hazard. Mater., Vol. B135, pp. 210-217.

Huttenloch P., Roehl K.E. and Czurda K. (2001) Sorption of nonpolar aromatic contaminants by chlorosilane surface modified natural minerals, Environ. Sci. Technol., Vol. 35, pp. 4260-4264.

Huttunen H., Wyness L.E. and Kalliokoski P. (1997) Identification of environmental hazards of gasoline oxygenate tert-amyl methyl ether (TAME), Chemosphere, Vol. 35(6), pp. 1199-1214.

Hwang I.-C., Kwak H.-Y. and Park S.-J. (2010) Determination and prediction of K<sub>ow</sub> and dimensionless Henry's constant (H) for 6 ether compounds at several temperatures, J. Ind. Eng. Chem., Vol. 16, pp. 629-633.

IndexMundi, http://www.indexmundi.com/en/ commodities/minerals/diatomite/diatomite\_t5.html Indian Bureau of Mines, http://ibm.nic.in /diatomite.pdf

Jacobs J., Motzer W., Guertin J., Herron C., Abbot D., Fahrenthold P., Niebanck M. and Stanin F. (2001) MTBE : Effects on Soil and Groundwater Resources, Lewis Publishers.

Jang M., Min S.-H., Park J.K. and Tlachac E.J. (2007) Hydrous ferric oxide incorporated diatomite for remediation of arsenic contaminated groundwater, Environ. Sci. Technol., Vol. 41, pp. 3322-3328.

- Ji B., Shao F., Hu G., Zheng S., Zhang Q. and Xu Z. (2009) Adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) from aqueous solution by porous polymeric adsorbents, J. Hazard. Mater., Vol. 161, pp. 81-87.
- Jia Y., Han W., Xiong G. and Yang W. (2008) A method for diatomite zeolitization through steamassisted crystallization with in-situ seeding, Mater. Lett., Vol. 62, pp. 2400-2403.
- Jia Y., Hana W., Xiong G. and Yang W. (2007) Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Sci. Technol. Adv. Mat., Vol. 8, pp. 106-109.
- Jing Z., Maeda H., loku K. and Ishida E.H. (2007) Hydrothermal synthesis of mesoporous materials from diatomaceous earth, Mater. Interf. Electrochem., Vol. 53(8), pp. 2114-2122.
- Kadey F.L. (1983) Diatomite, Industrial Minerals and Rocks, 5th Edition, S.J. Lefond, ed., AIME, New York, pp. 677-708.

- Kaufhold S., Dohrmann R. and Ulrichs C. (2008) Shelf life stability of diatomites, Appl. Clay Sci., Vol. 41, pp. 158-164.
- Kavallieratos N.G., Athanassiou C.G., Michalaki M.P., Batta Y.A., Rigatos H.A., Pashalidou F.G., Balotis, G.N., Tomanović Ž. and Vayias B.J. (2006) Effect of the combined use of Metarhizium anisopliae (Metschinkoff) Sorokin and diatomaceous earth for the control of three stored-product beetle species, Crop. Prot., Vol. 25, pp. 1087-1094.
- Kawabe Y., Suto K., Inque C. and Chida T. (1999) Enhancement of the specific growth rate of thiobacillus ferrooxidans by diatomaceous earth, J. Biosci. Bioeng., Vol. 88(4), pp. 374-379.
- Keller A.A., Sandall O.C., Rinker R.G., Mitani M.M., Bierwagen B. and Snodgrass M.J. (2000) An Evaluation of Physicochemical Treatment Technologies for Water Contaminated with MTBE, Ground Water Monit. R., Vol. 20, pp. 114-126.
- Khraisheh M.A.M., Al-degs Y.S. and Mcminn W.A.M. (2004) Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite, Chem. Eng. J., Vol. 99, pp. 177–184.
- Khraisheh M.A.M., Al-Ghouti M.A., Ghouti S.J., Allen S.J. and Ahmad M.N. (2005) Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite, Wat. Res., Vol. 39, pp. 922-932.
- Knappe D.R.U. and Rossner Campos A.A. (2005) Effectiveness of high-silica zeolites for the adsorption of methyl tertiary-butyl ether from natural water, Wat. Sci. Technol., Vol. 5(5), pp. 83-91.
- Knox C.R., Sabatini A.D. and Canter W.L. (1993) Subsurface Transport and Fate Processes, Lewis Publishers.
- Kolb A. and Püttmann W. (2006a) Methyl tert-butyl ether (MTBE) in finished drinking water in Germany, Environ. Pollut., Vol. 140, pp. 294-303.
- Kolb A. and Püttmann W. (2006a) Methyl tert-butyl ether (MTBE) in snow samples in Germany, Atmosp. Environ., Vol. 40, pp. 76-86.
- Korunić Z. (1997) Rapid assessment of the insecticidal value of diatomaceous earths without conducting bioassays, J. Stored Prod. Res., Vol. 33(3), pp. 219-229.
- Korunić Z. (1998) Diatomaceous earths, a group of natural insecticides, J. Stored Prod. Res., Vol. 34(2,3), pp. 87-97.
- Köseoglu R., Köksal F., Şiftci E. and Akkurt M. (2005) Identification of paramagnetic radicals in girradiated natural diatomite minerals by electron paramagnetic resonance, J. Mol. Struct., Vol. 733, pp. 151-154.
- Kumar P.A. and Chakraborty S. (2009) Fixed-bed column study for hexavalent chromium removal and recovery by short-chain polyaniline synthesized on jute fiber, J. Hazard. Mater., Vol. 162, pp. 1086-1098.
- Lagergren S. (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances, K. Sven. Vetensk. Handl., Vol. 24(4), pp. 1-39.
- Legge R.T. and Rosencrantz E. (1932) Observation and studies on silicosis by diatomaceous silica, Am. J. Public Health, Vol. 20, pp. 1055-1060.
- Letterman (ed.), Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies 5th ed., American Water Works Association, McGraw-Hill, New York.
- Li E., Zeng X. and Fan Y. (2009) Removal of chromium ion (III) from aqueous solution by manganese oxide and microemulsion modified diatomite, Desalination, Vol. 238, pp. 158-165.
- Li S., Tuan V.A., Noble R.D. and Falconer J.L. (2003a) MTBE adsorption on all-silica β zeolite, Environ. Sci. Technol., Vol. 37, pp. 4007-4010.
- Li X., Bian C., Chen W., He J., Wang Z., Xu N. and Xue G. (2003) Polyaniline on surface modification of diatomite: a novel way to obtain conducting diatomite fillers, Appl. Surf. Sci., Vol. 207, pp. 378-383.
- Li X., Li X. and Wang G. (2005) Fibrillar polyaniline/diatomite composite synthesized by one-step in situ polymerization method, Appl. Surf. Sci., Vol. 249, pp. 266-270.
- Li X., Li X., Dai N. and Wang G. (2009) Large-area fibrous network of polyaniline formed on the surface of diatomite, Appl. Surf. Sci., Vol. 255, pp. 8276-8280.
- Lin J. and Wang L. (2009) Comparison between linear and non-linear forms of pseudofirst-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon, Front. Environ. Sci. Engin. China, Vol. 3(3), pp. 320–324.
- Lin J.X., Zhan S.L., Fang M.H. and Yang H. (2008) Comments on "Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay", Appl. Clay Sci., Vol. 41, pp. 105-106.

- Lin S.H. and Huang C.Y. (1999) Adsorption of BTEX from aqueous solution by macroreticular resins, J. Hazard. Mater., Vol. A70, pp. 21-37.
- Lin S.H., Wang C.S. and Chang C.H. (2002) Removal of methyl tert-butyl ether from contaminated water by macroreticular resin, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 41, pp. 4116-4121.
- Lin T.F., Liu C.L., Yang F.C. and Hung H.W. (2003) Effect of residual chlorine on the analysis of geosmin, 2-MIB and MTBE in drinking water using the SPME technique, Wat. Res., Vol. 37, pp 21-26.
- Liu H., Lua G., Guo Y., Guo Y. and Wang J. (2006) Chemical kinetics of hydroxylation of phenol catalyzed by TS-1/diatomite in fixed-bed reactor, Chem. Eng. J., Vol. 116, pp. 179-186.
- Liu Z., Fan T., Zhou H., Zhang D., Gong X., Guo Q and Ogawa H. (2007) Synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> composites derived from a diatomite template, Bioinspir. Biomim., Vol. 2, pp. 30-35.
- Lu C., Su F. and Hu S. (2008) Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions, Appl. Surf. Sci., Vol. 254, pp. 7035-7041.
- Lu J., Xu F. and Cai W. (2008) Adsorption of MTBE on nano zeolite composites of selective supports, Micropor. Mesopor. Mat., Vol. 108, pp. 50-55.
- Lu J., Xu F., Wang D., Huang J. and Cai W. (2009) The application of silicalite-1/fly ash cenosphere (S/FAC) zeolite composite for the adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE), J. Hazard. Mater., Vol. 165, pp. 120-125.
- Massachusetts Department of Environmental Protection (2009) Standards & Guidelines for Contaminants in Massachusetts Drinking Water (www.mass.gov).
- Mazzoni A.D. and Aglietti E.F. (1994) Study of carbonitriding from diatomaceous earth, Mater. Chem. Phys., Vol. 37, pp. 344-348.
- McAllister S.D., Ponraj R., Chenga I.F. and Edwards D.B. (2007) Increase of positive active material utilization in lead-acid batteries using diatomaceous earth additives, J. Power Sources, Vol. 173, pp. 882-886.
- Metcalf and Eddy (2003) Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Michalaki M., Athanassiou C.G., Kavallieratos N.G., Batta Y.A. and Balotis G.N. (2006) Effectiveness of Metarhizium anisopliae (Metschinkoff) Sorokin applied alone or in combination with diatomaceous earth against Tribolium confusum Du Val larvae: Influence of temperature, relative humidity and type of commodity, Crop. Prot., Vol. 25, pp. 418-425.
- Moller M., Munz C. and Lothenbach B. (2005) Predicting Mehtyl-Tert-Butylether (MTBE) concentrations in the environment in Switzerland using multimedia models, Proceed. International Conference CONSOIL 2005, Bordeaux, France.
- NICNAS, 2001 (National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, http://www.nicnas. gov.au/publications/car/new/na/nafullr/na0800fr/na878fr.pdf
- Noh J.S. and Schwarz J.A. (1990) Effect of HNO<sub>3</sub> treatment on the surface acidity of activated carbons, Carbon, Vol. 28 (5), pp. 675-682.
- Osmanlioglu A.E. (2007) Natural diatomite process for removal of radioactivity from liquid waste, Appl. Radiat. Isotopes, Vol. 65, pp. 17-20.
- Ouyang G. and Pawliszyn J. (2006a) SPME in environmental analysis, Anal. Bioanal. Chem. Vol. 386, pp 1059-1073.
- Ouyang G. and Pawliszyn J. (2006b) Recent developments in SPME for on-site analysis and monitoring, Trends Anal. Chem., Vol. 25(7), pp 692-703.
- Pan W.-F., Chiou C.T. and Lin T.-F. (2010) Adsorption of arsenic(V) by iron-oxide-coated diatomite (IOCD), Environ. Sci. Pollut. Res., Vol. 17, pp. 1401–1410.
- Papanicolaou C., Kotis T., Foscolos A. and Goodarzi F. (2004) Coals of Greece: a review of properties, uses and future perspectives, Inter. J. Coal Geol., Vol. 58, pp. 147–169.
- Pawliszyn J. (1997) Solid phase microextraction Theory and Practice SPME, Wiley-VCH, Inc., ISBN 0-471-19034-9.
- Peñalver A., Pocurull E., Borrull F. and Marcé R.M. (1999) Trends in solid-phase microextractin for determining organic pollutants in environmental samples, Trends Anal. Chem., Vol. 18(8), pp 557-268.

- Pentari D., Perdikatsis V., Katsimicha D. and Kanaki A. (2009) Sorption properties of low calorific value Greek lignites: Removal of lead, cadmium, zinc and copper ions from aqueous solutions, J. Hazard. Mater., Vol. 168, pp. 1017-1021.
- Pimraksa K. and Chindaprasirt P. (2009) Lightweight bricks made of diatomaceous earth, lime and gypsum, Ceram. Int., Vol. 35, pp. 471-178.
- Polat H., Molva M. and Polat M. (2006) Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite, Int. J. Miner. Proces., Vol. 79, pp. 264-273.
- Quinlivan P.A., Li L. and Knappe D.R.U. (2005) Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter, Wat. Res., Vol. 39, pp. 1663-1673.
- Rafnsson V. and Gunnarsdottir H. (1997) Lung cancer incidence among an Icelandic cohort exposed to diatomaceous earth and cristobalite, Scand. J. Work Environ. Health, Vol. 23, pp. 187-192.
- Rahhal V. and Talero R. (2009) Calorimetry of portland cement with silica fume, diatomite and quartz additions, Constr. Build. Mater., Vol. 23, pp. 3367-3374.
- Ridha A., Aderdour H., Zineddine H., Benabdallah M.Z., El Morabit M. and Nadiri A. (1998) Aqueous silver (I) adsorption on a low density moroccan silicate, Ann. Chim. Sci. Mat., Vol. 23, pp. 161-164.
- Rosell M., Lacorte S. and Barceló D. (2006) Analysis, occurrence and fate of MTBE in the aquatic environment over the past decade, Trends Anl. Chem., Vol. 25(10), pp. 1016-1029.
- Rosell M., Lacorte S., Barceló D. (2005) Simultaneous determination of MTBE, its degradation products and other gasoline additives in soil samples by closed-system P&T-GC/MS, Proceed. International Conference CONSOIL 2005, Bordeaux, France.
- Ross T.E. (1981) Diatomaceous earth as a possible alternative to chemical insecticides, Agr. Environ., Vol. 6, pp. 43-51.
- Rossner A. and Knappe D.R.U. (2008) MTBE adsorption on alternative adsorbents and packed bed adsorber performance, Wat. Res., Vol. 42, pp. 2287-2299.
- Şan O., Gören R., Özgür C. (2009) Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics, Int. J. Miner. Process., Vol. 93, pp. 6-10.
- Şan O., Gören R., Özgür C. (2009) Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics, Int. J. Miner. Process., Vol. 93, pp. 6-10.
- Sari A., Çitak D. and Tuzen M. (2010) Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite, Chem. Eng. J., Vol. 162, pp. 521-527.
- Schmidt T.C., Haderlein S.B., Pfister R. and Forster R. (2004) Occurrence and fate modeling of MTBE and BTEX compounds in a Swiss Lake used as drinking water supply, Wat. Res., Vol. 38, pp. 1520-1529.
- Schütha C., Taubaldb H., Bolañoa N. and Maciejczyk K. (2002) Carbon and hydrogen isotope effects during sorption of organic contaminants on carbonaceous materials, Adv. Environ. Res., Vol. 6, pp. 533-540.
- Seixas N.S., Heyer N.J., Welp E.A.E. and Checkoway H. (1997) Quantification of historical dust exposures in the diatomaceous earth industry, Ann. Occup. Hyg., Vol. 41(5), pp. 591-604.
- Sharmasarkar S., Jaynes W. and Vance G.F. (2000), BTEX adsorption by montmorillonite organo-clays: TMPA, ADAM, HDTMA, Water Air Soil Pollut., Vol. 119, pp. 257-273.
- Shawabkeh R.A. and Tununji M.F. (2003) Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay, Appl. Clay Sci., Vol. 24, pp. 111-120.
- Sheng G., Hu J. And Wang X. (2008) Sorption properties of Th(IV) on the raw diatomite effects of contact time, pH, ionic strength and temperature, Appl. Radiat. Isotopes, Vol. 66, pp. 1313-1320.
- Sheng G., Wang S., Hu J., Lu Y., Li J., Dong Y. and Wang X. (2009) Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature, Colloid Surface A., Vol. 339, pp. 159-166.
- Shih T.C., Wangpaichitr M. and Suffet M. (2003) Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water, Wat. Res., Vol. 37(2), pp. 375-385.
- Šljivić M., Smičiklas I., Pejanović S., Plećaš I. (2009) Comparative study of Cu<sup>2+</sup> adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia, Appl. Clay Sci., Vol. 43, pp.33-40.
- Snoeyink, V.L. and R.S. Summers (1999) Adsorption of organic compounds, in R.D.

- Sprynskyya M., Kovalchuk I. and Buszewski B. (2010) The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution, J. Hazard. Mater., Vol. 181, pp. 700–707.
- Stanković M., Gabrovska M., Krstić J., Tzvetkov P., Shopska M., Tsacheva T., Banković P., Edreva-Kardjieva R. and Jovanović D. (2009) Effect of silver modification on structure and catalytic performance of Ni-Mg/diatomite catalysts for edible oil hydrogenation, L. Mol. Catal. A-Chem., Vol. 297, pp. 54-62.
- Su F., Lu C. and Hu S. (2010a) Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCloxidized carbon nanotubes, Colloid Surface A., Vol. 353, pp. 83-91.
- Su F., Lu C. Johnston K.R. and Hu S. (2010b) Kinetics, thermodynamincs, and regeneration of BTEX adsorption in aqueous solutions via NaoCL-oxidized carbon nanotubes, Environanotechnology, Elsevier, Chapter 5, pp. 71-97.
- Sutherland J., Adams C. and Kekobad J. (2004) Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters, Wat. Res., Vol. 38, pp. 193-205.
- Sutherland J., Adams C. and Kekobad J. (2005) Treatability of Alternative Fuel Oxygenates Using Advanced Oxidation, Air Stripping, and Carbon Adsorption, J. Envir. Engrg., Vol. 131(4), pp. 623-631.
- Suthersan S.S. (1999) Remediation Engineering Design Concepts, Lewis Publishers.
- Szczech J.R. and Jin S. (2008) Mg<sub>2</sub>Si nanocomposite converted from diatomaceous earth as a potential thermoelectric nanomaterial, J. Solid State Chem., Vol. 181, pp. 1565-1570.
- Tena M.T. and Carrillo J.D. (2007) Multiple solid-phase microextraction: Theory and applications, Trends Anal. Chem., Vol. 26(3), pp 206-214.
- Tsai W.-T. and Lai C.-W. (2006) Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching, J. Colloid Interface Sci., Vol. 298, pp. 749-754.
- Tsai W.T., Hsien K.J. and Yang J.M. (2004) Silica adsorbent prepared from spent diatomaceous earth and its application to removal of dye from aqueous solution, J. Colloid Interface Sci., Vol. 275, pp 428-433.
- Tsai W.T., Hsien K.J., Chang Y.M. and Lo C.C. (2005) Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth, Bioresour. Technol., Vol. 96, pp. 657–663.
- Tsai W.-T., Lai C.-W. and Su T.-Y. (2006) Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents, J. Hazard. Mater., Vol. B134, pp. 169-175.
- U.S. EPA http://www.epa.gov/oswer/riskassessment /glossary.htm#b
- Uysal M. And Ar I. (2007) Removal of Cr(VI) from industrial wastewaters by adsorption Part I: Determination of optimum conditions, J. Hazard. Mater., Vol. 149, pp. 482-491.
- Van Wezel A., Puijker L., Vink C., Versteegh A. and De Voogt P. (2009) Odour and flavour thresholds of gasoline additives (MTBE, ETBE and TAME) and their occurrence in Dutch drinking water collection areas, Chemosphere, Vol. 76, pp. 672-676.
- Vasconcelos P. V. and Labrincha J.A. (2000) Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 20, pp. 201-207.
- Vasconcelos P. V., Labrincha J.A. and Ferreiea J.M.F. (1998) Porosity development of diatomite layers processed by tape casting, Ceram. Int., Vol. 24, pp. 447-454.
- Vayias B.J., Athanassiou C.G. and Buchelos C.T. (2008) Evaluation of resistance development by Tribolium confusum Du Val (Coleoptera: Tenebrionidae) to diatomaceous earth under laboratory selection, J. Stored Prod. Res., Vol. 44, pp. 162-168.
- Virtzinia Tech, Department of Civil and Environmental Engineer, http://www.cee.vt.edu/ewr /environmental/teach/gwprimer/btex/btex.html
- Wajima T., Haga M., Kuzaka K., Ishimoto H., Tamada O., Ito K., Nishiyama T., Downs R.T. and Rakovan J.F. (2006) Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90 ∘C) with addition of diatomite, J. Hazard. Mater., Vol. B132, pp. 244-252.
- Wajima T., Haga M., Kuzawa K., Ishimoto H., Tamada O., Ito K., Nishiyama T., Downs R.T. and Rakovan J.F. (2006) Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90°C) with addition of diatomite, J. Hazard. Mater., Vol. B132, pp. 244-252.
- Weber W.J. and Morris J.C. (1962) Advances in water pollution research, In: Proc. 1st Int. Conf. on Water Pollution Res., Pergamon Press, Vol. 2, pp. 231-266.

- Wu F.-C., Tseng R.-L. and Juang R.-S. (2001) Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan, Wat. Res. Vol. 35 (3), pp. 613-618.
- Wu J., Yang Y.S. and Lin J. (2005) Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite, J. Hazard. Mater., Vol. B127, pp 196–203.
- www.chemicalland21.com
- Xiong W. and Peng J. (2008) Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent, Water Res., Vol. 42, pp. 4869-4877.
- Yan J., Kirk D. W., Jia C. Q. and Liu X. (2007) Sorption of aqueous phosphorus onto bituminous and lignitous coal ashes, J. Hazard. Mater., Vol. 148, pp. 395-401.
- Yang Y., Shang J., Yang W., Wu J. and Chen R. (2003) Adsorption properties for urokinase on local diatomite surface, Appl. Surf. Sci., Vol. 206, pp. 20–28.
- Yilmaz B. and Ediz N. (2008) The use of raw and calcined diatomite in cement production, Cement Concrete Comp., Vol. 30, pp. 202-211.
- Yu H. and Fugetsu B. (2010) A novel adsorbent obtained by inserting carbon nanotubes into cavities of diatomite and applications for organic dye elimination from contaminated water, J. Hazard. Mater., Vol. 177, pp. 138–145.
- Yu L., Adams C. and Ludlow D. (2005) Adsorption isotherms for methyl tert-butyl ether and other fuel oxygenates on two bituminous-coal activated carbons, J. Environ. Eng., Vol. 131(6), pp. 983-987.
- Yuan P., Liu D., Fan M., Yang D., Zhu R., Ge F., Zhu J. and He H. (2010) Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles, J. Hazard. Mater., Vol. 173, pp. 614-621.
- Yuan P., Wu D.Q., He H.P. and Lin Z.Y. (2004) The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study, Appl. Surf. Sci., Vol. 227, pp. 30-39.
- Yuan P., Yang D., Lin Z., He H., Wen X., Wang L. and Deng F. (2006) Influences of pretreatment temperature on the surface silylation of diatomaceous amorphous silica with thimethylchlorosilane, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 352, pp. 3762-3771.
- Zaitan H. and Chafik T. (2005) FTIR determination of adsorption characteristics for volatile organic compounds removal on diatomite mineral compared to commercial silica, C. R. Chimie, Vol. 8, pp. 1701-1708.
- Zhang W., Pinhua R., Hui Z. and Jingli X. (2009) The role of diatomite particles in the activated sludge system for treating coal gasification wastewater, Chinese J. Chem Eng., Vol. 17(1), pp. 167-170.
- Zhao D., Yang X., Zhang H., Chen C. and Wang X. (2010) Effect of environmental conditions in Pb(II) adsorption on β-MnO<sub>2</sub>, Chem. Eng. J., Vol. 164, pp. 49-55.
- Λέκκας Θ. (1996) Περιβαλλοντική Μηχανική Ι Διαχείριση Υδατικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη.

Τζεφέρης Π. (2010) Σπάνιες Γαίες – Πράσινα Ορυκτά, Λατομείο, Τεύχος 14, σελ. 20-25.

Φασουλάς Χ. (2000) Οδηγός Υπαίθρου για τη Γεωλογία της Κρήτης, Εκδόσεις Μουσείο Φυσικής Ιστορίας Κρήτης - Πανεπιστήμιο Κρήτης.

### Παράρτημα Α

# Θεωρία και Ανάπτυξη Αναλυτικής Μεθόδου HS-SPME / GC-MS

Α. 1. Μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης	I
Α. 1.2. Θεωρία ανάπτυξης μεθόδου	IV
Α. 1.3. Ανάπτυξη μεθόδου	XIII
Α. 1.3.1. Πειραματικό μέρος	XIII
Α. 1.3.1.1. Αντιδραστήρια και δείγματα	XIII
Α. 1.3.1.2. Παράμετροι μεθόδου	XIV
Α. 1.3.1.3. Ανάλυση αέριας χρωματογραφίας – φασματοσκοπίας μάζας	XV
Α. 1.3.1.4. Βαθμονόμηση	XVI
Α. 1.3.1.5. Διερεύνηση επιδράσεων μήτρας	XVI
Α. 1.3.2. Επιλογή παραμέτρων	XVII
Α. 1.3.2.1. Επικάλυψη ίνας	XVII
Α. 1.3.2.2. Όγκος δείγματος / κενού	XX
Α. 1.3.2.3. Θερμοκρασία εκχύλισης	XX
Α. 1.3.2.4. Χρόνος εκχύλισης	XXI
Α. 1.3.2.5. Ανάδευση	XXII
Α. 1.3.2.6. Συγκέντρωση NaCl	XXIII
Α. 1.3.2.7. Θερμοκρασία εκρόφησης	XXIV
Α. 1.3.2.8. Χρόνος εκρόφησης	XXIV
Α. 1.3.3. Βαθμονόμηση	XXV
Α. 1.3.4. Επιδράσεις μήτρας	XXVI
Βιβλιογραφία	XXVII

#### Α. 1. Μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης

Για τον προσδιορισμό των BTEX και των αλκυλο-αιθέρων έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές αναλυτικές μέθοδοι, μεταξύ των οποίων και η μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase Micro-Extraction – SPME). Η εν λόγω μέθοδος αναπτύχθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 90 ως μια νέα μέθοδος δειγματοληψίας και προετοιμασίας δείγματος. Αποτελεί μια απλή και αποτελεσματική τεχνική προσρόφησης/ απορρόφησης και εκρόφησης, η οποία εξαλείφει την ανάγκη διαλυτών και συνδυάζει τη δειγματοληψία, την απομόνωση και τον εμπλουτισμό σε ένα βήμα. Από την ανάπτυξή της έως σήμερα, η μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την δειγματοληψία και ανάλυση περιβαλλοντικών, τροφικών, αρωματικών, βιολογικών και φαρμακευτικών δειγμάτων (Ouyang and Pawliszyn, 2006a, Tena and Carrillo, 2007). Μια πλούσια ποικιλία αναλυτών από πτητικές έως μη πτητικές ουσίες έχουν προσδιοριστεί με την μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης, συμπεριλαμβανομένων φυτοφαρμάκων, φαινολών, πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (Peñalver et al., 1999), BTEX, MTBE και TAME (Lin et al., 2003). Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση υγρών, στερεών και αερίων δειγμάτων.

Η τυπική μέθοδος μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης πραγματοποιείται εκθέτοντας μια ίνα επικαλυμμένη με κάποιο πολυμερές υλικό απευθείας σε ένα δείγμα. Η ίνα παραμένει εκτεθειμένη εωσότου να επέλθει ισορροπία μεταξύ του αναλύτη, που έχει κατανεμηθεί στην επικάλυψη της ίνας και του αναλύτη, που βρίσκεται στη μήτρα του δείγματος (Ouyang and Pawliszyn, 2006b). Μετά την κατανομή του αναλύτη, η ίνα απομακρύνεται από το δείγμα και εισάγεται σε έναν αέριο ή υγρό χρωματογράφο, όπου ο αναλύτης εκροφάται από την ίνα (Tena and Carrillo, 2007).

Πιο αναλυτικά, η μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης μπορεί να εφαρμοστεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

- Απευθείας εκχύλιση (direct): η ίνα βυθίζεται στο δείγμα και οι αναλύτες μεταφέρονται από το δείγμα στην ίνα, μέχρι να επέλθει ισορροπία ανάμεσα στις φάσεις ίνα-δείγμα (Σχήμα A-I-A).
- Εκχύλιση κενού (headspace): η ίνα τοποθετείται στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος, χωρίς να έρχεται σε καμία επαφή με το ίδιο. Οι αναλύτες μεταφέρονται από το δείγμα στην υπερκείμενη αέρια φάση και από εκεί στην ίνα, μέχρι να επέλθει ισορροπία μεταξύ των τριών αυτών φάσεων (ίνα κενό δείγμα) (Σχήμα A-I-B).
- Εκχύλιση με προστατευτική μεμβράνη (membrane-protective): η ίνα περιβάλλεται από ειδική προστατευτική μεμβράνη, η οποία την προστατεύει από ουσίες του δείγματος, που μπορεί να την καταστρέψουν ή να μεταβάλλουν τις ιδιότητές της (Σχήμα Α-Ι-Γ).

Η ισορροπία, που επέρχεται, στη μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης είναι πολλαπλών φάσεων. Πολλές φορές, το σύστημα εκχύλισης είναι πολύπλοκο, καθώς σε ένα σύστημα, που αποτελείται από μια υδατική φάση με αιωρούμενα στερεά σωματίδια υπάρχουν πολλές αλληλεπιδράσεις προσρόφησης με

τους αναλύτες και επιπλέον την αέρια φάση. Για την απλοποίηση του συστήματος συνήθως λαμβάνονται υπόψη μόνο τρεις φάσεις: η επικάλυψη της ίνας, η αέρια φάση και μια ομοιογενής μήτρα, όπως το καθαρό νερό. Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, οι αναλύτες μετακινούνται μεταξύ των φάσεων μέχρι να επέλθει ισορροπία.



Σχήμα A-I - Τρόποι εφαρμογής της μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης (Pawliszyn, 1999).

Η μάζα ενός αναλύτη, που εκχειλίζεται από την πολυμερή επικάλυψη, σχετίζεται με την ευρύτερη ισορροπία του αναλύτη στο σύστημα των τριών φάσεων. Δεδομένου ότι η ολική μάζα του αναλύτη παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, ισχύει ότι (Pawliszyn, 1999):

$$C_o \cdot V_s = C_f^{\infty} \cdot V_f + C_h^{\infty} \cdot V_h + C_s^{\infty} \cdot V_s$$
 (Eξ. A-1)

όπου: C<sub>o</sub> = η αρχική συγκέντρωση του αναλύτη στη μήτρα του δείγματος,

- C<sup>∞</sup><sub>f</sub>, C<sup>∞</sup><sub>h</sub> και C<sup>∞</sup><sub>s</sub> = οι συγκεντρώσεις ισορροπίας του αναλύτη στην επικάλυψη της ίνας, την
   υπερκείμενη του δείγματος φάση (κενό) και την μήτρα του δείγματος,
   αντίστοιχα,
- $V_f$ ,  $V_h$  και  $V_s$  = οι όγκοι της επικάλυψης της ίνας, της υπερκείμενης του δείγματος φάσης (κενού) και της μήτρας του δείγματος, αντίστοιχα.

Ορίζοντας ως σταθερά κατανομής επικάλυψης / κενού τον λόγο  $K_{fh} = \frac{C_f^\infty}{C_h^\infty}$  και σταθερά κατανομής

κενού / μήτρας δείγματος τον λόγο  $K_{hs} = \frac{C_h^{\infty}}{C_s^{\infty}}$ , η μάζα του αναλύτη, που έχει προσροφηθεί στην

επικάλυψη της ίνας,  $n = C_f^{\infty} \cdot V_f$ , εκφράζεται ως εξής (Pawliszyn, 1999):

$$n = \frac{K_{fh} \cdot K_{hs} \cdot V_f \cdot C_o \cdot V_s}{K_{fh} \cdot K_{hs} \cdot V_f + K_{hs} \cdot V_h + V_s}$$
(Eξ. A-2)

Αν η επίδραση της υγρασίας στην υπερκείμενη φάση (κενό) θεωρηθεί αμελητέα, η εξίσωση Α-2 απλοποιείται ως εξής (Pawliszyn, 1999):

$$n = \frac{K_{fs} \cdot V_f \cdot C_o \cdot V_s}{K_{fs} \cdot V_f + K_{hs} \cdot V_h + V_s}$$
(Eξ. A-3)

όπου: K<sub>fs</sub> = η σταθερά κατανομής επικάλυψης / μήτρας δείγματος.

Η παραπάνω εξίσωση δηλώνει, όπως άλλωστε είναι αναμενόμενο από τις συνθήκες ισορροπίας, ότι η ποσότητα του αναλύτη, που εκχυλίζεται, είναι ανεξάρτητη από την θέση της ίνας μέσα στο σύστημα. Μπορεί να τοποθετηθεί απευθείας μέσα στο δείγμα ή στο υπερκείμενο κενό, αρκεί ο όγκος της επικάλυψης της ίνας, του κενού και του δείγματος να διατηρείται σταθερός.

Αν το δοχείο ανάλυσης είναι γεμάτο πλήρως (δεν υπάρχει υπερκείμενο κενό), η εξίσωση Α-3 απλοποιείται ως εξής (Pawliszyn, 1999):

$$n = \frac{K_{fs} \cdot V_f \cdot C_o \cdot V_s}{K_{fs} \cdot V_f + V_s}$$
(Eξ. A-4)

Η ταχύτητα της εκχύλισης καθορίζεται από την κινητική της όλης διαδικασίας εκχύλισης. Η θεωρία της μεταφοράς μάζας βασίζεται κυρίως στον δεύτερο νόμο διάχυσης του Fick, περιγράφοντας το ισοζύγιο μάζας σε ένα δυναμικό σύστημα, που για μια διάσταση μπορεί να εκφραστεί ως εξής (Pawliszyn, 1997):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$
(Eξ. A-5)

όπου: C = η συγκέντρωση και D ο συντελεστής διάχυσης του αναλύτη.

Θεωρώντας κυλινδρική γεωμετρία της ίνας και τρισδιάστατο σύστημα δειγματοληψίας, η παραπάνω εξίσωση μετατρέπεται ως εξής (Pawliszyn, 1997):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{1}{r} \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right]$$
(Eξ. A-6)

Στην θεωρία γίνεται η παραδοχή μηδενικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αναλυτών και των επιφανειών του δοχείου ή του εσωτερικού τμήματος της ίνας. Παράγοντες, όπως θερμική διαστολή, διόγκωση και αλληλεπιδράσεις μεταξύ αναλυτών, θεωρούνται αμελητέοι.

Η μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες συμβατικές μεθόδους εκχύλισης οργανικών συστατικών από περιβαλλοντικά δείγματα. Δεν απαιτεί οργανικούς

διαλύτες, ενώ επίσης έχει μειωμένο κόστος και μειωμένες επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον (*Peñalver et al., 1999*). Απαιτείται μειωμένος όγκος δείγματος (π.χ. <5 ml) και επιτυγχάνονται τόσο μειωμένες απώλειες αναλυτών κατά την προετοιμασία του δείγματος, όσο και καλύτερη ακρίβεια (*Dewsbury et al., 2003*). Γενικά, η συγκεκριμένη μέθοδος είναι πολύ απλή, γρήγορη, εύκολα αυτοματοποιήσιμη, φορητή και οικονομική (*Peñalver et al., 1999*).

### Α. 1.2. Θεωρία ανάπτυξης μεθόδου

Για την ανάπτυξη μιας μεθόδου μικρο-εκχύλισης στερεάς φάσης με στόχο την ανάλυση συγκεκριμένων ουσιών, ακολουθείται μια τυπική πρότυπη διαδικασία, τα στάδια της οποίας παρουσιάζονται στον Πίνακα Α-Ι. Σε πολλές περιπτώσεις, δεν είναι αναγκαία η διεξαγωγή όλων των επιμέρους σταδίων, καθώς γνώση, που έχει προκύψει από τυχόν προηγούμενα πειράματα και είναι διαθέσιμη στη διεθνή βιβλιογραφία, μπορεί να αξιοποιηθεί.

Πίνακας A-I - Στάδια ανάπτυξης μεθόδου μικρο-εκχύλισης στερεάς φάσης (Pawliszyn, 1997).

Στρατηγική εκχύλισης:
Επιλογή επικάλυψης ίνας
Επιλογή αντιδραστηρίου παραγώγισης (derivatization)
Επιλογή τρόπου εκχύλισης
Επιλογή μεθόδου ανάδευσης δείγματος
Επιλογή χειροκίνητου ή αυτόματου συστήματος
Επιλογή υλικών / μηχανημάτων:
Επιλογή τεχνικής διαχωρισμού και / ή ανίχνευσης
Βελτιστοποίηση των συνθηκών εκρόφησης
Αρχική βελτιστοποίηση:
Βελτιστοποίηση όγκου δείγματος
Προσδιορισμός προφίλ χρόνου εκχύλισης σε καθαρή μήτρα
Προσδιορισμός χρόνου εκχύλισης
Υπολογισμός της σταθεράς κατανομής
Βελτιστοποίησης των συνθηκών εκχύλισης (pH, αλάτι, θερμοκρασία)
Βαθμονόμηση και επαλήθευση:
Καθορισμός της γραμμικής δυναμικής περιοχής της μεθόδου για καθαρή μήτρα στις βέλτιστες συνθήκες
εκχύλισης
Επιλογή μεθόδου βαθμονόμησης
Βελτιστοποίηση των συνθηκών εκχύλισης για ετερογενή δείγματα
Επαλήθευση του χρόνου ισορροπίας, της ευαισθησίας και της γραμμικής δυναμικής περιοχής για δείγματα σε
σύνθετη μήτρα
Ακρίβεια μεθόδου
Όρια ανίχνευσης μεθόδου
Επαλήθευση
Αυτοματοποίηση

Από τα τέλη του 1996, έχουν αναπτυχθεί σε εμπορικό επίπεδο ίνες με διάφορα υλικά επικάλυψης, τα πλέον δημοφιλή εκ των οποίων, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν βάσει της πολικότητάς τους, ως εξής:

- Μη πολικά
  - → Poly(dimethylsiloxane) PDMS: Η συγκεκριμένη επικάλυψη (υγρή) αποτελεί μη πολική φάση και ως εκ τούτου παρουσιάζει μεγάλη απόδοση στην εκχύλιση μη πολικών ουσιών.

Παρόλα αυτά, έπειτα από βελτιστοποίηση των συνθηκών εκχύλισης, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία και για την ανάλυση πιο πολικών ουσιών (*Pawliszyn, 1997*). Διατίθεται σε τρία διαφορετικά πάχη των 7μm, 30μm και 100μm και μπορεί να αντέξει σε θερμοκρασίες έως και 280°C (*www.sigmaaldrich.com*).

- → Carboxen / Poly(dimethylsiloxane) CAR/PDMS: Η συγκεκριμένη επικάλυψη (μικτής φάσης) προτείνεται για την ανάλυση αερίων και ουσιών χαμηλού μοριακού βάρους από 30 έως 225 g (www.sigmaaldrich.com).
- Πολικά
  - → Poly(acrylate) PA: Η συγκεκριμένη επικάλυψη (στερεή) είναι κατάλληλη για πολικές ουσίες, όπως για παράδειγμα φαινόλες (Pawliszyn, 1997). Οι συντελεστές διάχυσης σε αυτήν την επικάλυψη είναι χαμηλότεροι σε σχέση με εκείνους της PDMS, έχοντας ως αποτέλεσμα μεγαλύτερους απαιτούμενους χρόνους εκχύλισης κενού για πτητικές ουσίες.
  - → Poly(ethylene glycol)/ (poly)divinylbenzene Carbowax/DVB: Η συγκεκριμένη επικάλυψη (μικτής φάσης) προτείνεται για την εκχύλιση αλκοολών και πολικών ουσιών γενικότερα, μοριακού βάρους από 40 έως 275 g (www.sigmaaldrich.com).
  - → Poly(ethylene glycol)/ template poly(divinylbenzene) resin Carbowax/TR: Η συγκεκριμένη επικάλυψη (μικτής φάσης) χρησιμοποιείται για την εκχύλιση πολικών συστατικών και επιφανειοδραστικών ουσιών και μόνο σε συνδυασμό με υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία (HPLC).
- Διπολικά
  - → Poly(dimethylsiloxane)/ poly(divinylbenzene) PDMS/DVB: Η συγκεκριμένη επικάλυψη (μικτής φάσης) προτείνεται για την εκχύλιση πτητικών συστατικών, αμινών και νιτροαρωματικών ουσιών, μοριακού βάρους από 50 έως 300 g (www.sigmaaldrich.com).

Η επιλογή της καταλληλότερης επικάλυψης βασίζεται στην επιλεκτικότητά της και στην χημική φύση των αναλυτών. Σε γενικές γραμμές ισχύει ο απλός κανόνας «όμοια προσελκύουν όμοια». Σημαντικότερο ρόλο διαδραματίζει η πτητικότητα (σημείο βρασμού και τάση ατμών) και το μέγεθος (μοριακό βάρος) των αναλυτών, καθώς και η πολικότητα τόσο της επικάλυψης, όσο και των αναλυτών (Pawliszyn, 1997).

Στο Σχήμα A-II παρουσιάζεται ένας ενδεικτικός «οδηγός» επιλογής του καταλληλότερου υλικού επικάλυψης και στο Σχήμα A-III περιλαμβάνεται το σύνηθες εύρος τιμών μοριακού βάρους ουσιών, στο οποίο βρίσκει εφαρμογή κάθε μια από τις προαναφερόμενες επικαλύψεις.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το κύριο μειονέκτημα των στερεών υλικών επικάλυψης σε σχέση με τα υγρά είναι η μικρότερη γραμμική δυναμική περιοχή και το φαινόμενο της μετατόπισης, που συνήθως παρατηρούνται. Οι επικαλύψεις μικτής φάσης έχουν αποδειχθεί κατάλληλες για πιο πτητικές ουσίες

και σε αυτήν την περίπτωση οι παρατηρούμενες σταθερές κατανομής είναι τυπικά υψηλότερες από εκείνες της PDMS.



Σχήμα A-II - Ενδεικτικός «οδηγός» επιλογής υλικού επικάλυψης ίνας (Pawliszyn, 1997).



**Σχήμα A-III -** Εύρος τιμών μοριακού βάρους αναλυτών, που μπορούν να εκχειλιστούν από συγκεκριμένες εμπορικές επικαλύψεις ίνας (*Mindrup and Shirey, 2001*).

Το δε πάχος της εκάστοτε επικάλυψης επιλέγεται βάσει της αναμενόμενης σταθεράς κατανομής των ουσιών και της απαιτούμενης ευαισθησίας της όλης μεθόδου. Οι σταθερές κατανομής, καθώς επίσης και το πάχος της επικάλυψης, επηρεάζουν άμεσα τον απαιτούμενο χρόνο εκχύλισης. Γενικά, παχιές επικαλύψεις επιφέρουν αυξημένη ευαισθησία, αλλά και μεγαλύτερους απαιτούμενους χρόνους εκχύλισης. Ως εκ τούτου θεωρείται βέλτιστο να επιλέγεται η λεπτότερη επικάλυψη, η οποία δίνει αποδεκτή ευαισθησία.

Παράρτημα Α

Σε ορισμένες περιπτώσεις οι εμπορικά διαθέσιμες επικαλύψεις ινών δεν μπορούν να ικανοποιήσουν ορισμένες ειδικές ανάγκες, με αποτέλεσμα να απαιτείται η εργαστηριακή κατασκευή νέων υλικών επικάλυψης, τα οποία θα έχουν ιδιαίτερες ικανότητες, όπως για παράδειγμα συγκεκριμένη βιοσυγγένεια (bioaffinity) ή μοριακή αναγνώριση (molecular recognition) (*Pawliszyn, 1997*). Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές αναφορές σε τέτοιου είδους μη εμπορικές επικαλύψεις, οι οποίες για τα BTEX, MTBE και TAME, ενδεικτικά περιλαμβάνουν TBOT (tetra-n-buthylorthototitanat) και γραφίτη (*Farhadi et al., 2008*), NiTi-ZrO<sub>2</sub>-PDMS (*Budziak et al., 2008*), διοξείδιο του τιτανίου (*Farhadi et al., 2009*), νανο-πορώδη χαλαζία αμινο – αιθυλ-επιφανειακά τροποποιημένο (*Hashemi et al., 2009*), νανο-πορώδη άνθρακα (*Rastkari et al., 2009*), δωδεκυλοθειικό-επεξεργασμένη πολυπυρόλη (dodecylsulfate-doped polypyrrole) (*Alizadeh et al., 2009*), κ.α..

Από τις εμπορικά διαθέσιμες επικαλύψεις ινών, για την ανάλυση των BTEX, MTBE και TAME σε υδατικά δείγματα με τη μέθοδο της μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως οι PDMS, PDMS/DVB και CAR/PDMS (βλ. Πίνακα A-IV).

Εκτός από το είδος της επικάλυψης της ίνας, άλλες ιδιαίτερα σημαντικές παράμετροι της μικροεκχύλισης στερεής φάσης, οι οποίες πρέπει να μελετηθούν και να βελτιστοποιηθούν, είναι ο τρόπος εκχύλισης, όγκος του δείγματος, ο χρόνος και η θερμοκρασία εκχύλισης, η ανάδευση του δείγματος, η προσθήκη άλατος, καθώς και οι συνθήκες εκρόφησης (ιδιαίτερα θερμοκρασία και χρόνος) των αναλυτών από την ίνα.

Η επιλογή του τρόπου εκχύλισης βασίζεται στο είδος της μήτρας του δείγματος, την πτητικότητα των αναλυτών και την συγγένειά τους με τη μήτρα (*Pawliszyn, 1997*). Σε περιπτώσεις επιβαρυμένης μήτρας, που περιέχει ουσίες οι οποίες μπορούν να καταστρέψουν την επικάλυψη της ίνας ή να μεταβάλλουν τις ιδιότητές της, προτιμάται η εφαρμογή εκχύλισης κενού ή η χρήση προστατευτικής μεμβράνης. Για «καθαρές» μήτρες, μπορεί να εφαρμοστεί η απευθείας εκχύλιση. Ανεξάρτητα από τη μήτρα του δείγματος, σε περίπτωση πτητικών αναλυτών, προτιμάται η εκχύλιση κενού, καθώς παρουσιάζει μικρότερους χρόνους ισορροπίας, λόγω του ότι αφενός υπάρχει από την αρχή σημαντική ποσότητα αναλυτών στο κενό πάνω από το δείγμα και αφετέρου οι συντελεστές διάχυσης στην αέρια φάση είναι περίπου τέσσερις τάξεις μεγέθους μεγαλύτεροι από ότι στην υγρή φάση (*Pawliszyn, 1997*). Αντιθέτως, σε περιπτώσεις έντονα πολικών αναλυτών σε υδατικά διαλύματα, όπως βάσεων και οξέων, που παρουσιάζουν μεγάλη συγγένεια με το νερό, η εκχύλιση κενού είναι δύσκολο να εφαρμοστεί αποτελεσματικά. Ο Πίνακας Α-ΙΙ συνοψίζει τα βασικά κριτήρια επιλογής του καταλληλότερου τρόπου εκχύλισης.

Ο όγκος του δείγματος, στην περίπτωση της εκχύλισης κενού, θα πρέπει να μεγιστοποιείται, έτσι ώστε ο κενός χώρος να ελαχιστοποιείται, αυξάνοντας την ευαισθησία της ανάλυσης (Pawliszyn, 1997). Οι

πτητικές ουσίες προτιμούν να συσσωρεύονται στην αέρια φάση του κενού του δοχείου ανάλυσης, με αποτέλεσμα όταν το εν λόγω κενό είναι πολύ μεγάλο να παρατηρείται μείωση της ευαισθησίας. Επιπλέον, όσο πιο μικρό είναι το κενό σε σχέση με το δείγμα, τόσο πιο γρήγορη είναι η μεταφορά των αναλυτών από τη μήτρα του δείγματος στην ίνα. Φυσικά, σημαντικό ρόλο στην όλη διαδικασία διαδραματίζει και η σταθερά κατανομής κενού / μήτρα δείγματος, η οποία μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τη θερμοκρασία και τις ιδιότητες της μήτρας. Γενικά, στην εκχύλιση κενού, οι αναλύτες κατανέμονται μεταξύ τριών φάσεων (δείγματος – κενού – ίνας) με αποτέλεσμα να επικρατούν πιο πολύπλοκες συνθήκες σε σχέση με την απευθείας εκχύλιση.

Πίνακας A-II - Κριτήρια επιλογής του καταλληλότερου τρόπου εκχύλισης κατά την εφαρμογή της μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης (Pawliszyn, 1997).

Τρόπος εκχ	ύλισης	Ιδιότητες αναλυτών	Μήτρα
Απευθείας		Μέτρια έως χαμηλή πτητικότητα	Αέρια δείγματα, υγρά (κατά προτίμηση απλά) δείγματα
Κενού		Υψηλή έως μέτρια πτητικότητα	Υγρά δείγματα (συμπεριλαμβανομένων των σύνθετων), στερεά δείγματα
Με προστατευτικ	κή μεμβράνη	Χαμηλή πτητικότητα	Σύνθετα δείγματα

Ο χρόνος εκχύλισης συνήθως ταυτίζεται με τον χρόνο ισορροπίας του όλου συστήματος δείγμα – κενό - ίνα, δεδομένου ότι σε αυτήν την κατάσταση υπάρχει σταθερότητα και η όποια μεταβολή της μεταφοράς μάζας δεν επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα. Ως χρόνος ισορροπίας ορίζεται ο χρόνος μετά τον οποίο η ποσότητα των εκχυλιζόμενων αναλυτών παραμένει σταθερή και αντιστοιχεί εντός πειραματικού σφάλματος στην ποσότητα, που εκχυλίζεται, σε άπειρο χρόνο. Όταν ο χρόνος ισορροπίας είναι πολύ μεγάλος ή μη πρακτικός για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μικρότερος (αλλά πάντα όσο το δυνατόν μεγαλύτερος) χρόνος εκχύλισης, αρκεί να υπάρχει καλός έλεγχος αυτού μεταξύ των διαφόρων αναλύσεων (Pawliszyn, 1997), καθώς ειδικά σε περιπτώσεις έντονα αύξουσας καμπύλης ισορροπίας, για ελάχιστα διαφορετικά χρονικά διαστήματα εκχύλισης, ενδέχεται να παρατηρούνται πολύ σημαντικές μεταβολές στην εκχυλιζόμενη ποσότητα των αναλυτών και κατ' επέκταση στο τελικό αποτέλεσμα των συγκεντρώσεών τους. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, γενικά ο χρόνος εκχύλισης επηρεάζεται άμεσα από τις σταθερές κατανομής, καθώς επίσης και το πάχος της επικάλυψης της χρησιμοποιούμενης ίνας. Η δε συγκέντρωση των αναλυτών δεν έχει καμία επίδραση ούτε στον χρόνο ισορροπίας, αλλά ούτε και στην καμπύλη ισορροπίας, αρκεί το όλο σύστημα να συμπεριφέρεται γραμμικά, δηλαδή οι τιμές των σταθερών κατανομής να παραμένουν σταθερές με τη μεταβολή της συγκέντρωσης.

Η θερμοκρασία εκχύλισης αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο, η οποία πρέπει να βελτιστοποιηθεί, καθώς επηρεάζει τόσο την κινητική της εκχύλισης, όσο και την ευαισθησία. Αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα αύξηση των συντελεστών διάχυσης και μείωση των σταθερών κατανομής, που οδηγούν σε μικρότερους χρόνους ισορροπίας. Ειδικά στην περίπτωση της εκχύλισης
κενού, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των αναλυτών στην αέρια φάση και ως εκ τούτου γρηγορότερη εκχύλιση. Παράλληλα όμως, αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης επιφέρει μείωση της σταθεράς ίνας – μήτρα δείγματος και μείωση της ευαισθησίας της μεθόδου για τις λιγότερο πτητικές ουσίες.

Η απόδοση της τεχνικής ανάδευσης του δείγματος καθορίζει τον χρόνο ισορροπίας για υδατικά δείγματα, καθώς και τον ρυθμό εκχύλισης των αναλυτών. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των διαφόρων τεχνικών ανάδευσης, που χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με την μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης, παρουσιάζονται στον Πίνακα Α-ΙΙΙ.

Τεννική ανάδειστης Πλεονεκτήματα Μειονεκτήματα	
τεχνική ανασεσσής πλεονεκτήματα Μειονεκτήματα	
Στατική (όχι ανάδευση) Απλή, καλή απόδοση για αέρια Περιορίζεται σε πτητικούς α φάση και την εκχύλιση κενού	αναλύτες
Μαγνητική ανάδευση Κοινός εξοπλισμός, καλή απόδοση Απαιτεί ράβδο ανάδευσης δοχείου	εντός του
Παρεισφρητική Πολύ καλή απόδοση Δύσκολο να σφραγιστεί το ανάδευση (intrusive stirring)	δοχείο
Δόνηση/ κίνηση δοχείου Καλή απόδοση, δεν είναι Τάση στη βελόνα και την ίν (vortex/moving vial) αναγκαία ράδβος ανάδευσης μέσα στο δείγμα	α
Κίνηση ίνας Καλή απόδοση, δεν είναι Τάση στη βελόνα και την ίν αναγκαία ράδβος ανάδευσης μέσα περιορίζεται σε μικρούς όγι στο δείγμα	α, κους
Διαμέσου ροής Καλή απόδοση σε υψηλές ροές Πιθανή επιμόλυνση, απαιτε σταθερές ροές	eí
Υπέρηχοι Πολύ σύντομοι χρόνοι εκχύλισης Θορυβώδης, θερμαίνει το δ	είγμα

Πίνακας A-III - Τεχνικές ανάδευσης στη μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης (Pawliszyn, 1997).

Η εφαρμογή της μαγνητικής ανάδευσης είναι η πλέον διαδεδομένη, καθώς απαιτεί απλό εξοπλισμό, τον οποίο διαθέτουν όλα τα εργαστήρια και μπορεί επίσης να εφαρμοστεί και στις τρεις διαφορετικές εκδοχές της μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης. Σε περίπτωση που χρησιμοποιείται μαγνητικός αναδευτήρας πρέπει να δοθεί προσοχή ώστε να εξασφαλιστεί η σταθερή ταχύτητα περιστροφής της μαγνητικής ράβδου και η θερμική μόνωση του αναδευτήρα από το δοχείο του δείγματος. Η εκχύλιση των αναλυτών είναι ικανοποιητική όταν χρησιμοποιούνται υψηλές ταχύτητες περιστροφής.

Η προσθήκη άλατος, όπως και η ρύθμιση του pH, αποτελεί έναν σύνηθες τρόπο ενίσχυσης της εκχύλισης οργανικών ουσιών από υδατικά διαλύματα. Αν και η προσθήκη άλατος μπορεί, είτε να αυξήσει, είτε να μειώσει την εκχυλιζόμενη ποσότητα των αναλυτών, ανάλογα με το είδος τους και την προστιθέμενη ποσότητα άλατος, σε γενικές γραμμές αυξάνει τη σταθερά κατανομής ίνας / μήτρας δείγματος ουδέτερων οργανικών μορίων (*Pawliszyn, 1997*). Η επίδραση της προσθήκης άλατος στο δείγμα γίνεται όλο και πιο έντονη, όσο αυξάνεται η πολικότητα των αναλυτών. Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι η προσθήκη άλατος στο προς ανάλυση δείγμα δεν επιφέρει μονάχα μείωση των ορίων

ανίχνευσης της όλης μεθόδου, αλλά και κανονικοποίηση των τυχαίων συγκεντρώσεων αλάτων, που ενδέχεται να παρουσιάζουν οι μήτρες φυσικών δειγμάτων. Οι υψηλές συγκεντρώσεις άλατος μπορούν επίσης να μειώσουν το pH του δείγματος, μέσω της αύξησης της ιοντικής δύναμης του διαλύματος και κατ' επέκταση της ενεργότητας των πρωτονίων.

Η βελτιστοποίηση των συνθηκών εκρόφησης των αναλυτών από την ίνα είναι επίσης ιδιαίτερα σημαντική και καθορίζεται από πολλές διαφορετικές παραμέτρους, μεταξύ των οποίων είναι: το είδος του liner του αέριου χρωματογράφου (γενικά προτιμάται χρήση ειδικών για την μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης στενών liner, για την αύξηση της γραμμικής ροής γύρω από την ίνα και την αποτελεσματικότερη εκρόφηση των αναλυτών), το σημείο έκθεσης της ίνας εντός της θερμής ζώνης του εισαγωγέα (επιδιώκεται η έκθεση της ίνας στο κέντρο την εν λόγω ζώνης), ο χρόνος μεταξύ της εισαγωγής και της έκθεσης της ίνας (θα πρέπει να είναι ελάχιστος), το πάχος του φιλμ της χρησιμοποιούμενης χρωματογραφικής στήλης (προτείνεται να είναι παχύ ~1μm), το είδος των χρησιμοποιούμενων διαφραγμάτων στον εισαγωγέα (γενικά προτείνεται η χρήση προ-διάτρητων διαφραγμάτων), καθώς και η θερμοκρασία και ο χρόνος εκρόφησης (*Pawliszyn, 1997*).

Ειδικά όσον αφορά στην θερμοκρασία εκρόφησης, όσο αυτή αυξάνεται, τόσο αυξάνεται και η εκρόφηση των αναλυτών από την ίνα (εφόσον αυξάνεται ο συντελεστής διάχυσης και μειώνεται ο συντελεστής κατανομής ίνας / αέρα), μειώνοντας παράλληλα τον απαιτούμενο χρόνο εκρόφησης. Εντούτοις, δεδομένου ότι πολύ υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσουν έκλυση πολυμερούς υλικού της ίνας και γενικότερα μείωση της διάρκειας ζωής της, θα πρέπει να γίνεται πειραματικός προσδιορισμός της ελάχιστης δυνατής θερμοκρασίας, που δίνει πλήρη εκρόφηση των αναλυτών σε κατά το δυνατόν σύντομο χρόνο εκρόφησης.

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές μελέτες προσδιορισμού των αναλυτών της παρούσας διατριβής σε υδατικά δείγματα με χρήση μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης (Πίνακας A-IV). Όπως όμως προκύπτει, οι εν λόγω μελέτες δεν συγκλίνουν πάντα ως προς τις βέλτιστες τιμές των προαναφερόμενων παραμέτρων της μεθόδου, με αποτέλεσμα να κρίνεται πολλές φορές σκόπιμο ο κάθε ερευνητής να διεξάγει τα δικά του πειράματα βελτιστοποίησης. Παράρτημα Α

-

Πίνακας A-IV - Εφαρμογές μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης για τον προσδιορισμό των Β	ΤΕΧ, ΜΤΒΕ και ΤΑΜΕ σε υδατικά δείγματα.
---	---

Αναφορά	Εκχύλιση	Αναλύτης	Ίνα	$V_{\delta o \chi.}$	$V_{\delta\epsilon\imath\gamma\mu.}$	Ανάδευση	Τεκχ.	t <sub>εκχ.</sub>	NaCl	Τεκρόφ.	<b>t</b> εκρόφ.	Μήτρα	Εσωτερικό πρότυπο
Lin et al., 2003	απευθείας	MTBE	75 µm CAR/PDMS	350 ml	200 ml	-	18 ºC	60 min	-	220 °C	-	πόσιμο νερό	-
Erdem- Şenatalar et al., 2004	απευθείας	MTBE	85 μm CAR/PDMS	45 ml	43 ml	ναι	δωματίου	25 min	-	220 °C	-	νερό	-
Zuccarello et al., 2003	απευθείας	MTBE	75 μm CAR/PDMS	2 ml	2,9 ml	ναι	δωματίου	45 min	-	260 °C	-	νερό θαλάσσης	-
Dewsbury et al., 2003	απευθείας	MTBE, TAME, TBA	75 μm CAR/PDMS	2 ml	1 ml	-	-	30 min	25 %	280 °C	7 min	υπόγειο νερό	MTBE-d <sub>3</sub> , TBA-d <sub>10</sub>
Arambarri et al., 2004	κενού	MTBE, ETBE, EBE, TAME, BTEX	65 μm PDMS/DVB	40 ml	20 ml	1.000 rpm	10 ºC	10 min	30 %	250 °C	1 min	νερό	-
Achten at al., 2001	κενού	MTBE	75 µm CAR/PDMS	10 ml	4 ml	900 rpm	35 ºC	30 min	10 %	260 °C	10 min	νερό	MTBE-d₃
Flórez Menéndez et al., 2000	κενού	BTEX	100 µm PDMS	22 ml	11 ml	900 rpm	18± 0,5 ⁰C	4 min	κορεσμός	150 °C	3 min	νερό	-
Ji et al., 2006	κενού	BTEX	65 µm PDMS/DVB	4 ml	1 ml	900 rpm	-	1 min	35 %	200 °C	10 sec	νερό	-
Fries and Püttmann, 2006	κενού	ΒΤΕΧ κ.α.	100 µm PDMS	10 ml	4 ml	900 rpm	-20 ∘C	30 min	-	260 ∘C	10 min	νερό	1-βρομο-2- χλωρο- αιθάνιο
Wang et al., 2002	κενού	ΒΤΕΧ κ.α.	75 μm CAR/PDMS	22 ml	10 ml	ναι	-	30 min	-	-	-	υπόγειο νερό	τολουόλιο- d8
Piazza et al., 2001	κενού	MTBE	30 µm DVB/CAR/PDMS	20 ml	10 ml	ναι	δωματίου	10 min	25 %	250 °C	4 min	νερό	
Black and Fine, 2001	κενού	MTBE, TBA	65 μm DVB/PDMS 75 μm CAR/PDMS	22 ml	10 ml	ναι	-	1 – 5 min	36 %	200 – 320 °C	2-3 min	νερό	MTBE-d₃ TBA-d <sub>9</sub>
Paschke and Popp, 2004	απευθείας	ΒΤΕΧ, χλωροβενζόλιο	65 μm PDMS/DVB	40 ml	40 ml	900 rpm	23-25 ∘C	60 sec	-	250 ∘C	-	νερό	-
Niri et al., 2008	κενού	BTEX κ.α.	DVB/CAR/PDMS	35 ml	5 ml	-	35 ∘C	2 min	1 %	-	45 sec	πόσιμο νερό	-
Gaujac et al., 2008	κενού	BTEX	100 µm PDMS	6,5 ml	3 ml	1000 rpm	23 °C	15 min	20-40 %	250 °C	1 min	υγρά απόβλητα	-
Lee et al., 2007	κενού	BTEX	75 μm CAR/PDMS	40 ml	10 ml	1000 rpm	25 ºC	15 min	26,7 %	290 °C	2 min	νερό	-

Αναφορά	Εκχύλιση	Αναλύτης	Ίνα	$V_{\delta o \chi}$ .	$V_{\delta\epsilon_i\gamma\mu}$ .	Ανάδευση	Τεκχ.	t <sub>εκχ</sub> .	NaCl	Τεκρόφ.	<b>t</b> εκρόφ.	Μήτρα	Εσωτερικό πρότυπο
Dron et al., 2002	κενού	MTBE	65 µm PDMS/DVB	40 ml	20 ml	1000 rpm	20 °C	5 min	30 %	250 ∘C	1 min	νερό	-
Cho et al., 2003	κενού	BTEX	75 μm CAR/PDMS	20 ml	10 ml	300 rpm	25 °C	30 min	-	300 °C	2 min	νερό	-
Nakamura and Daishima, 2005	κενού	MTBE, BTX κ.α.	100 µm PDMS	20 ml	10 ml	-	60 ∘C	30 min	30 %	270 °C	1 min	νερό	-
Cassada et al., 2000	απευθείας	ΜΤΒΕ, ΕΤΒΕ, ΤΑΜΕ, ΤΒΑ, αιθανόλη	30 µm DVB/CAR/PDMS	4 ml	3,6 ml	ναι	δωματίου	25 min	25 %	220 °C	2 min	νερό	-
Rizzuti et al., 2008	κενού	MTBE	85 µm CAR/PDMS	40 ml	28 ml	-	40 °C	30 min	~33 %	310 ºC	2 min	νερό	-
Guimarães et al., 2008	κενού	BTEX, MTBE κ.α.	75 μm CAR/PDMS	20 ml	10 ml	-	δωματίου	15 min	-	250 ∘C	-	νερό	-
Farhadi et al., 2009	κενού	BTEX	διοξείδιο τιτανίου	25 ml	20 ml	-	60 °C	20 min	5 %	180 °C	12 sec	νερό	-
Bernardo et al., 2009	κενού	ΒΤΕΧ κ.α.	100 μm PDMS 85 μm CAR/PDMS	50 ml	25 ml	-	δωματίου	30+5 min	-	200 ∘C 250 ∘C	3 min	νερό	-
Hashemi et al., 2009	κενού	ΒΤΕΧ κ.α.	νανο-πορώδης χαλαζίας αμινο-αιθυλ-επιφανειακά	-	10 ml	υπέρηχοι	40 °C	10 min	10 %	260 °C	3 min	νερό	-
Alizadeh et al., 2009	κενού	MTBE	τροποποιημένος δωδεκυλοθειικο – επεξεργασμένη	14 ml	-	600 rpm	40 °C	30 min	2,5 M	-	-	νερό	-
Budziak et al., 2008	κενού	BTEX	NiTi-ZrO <sub>2</sub> -PDMS	40 ml	20 ml	ναι	6±3 ∘C	16±4 min	30 %	300 ∘C	3 min	νερό	-
Wang et al., 2009	κενού	BTEX	ZnO	-	-	1.000 rpm	40 °C	20 min	10 %	250 °C	-	νερό	-
Farajzadeh and Matin, 2008	κενού	BTEX	πολυπροπυλένιο	10 ml	5 ml	ναι	25±1 ℃	2 min	2 M	150 ºC	2,5 min	νερό	-
Tabar-Heydar et al., 2009	κενού	MTBE	80 µm DVB/CAR/PDMS	33,25 ml	10 ml	1.000 rpm	83 °C	15 min	24 %	250 °C	2 min	νερό	-

## Α. 1.3. Ανάπτυξη μεθόδου

Για την ανάπτυξη της απαιτούμενης μεθόδου ανάλυσης των επιλεχθέντων αναλυτών ακολουθήθηκαν τα προαναφερόμενα στάδια. Όπου ήταν εφικτό αξιοποιήθηκαν στοιχεία της διαθέσιμης βιβλιογραφίας (π.χ. για την επιλογή του τρόπου εκχύλισης: απευθείας ή κενού), ενώ κάποιες παράμετροι καθορίστηκαν από τον διαθέσιμο εξοπλισμό του εργαστηρίου (π.χ. τρόπος ανάλυσης δειγμάτων: αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματογραφία μάζας – GC/MS). Τελικά, τα χαρακτηριστικά της μεθόδου, που αναπτύχθηκε, έχουν ως εξής:

•	Τρόπος εκχύλισης:	ανάλυση κενού (headspace analysis)
	- Ίνα:	65 μm PDMS/DVB
	<ul> <li>Λόγος όγκου δείγματος / κενού:</li> </ul>	10/12 (δοχείο 22 ml)
	<ul> <li>Ανάδευση δείγματος:</li> </ul>	1.400 rpm
	- Προσθήκη NaCl:	30 % β.к.о.
	- Χρόνος εκχύλισης:	20 min
	<ul> <li>Θερμοκρασία εκχύλισης:</li> </ul>	20 °C
•	<u>Τρόπος ανάλυσης:</u>	αέριος χρωματογράφος με φασματογράφο μάζας
		(GC-MS)
	- Τριχοειδής στήλη:	SPB™-1 (15 m -  0,2 mm - 0,2 µm)
	<ul> <li>Χρόνος εκρόφησης:</li> </ul>	2 min
	<ul> <li>Θερμοκρασία εκρόφησης:</li> </ul>	230 °C
	<ul> <li>Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:</li> </ul>	Τ₀ = 40 °C – αύξηση 5 °C/min έως 60°C για
		0,5 min – αύξηση 30 ºC/min έως 270ºC για
		2 min
	<ul> <li>Θερμοκρασία πηγής ιόντων:</li> </ul>	200 °C
•	<u>Βαθμονόμηση:</u>	εσωτερικό πρότυπο (τολουόλιο-d8)
	- Γραμμική περιοχή:	1 — 12,5 ppb ка। 0,05 — 0,75 ppb
	<ul> <li>Συντελεστές προσαρμογής (R<sup>2</sup>):</li> </ul>	> 0,9984 και > 0,9972
	- Όρια ανίχνευσης (LOD):	0,272 – 0,544 και 0,013 – 0,028
	- Όρια ποσοτικοποίησης (LOQ):	0,906 – 1,815 και 0,045 – 0,092
•	<u>Επίδραση μήτρας:</u>	νερό βρύσης, λίμνης και θάλασσας
	<ul> <li>Σχετικές ανακτήσεις:</li> </ul>	91 – 131 %

# Α. 1.3.1. Πειραματικό μέρος

## Α. 1.3.1.1. Αντιδραστήρια και δείγματα

Πρότυπο μίγμα βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου, p-ξυλολίου, m-ξυλολίου, ο-ξυλολίου και μέθυλο τεταρτοταγούς βουτυλαιθέρα σε μεθανόλη αγοράστηκε από την εταιρία Supelco. Η

συγκέντρωση κάθε συστατικού στο εν λόγω πρότυπο διάλυμα ήταν 2.000 ppb. Επιπλέον, δυο χωριστά πρότυπα διαλύματα τριτοταγούς άμυλο-μεθυλαιθέρα και τολουολίου-d8 σε μεθανόλη (2.000 ppb, έκαστο) αγοράστηκαν από την ίδια εταιρία. Το τολουόλιο-d8 χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο, για την εξουδετέρωση τυχόν επιδράσεων μήτρας, απωλειών αναλυτών κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας των δειγμάτων και τυχόν μη αναπαραγόμενων συνθηκών (*Fries and Püttmann, 2006*). Χλωριούχο νάτριο (καθαρότητας >99,8 %), το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη διακύμανση της ιοντικής δύναμης των υδατικών διαλυμάτων, καθώς επίσης και μεθανόλη (καθαρότητας >99,8 %) αγοράστηκαν από την εταιρία Sigma-Aldrich. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό από σύστημα εξευγενισμού νερού Barnstead EASYpure II RF/UV.

Από τα προαναφερόμενα πρότυπα διαλύματα κατασκευάστηκαν αποθεματικά διαλύματα σε μεθανόλη σε γυάλινες ογκομετρικές φιάλες των 10 ml, χρησιμοποιώντας αεροστεγείς γυάλινες μικρο-σύριγγες. Τα νέα αυτά διαλύματα (συγκέντρωσης 10 ppm από κάθε αναλύτη) μεταφέρθηκαν σε σκούρα γυάλινα δοχεία των 4 ml, με πλαστικά βιδωτά καπάκια και διάφραγμα από πολυτετραφθοροαιθυλένιο/ σιλικόνη, σφραγίστηκαν με ειδική μεμβράνη (Parafilm), χωρίς κενό αέρος, αποθηκεύτηκαν στο σκοτάδι στους 4 °C και χρησιμοποιήθηκαν εντός χρονικού διαστήματος ενός μηνός για την παρασκευή υδατικών διαλυμάτων σε καθημερινή βάση.

Η μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων της μεθόδου στην εκχύλιση των εξεταζόμενων αναλυτών πραγματοποιήθηκε με την χρήση υδατικών διαλυμάτων, συγκέντρωσης 1 ppb (από έκαστο αναλύτη). Τα δε διαλύματα βαθμονόμησης είχαν μεταβαλλόμενη συγκέντρωση (από 0,05 ppb έως 12,5 ppb). Σε κάθε περίπτωση το ποσοστό της περιεχόμενης μεθανόλης στα εξεταζόμενα υδατικά διαλύματα, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, διατηρήθηκε μικρότερο από 0,1 % (ο.κ.ο), όπως απαιτείται (*Pawliszyn, 1997*).

## Α. 1.3.1.2. Παράμετροι μεθόδου

Η απαιτούμενη χειροκίνητη συσκευή συγκράτησης ινών, καθώς και οι ίδιες οι ίνες αγοράστηκαν από την εταιρεία Supelco. Συνολικά τρεις διαφορετικού τύπου επικαλύψεις ινών εξετάστηκαν: 100 μm PDMS, 65 μm PDMS/DVB και 75 μm CAR/PDMS. Πριν την χρήση τους, όλες οι ίνες τέθηκαν σε κατάσταση λειτουργίας μέσω θέρμανσης, σύμφωνα με τις υποδείξεις του κατασκευαστή.

Τα δοχεία, που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή της μεθόδου, ήταν γυάλινα, όγκου 22 ml (ύψος 85 mm και εξωτερική διάμετρος 23 mm), με πλαστικά βιδωτά καπάκια και διάφραγμα από πολυτετραφθοροαιθυλένιο/ σιλικόνη. Για την ανάδευση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας Heidolph MR Hei-Standard και μαγνητικές ράβδοι Spinbar με επικάλυψη από πολυτετραφθοροαιθυλένιο (μήκους 10 mm και διαμέτρου 3 mm).

Οι ακόλουθες παράμετροι της μεθόδου εξετάστηκαν:

- Όγκος δείγματος / κενού: 5/17 10/12 15/7 (δοχείο 22 ml)
  Θερμοκρασία εκχύλισης: 10 15 20 25 °C
  Χρόνος εκχύλισης: 2,5 5 10 -15 20 30 40 50 60 80 100 min
  Ανάδευση δείγματος: 500 1.000 1.400 rpm
- Συγκέντρωση NaCl: 0 15 30 % (β.κ.ο)
- Θερμοκρασία εκρόφησης: 200 250 °C
- Χρόνος εκρόφησης: 1 2,5 7 min

Κάθε τιμή των παραπάνω παραμέτρων εξετάστηκε τουλάχιστον εις τριπλούν.

## Α. 1.3.1.3. Ανάλυση αέριας χρωματογραφίας – φασματοσκοπίας μάζας

Οι αναλύσεις διεξάχθηκαν σε αέριο χρωματογράφο (GC-2010), συνδυασμένο με φασματογράφο μάζας (QP2010 Plus) της εταιρείας Shimadzu. Στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου χρησιμοποιήθηκαν προ-διάτρητα διαφράγματα Thermogreen LB-2 και ειδικά (SPME/splitless) liner της εταιρίας Supelco. Ως φέρον άεριο χρησιμοποιήθηκε το ήλιο, με σταθερή γραμμική ταχύτητα 35 cm/sec. Επιπλέον, επιλέχθηκε και αγοράστηκε η τριχοειδής στήλη SPB™-1, μήκους 15 m, εσωτερικής διαμέτρου 0,2 mm και πάχους φιλμ 0,2 μm, από την εταιρεία Supelco. Το χρησιμοποιούμενο θερμοκρασιακό πρόγραμμα είχε ως εξής: αρχική θερμοκρασία 40 °C, αύξηση θερμοκρασίας κατά 5 •C/min έως τους 60 °C, διατήρηση θερμοκρασίας για 0,5 min, αύξηση θερμοκρασίας κατά 30 °C/min έως τους 270 °C και διατήρηση θερμοκρασίας για 2 min. Ο χρόνος του προγράμματος του αέριου χρωματογράφου ήταν συνολικά 14,5 min. Η θερμοκρασία της πηγής ιόντων του φασματογράφου μάζας και της «διεπιφάνειας» αέριου χρωματογράφου / φασματογράφου μάζας ήταν 200 °C και 280 •C, αντίστοιχα. Ο φασματογράφος μάζας λειτουργούσε στα 70eV σε κατάσταση EI (Electron Impact). Χρησιμοποιήθηκε σε κατάσταση πλήρους σάρωσης μεταξύ 45 και 150 m/z για την ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων, ενώ για την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε σε κατάσταση SIM (Selected Ion Monitoring). Τα ιόντα, που παρακολουθούνταν, καθώς και το πρόγραμμα, που χρησιμοποιήθηκε, παρουσιάζονται στον Πίνακα Α-V. Οι συγκεντρώσεις των αναλυτών υπολογίζονταν αυτόματα από ειδικό υπολογιστικό πρόγραμμα, χρησιμοποιώντας τον λόγο των σημάτων του εσωτερικού προτύπου προς του εκάστοτε αναλύτη.

Δυσλύτης	Χρόνος Έκλουσης	Μοριακό Βάρος	Επιλεγμένα Ι	όντα (m/z)	
Αναλυτης	(min)	(g/mol)	Ποσοτικοποίηση	Δευτερεύοντα	
MTBE	1,170	88	73	57	
Βενζόλιο	1,490	78	78	77	
TAMÉ	1,660	102	73	87	
*Τολουόλιο-d8	2,330	100	98	100	
Τολουόλιο	2,370	92	91	91	
Αιθυλοβενζόλιο	3,820	106	91	106	
m-, p-ξυλόλιο	4,000	106	91	106	
ο-ξυλόλιο	4,430	106	91	106	

Πίνακας A-V - Παρακολουθούμενα ιόντα και τελικά επιλεχθέν πρόγραμμα SIM.

\*εσωτερικό πρότυπο

#### <u>Α. 1.3.1.4. Βαθμονόμηση</u>

Μετά τον καθορισμό και την υιοθέτηση των βέλτιστων τιμών των παραμέτρων της μεθόδου, προσδιορίστηκε η γραμμική περιοχή, με χρήση πρότυπων υδατικών διαλυμάτων ίσης συγκέντρωσης από όλους τους εξεταζόμενους αναλύτες, που κυμαίνονταν από 0,05 έως 12,5 ppb. Η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου (τολουόλιο-d8) διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 1 ppb σε όλα τα διαλύματα. Τελικά, προσδιορίστηκε η γραμμικότητα, το όριο ανίχνευσης (Limit of Detection – LOD),το όριο ποσοτικοποίησης (Limit of Quantification – LOQ) και η σχετική τυπική απόκλιση (Relative Standard Deviation – RSD %) για κάθε αναλύτη. Το LOD προσδιορίστηκε ως 3 φορές η τυπική απόκλιση (σ) εφτά επαναλαμβανόμενων αναλύσεων δείγματος με την μικρότερη συγκέντρωση, που υπάρχει στην καμπύλη βαθμονόμησης. Το δε LOQ προσδιορίστηκε ως δέκα φορές η προαναφερόμενη τυπική απόκλιση (σ).

#### Α. 1.3.1.5. Διερεύνηση επιδράσεων μήτρας

Για τη διερεύνηση πιθανών επιδράσεων της μήτρας στην εκχύλιση των εξεταζόμενων αναλυτών, υπολογίστηκε η επί τοις εκατό ποσοστιαία ανάκτηση (R%) αυτών σε τρεις διαφορετικές μήτρες: νερό βρύσης, νερό λίμνης και θαλασσινό νερό, με χρήση της ακόλουθης σχέσης:

Το νερό βρύσης λήφθηκε από το κεντρικό σύστημα ύδρευσης της πόλης των Χανίων. Προέρχεται από φυσικές πηγές και υφίσταται μόνο χλωρίωση πριν την τελική του διάθεση στην πόλη. Το νερό λίμνης λήφθηκε από μια τεχνητή λίμνη, η οποία με την πάροδο του χρόνου μετατράπηκε σε έναν σημαντικό Ευρωπαϊκό Υδροβιότοπο του προγράμματος NATURA 2000 (GR4340006) και προστατεύεται από την Ελληνική και Ευρωπαϊκή Νομοθεσία. Τέλος, το θαλασσινό νερό λήφθηκε από μια οργανωμένη παραλία, κοντά στην πόλη των Χανίων, η οποία διαθέτοντας «Μπλε Σημαία» τηρεί κάποια αυστηρά κριτήρια, μεταξύ των οποίων ειδικά ποιοτικά χαρακτηριστικά των νερών της. Τα βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των εν λόγω δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα Α-VI. Η συγκέντρωση όλων των εξεταζόμενων αναλυτών στα αρχικά δείγματα ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου.

Οι προστιθέμενες συγκεντρώσεις κάθε αναλύτη ήταν 0,5 – 1 – 5 και 10 ppb.

Δείγμα / Παράμετρος	Βρύση	Λίμνη	Θάλασσα
pH	7,97	7,74	8.12
Διαλυμένο οξυγόνο (mg/L)	8,59	8,57	7.92
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (μS/cm)	287	588	56.100
Δυναμικό οξειδοαναγωγής (mV)	241	175	170
*COD (mg/L)	137	222	2.911
*Ολικός Ρ (mg/L)	0,00	0,00	0,00
*CI- (mg/L)	11,4	20	22.900
*NH4+ (mg/L)	0,0	0,8	0,0
*NO <sub>2</sub> - (mg/L)	0,014	0,015	0,003
*NO₃⁻ (mg/L)	0,0	0,0	0,0
*SO4-2 (mg/L)	50	3,65	3.450

Πίνακας	A-VI -	Βασικά	φυσικοχημικά	χαρακτηριστικά	των	δειγμάτων	νερού	βρύσης,	νερού	λίμνης	και
θαλασσινού νερού.											

\*χρήση κατάλληλων kit tests της εταιρείας Merck

#### Α. 1.3.2. Επιλογή παραμέτρων

#### <u>Α. 1.3.2.1. Επικάλυψη ίνας</u>

Οι τρεις επιλεχθείσες, διαφορετικού τύπου, ίνες (100 μm PDMS, 65 μm PDMS/DVB και 75 μm CAR/PDMS) εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα εκχύλισης των επιλεχθέντων αναλυτών, χρησιμοποιώντας διαφορετικά υδατικά διαλύματα, έτσι ώστε να διερευνηθούν ενδεχόμενα ανταγωνιστικά φαινόμενα: BTEX – MTBE – TAME, BTEX και MTBE – TAME. Χρησιμοποιήθηκαν συγκεντρώσεις 25 ppb από κάθε αναλύτη.

Το μέσο εμβαδόν των κορυφών κάθε αναλύτη, όπως αυτό προέκυψε από πέντε επαναλαμβανόμενες αναλύσεις κάθε διαλύματος, χρησιμοποιώντας τις ίνες 100 μm PDMS και 65 μm PDMS/DVB, παρουσιάζεται στα Διαγράμματα A-I και A-II, αντίστοιχα. Όπως είναι εμφανές, η ίνα PDMS/DVB επιτυγχάνει υψηλότερη εκχύλιση των επιλεγμένων αναλυτών σε σχέση με την ίνα PDMS. Ειδικότερα, η αύξηση του εμβαδού των κορυφών των αναλυτών με την χρήση της ίνας PDMS/DVB κυμαίνεται από ~380% (για το ο-ξυλόλιο) έως ~1.600% (για το βενζόλιο). Επιπλέον, η τιμή της σχετικής τυπικής απόκλισης (RDS %) των τιμών του εμβαδού των κορυφών των αναλυτών των εξεταζόμενων αναλυτών για την ίνα PDMS/DVB είναι χαμηλότερη (RDS% = 3,54 – 12,13 και μέση RDS% = 6,06) από εκείνη για την ίνα PDMS (RDS% = 2,91 – 17,76 και μέση RDS% = 7,32).

Όσον αφορά στα τρία διαφορετικά εξεταζόμενα υδατικά διαλύματα, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στο εμβαδόν των κορυφών των αναλυτών. Ελαφρά αυξημένο εμβαδό (< 9%) καταγράφηκε για κάποιους από τους εξεταζόμενους αναλύτες στο πρώτο υδατικό διάλυμα (BTEX – MTBE – TAME).

Παρόλα αυτά, οι συγκεκριμένες μικρές αυξήσεις δεν είναι δυνατόν να ταυτιστούν με την επικράτηση ανταγωνιστικών φαινόμενων μεταξύ των αναλυτών (συμπεριλαμβανομένου και του εσωτερικού προτύπου) επί της προσρόφησής τους στις δυο προαναφερόμενες ίνες.



Διάγραμμα A-I - Μέσο εμβαδόν κορυφών κάθε εξεταζόμενου αναλύτη, από πέντε επαναλαμβανόμενες αναλύσεις τριών διαφορετικών υδατικών διαλυμάτων, με χρήση της ίνας 100 μm PDMS.



Διάγραμμα A-II - Μέσο εμβαδόν κορυφών κάθε εξεταζόμενου αναλύτη, από πέντε επαναλαμβανόμενες αναλύσεις τριών διαφορετικών υδατικών διαλυμάτων, με χρήση της ίνας 65 μm PDMS/DVB.

Παρότι οι ίνες τύπου CAR/PDMS έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την εκχύλιση BTEX, MTBE και TAME από υδατικά διαλύματα (βλ. Πίνακα A-IV), στην παρούσα μελέτη, η ίνα 75 μm CAR/PDMS μπόρεσε να επιτύχει μόνο πολύ χαμηλά επίπεδα εκχύλισης των εξεταζόμενων αναλυτών, ενώ τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα, που προέκυψαν, παρουσίαζαν πολύ κακό διαχωρισμό των κορυφών και έντονο φαινόμενο «ουράς» (tailing) (Διάγραμμα A-III). Τα συγκεκριμένα φαινόμενα δεν μπόρεσαν



Διάγραμμα A-III - Μορφή των χρωματογραφημάτων από την ανάλυση υδατικού διαλύματος 150 ppb BTEX (25 ppb από κάθε συστατικό) με χρήση των τριών διαφορετικών εξεταζόμενων ινών.

να αντιστραφούν ούτε με αύξηση της θερμοκρασίας του εισαγωγέα στον αέριο χρωματογράφο από 250 °C σε 280 °C και 300 °C, ούτε με μείωση της συγκέντρωσης των αναλυτών.

Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, επιλέχτηκε η ίνα 65 μm PDMS/DVB για περαιτέρω χρήση, καθώς παρουσίασε την υψηλότερη ικανότητα εκχύλισης όλων των εξεταζόμενων αναλυτών. Η συγκεκριμένου τύπου ίνα αποτελεί την τελική επιλογή και άλλων ερευνητών για την εκχύλιση BTEX, MTBE και TAME από υδατικά διαλύματα (*Arambarri et al., 2004, Ji et al 2006, Black and Fine, 2001, Paschke and Popp, 2004, Dron et al., 2002, Scibetta et al., 2007*).

#### Α. 1.3.2.2. Όγκος δείγματος / κενού

Για το δοχείο των 22 ml, που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις, εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί όγκοι δείγματος / κενού: 5/17, 10/12 και 15/7. Όπως προέκυψε, δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή του υπολογιζόμενου εμβαδού των κορυφών των εξεταζόμενων αναλυτών (Διάγραμμα A-IV). Μια μικρή αύξηση καταγράφηκε μόνο για τον TAME, το αιθυλοβενζόλιο και τα ξυλόλια όταν ο όγκος του δείγματος ήταν 10 ml. Ως εκ τούτου, επιλέχθηκαν τα 10 ml ως ο βέλτιστος όγκος δείγματος στο δοχείο των 22 ml. Η συγκεκριμένη επιλογή ταυτίζεται με επιλογές και άλλων ερευνητών (*Flórez Menéndez et al., 2000, Wang et al., 2002, Black and Fine, 2001*).



Διάγραμμα Α-ΙV - Μέσο εμβαδόν κορυφών κάθε εξεταζόμενου αναλύτη, με χρήση διαφορετικών λόγων όγκου δείγματος / κενού.

#### Α. 1.3.2.3. Θερμοκρασία εκχύλισης

Προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη θερμοκρασία εκχύλισης, εξετάστηκαν οι ακόλουθες τιμές: 10, 15, 20 και 25 °C. Πριν τη διεξαγωγή των αναλύσεων και την προετοιμασία των αναγκαίων υδατικών διαλυμάτων, το πρότυπο διάλυμα μεθανόλης και το υπερκάθαρο νερό τοποθετήθηκαν σε έναν θερμοστατικό θάλαμο, έτσι ώστε να αποκτήσουν την εκάστοτε επιθυμητή θερμοκρασία. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, το δοχείο με το προς ανάλυση δείγμα βρίσκονταν εντός υδατόλουτρου στην επιθυμητή θερμοκρασία.

Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του εμβαδού των κορυφών των εξεταζόμενων αναλυτών (Διάγραμμα Α-V). Στους 25 °C η εν λόγω αύξηση σταμάτησε. Πιο συγκεκριμένα, σε κάποιους από τους εξεταζόμενους αναλύτες, όπως το βενζόλιο και το τολουόλιο, παρατηρήθηκε μια ελαφριά μείωση του εμβαδού των κορυφών τους. Τελικά, ως βέλτιστη θερμοκρασία εκχύλισης επιλέχτηκε εκείνη των 20 °C.



Διάγραμμα Α-V - Μέσο εμβαδόν κορυφών κάθε εξεταζόμενου αναλύτη, σε διαφορετική θερμοκρασία εκχύλισης.

## Α. 1.3.2.4. Χρόνος εκχύλισης

Για τον προσδιορισμό του απαιτούμενου χρόνου επίτευξης ισορροπίας στο σύστημα δείγμα – κενό – ίνα εξετάστηκε ένα ευρύ φάσμα τιμών: 2,5 – 5 – 10 – 15 – 20 – 30 – 40 – 50 – 60 – 80 – 100 min. Η αύξηση του χρόνου εκχύλισης είχε ως αποτέλεσμα αύξηση του εμβαδού των κορυφών των εξεταζόμενων αναλυτών (Διάγραμμα A-VI). Η εν λόγω αύξηση φαίνεται να σταματάει στα 80 min για την πλειονότητα των εξεταζόμενων αναλυτών, εκτός από τον MTBE, για τον οποίον η ισορροπία φαίνεται να επιτυγχάνεται ήδη στα πρώτα 20 – 30 min. Βάσει των παραπάνω, ο χρόνος των 80 min μπορεί να θεωρηθεί ως ο χρόνος ισορροπίας του συστήματος.

Παρόλα αυτά, ο χρόνος των 80 min είναι αρκετά μεγάλος, καθιστώντας τον ολικό χρόνο διεξαγωγής των αναλύσεων μη πρακτικό. Προκειμένου να προκύψει μια σύντομη ή τουλάχιστον χρονικά ικανοποιητική μέθοδος, επιλέχθηκε ένας μικρότερος χρόνος εκχύλισης για τη συνέχιση των πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκε η τιμή των 20 min ως ένας ικανοποιητικός χρόνος εκχύλισης.

Η συγκεκριμένη επιλογή μπορεί να αιτιολογηθεί αφενός από την ανάγκη ελαχιστοποίησης του απαιτούμενου χρόνου εκχύλισης και αφετέρου το γεγονός ότι ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξης των ppt, δεν ήταν αναγκαίο να προσδιοριστούν με τη συγκεκριμένη μέθοδο. Σε κάθε περίπτωση, τα μέγιστα όρια συγκέντρωσης των εξεταζόμενων αναλυτών είναι εντός της τάξης των ppb, η οποία καλύπτεται επαρκώς με τη μέθοδο, που τελικά αναπτύχθηκε, στην παρούσα μελέτη (βλ. παρ. A1.3.3.). Για τον προσδιορισμό ακόμη πιο χαμηλών συγκεντρώσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτεροι χρόνοι εκχύλισης.

Η επιλογή χρόνων εκχύλισης μικρότερων από τον χρόνο ισορροπίας του συστήματος αποτελεί μια συνήθη παραδοχή, η οποία υιοθετείται ευρέως και προϋποθέτει ακρίβεια, σταθερότητα και συνέπεια στον επιλεγμένο χρόνο εκχύλισης κατά την ανάλυση διαφορετικών δειγμάτων.



Διάγραμμα A-VI - Μέσο εμβαδόν κορυφών κάθε εξεταζόμενου αναλύτη, σε διαφορετικό χρόνο εκχύλισης.

## <u>Α. 1.3.2.5. Ανάδευση</u>

Η επιρροή της ταχύτητας ανάδευσης του δείγματος στην εκχύλιση των αναλυτών διερευνήθηκε εξετάζοντας τις τιμές 500, 1.000 και 1.400 rpm. Όπως είναι εμφανές, όσο υψηλότερη είναι η ταχύτητα ανάδευσης, τόσο μεγαλύτερο είναι το εμβαδόν των κορυφών των εξεταζόμενων αναλυτών, ιδιαίτερα του αιθυλοβενζολίου και των ξυλόλιων (Διάγραμμα Α-VII). Ως εκ τούτου, επιλέχθηκε η ταχύτητα ανάδευσης των 1.400 rpm.



Διάγραμμα A-VII - Μέσο εμβαδόν κορυφών κάθε εξεταζόμενου αναλύτη, σε διαφορετική ταχύτητα ανάδευσης.

### <u>Α. 1.3.2.6. Συγκέντρωση NaCl</u>

Η επίδραση της ιοντικής δύναμης του διαλύματος στην εκχύλιση των αναλυτών μελετήθηκε με προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων NaCl, μέχρι τελικής συγκέντρωσης 0, 15 και 30 % β.κ.ο.. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα A-VIII, η εκχύλιση των BTEX δεν βελτιώθηκε σημαντικά από την προσθήκη άλατος, σε αντίθετη με τον MTBE και τον TAME, των οποίων το εμβαδό κορυφών αυξάνονταν με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaCl. Το συγκεκριμένο φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί στην σχετικά υψηλή πολικότητα των MTBE και TAME, σε σχέση με τα BTEX, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την ισχυρή επίδραση της ιοντικής δύναμης του δείγματος στην εκχύλισή τους.

Τελικά, επιλέχθηκε η προσθήκη NaCl έως τελικής συγκέντρωσης 30 % β.κ.ο..





### Α. 1.3.2.7. Θερμοκρασία εκρόφησης

Προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη θερμοκρασία εκρόφησης, εξετάστηκαν οι ακόλουθες τιμές: 200 °C και 250 °C, λαμβάνοντας υπόψη τη μέγιστη επιτρεπόμενη θερμοκρασία λειτουργίας για την επιλεχθείσα 65 μm PDBS/DVB ίνα (270 °C). Όπως ήταν αναμενόμενο, η υψηλότερη θερμοκρασία είχε ως αποτέλεσμα ελαφριά μεγαλύτερο εμβαδόν κορυφών για την πλειονότητα των εξεταζόμενων αναλυτών (Διάγραμμα A-IX). Δεδομένης της μικρής διαφοράς μεταξύ των δυο προαναφερόμενων θερμοκρασιών, καθώς επίσης και της ανάγκης παράτασης της διάρκειας της ζωής της ίνας, επιλέχθηκε η θερμοκρασία των 230 °C ως βέλτιστη.



Διάγραμμα Α-ΙΧ - Μέσο εμβαδόν κορυφών κάθε εξεταζόμενου αναλύτη, σε διαφορετική θερμοκρασία εκρόφησης.

## <u>Α. 1.3.2.8. Χρόνος εκρόφησης</u>

Τρεις διαφορετικές τιμές του χρόνου εκρόφησης (1 – 2,5 – 7 min) εξετάστηκαν, διερευνώντας παράλληλα πιθανά φαινόμενα μεταφοράς των αναλυτών μεταξύ διαδοχικών αναλύσεων. Δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των εξεταζόμενων χρόνων εκρόφησης (Διάγραμμα Α-Χ), ούτε φαινόμενα μεταφοράς των ρύπων, σε κανένα από τα εξεταζόμενα δείγματα. Τελικά, επιλέχθηκε ως χρόνος εκρόφησης τα 2 min.



Διάγραμμα Α-Χ - Μέσο εμβαδόν κορυφών κάθε εξεταζόμενου αναλύτη, σε διαφορετικό χρόνο εκρόφησης.

#### Α. 1.3.3. Βαθμονόμηση

Για τη διερεύνηση της γραμμικότητας της μεθόδου κατασκευάστηκαν και αναλύθηκαν υδατικά διαλύματα βαθμονόμησης, συγκεντρώσεων από 0,05 έως και 12,5 ppb. Τα αποτελέσματα, που προέκυψαν, παρουσιάζονται σε δύο εύρη συγκεντρώσεων: 1 – 12,5 ppb και 0,05 – 0,75 ppb (Πίνακες A-VII και A-VIII). Πολύ ακριβής γραμμικότητα με συντελεστή R<sup>2</sup> = 0,9984 έως και 0,9997 προέκυψε για τη βαθμονόμηση έξι σημείων (1 – 12,5 ppb). Για τις μετρήσεις μεταξύ 0,05 και 0,75 ppb, οι ευθείες βαθμονόμησης, που προέκυψαν, έδωσαν επίσης καλούς συντελεστές γραμμικότητας R<sup>2</sup> = 0,9972 έως και 0,9950.

Κάθε υδατικό πρότυπο διάλυμα, που χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση της μεθόδου, κατασκευάστηκε και αναλύθηκε εις τριπλούν, με εξαίρεση τα διαλύματα συγκέντρωσης 0,05 ppb και 1 ppb, τα οποία κατασκευάστηκαν και αναλύθηκαν συνολικά εφτά φορές.

······································									
Αναλύτης	Γραμμική Περιοχή (ppb)	R <sup>2</sup>	σ	RSD(%) n=7	LOQ (ppb)	LOD (ppb)			
MTBE	1 – 12,5	0,9995	0,094	8,220	0,942	0,283			
Βενζόλιο	1 – 12,5	0,9984	0,099	8,656	0,988	0,297			
TAME	1 – 12,5	0,9989	0,094	8,756	0,937	0,281			
Τολουόλιο	1 – 12,5	0,9990	0,094	8,998	0,941	0,282			
Αιθυλοβενζόλιο	1 – 10	0,9997	0,091	8,964	0,906	0,272			
m-, p-ξυλόλιο	2 – 20	0,9995	0,181	9,727	1,815	0,544			
ο-ξυλόλιο	1 – 10	0,9994	0,096	9,271	0,963	0,289			

Πίνακας A-VII - Χαρακτηριστικά της αναπτυχθείσας μεθόδου για τον προσδιορισμό BTEX, MTBE και TAME σε υδατικά διαλύματα συγκεντρώσεων 1 έως 12,5 ppb, από κάθε συστατικό.

Αναλύτης	Γραμμική Περιοχή (ppb)	R <sup>2</sup>	σ	RSD(%) n=7	LOQ (ppb)	LOD (ppb)
MTBE	0,05 – 0,75	0,9986	0,005	7,948	0,047	0,014
Βενζόλιο	0,05 - 0,75	0,9995	0,005	9,682	0,050	0,015
TAME	0,05 - 0,75	0,9987	0,005	7,701	0,050	0,015
Τολουόλιο	0,05 - 0,75	0,9994	0,004	11,305	0,045	0,013
Αιθυλοβενζόλιο	0,05 - 0,75	0,9972	0,005	9,274	0,048	0,014
m-, p-ξυλόλιο	0,1 – 1,5	0,9977	0,009	8,769	0,092	0,028
ο-ξυλόλιο	0,05 - 0,75	0,9993	0,005	10,524	0,048	0,014

Πίνακας A-VIII - Χαρακτηριστικά της αναπτυχθείσας μεθόδου για τον προσδιορισμό BTEX, MTBE και TAME σε υδατικά διαλύματα συγκεντρώσεων 0,05 έως 0,75 ppb, από κάθε συστατικό.

### Α. 1.3.4. Επιδράσεις μήτρας

Σε δείγματα νερού (10 ml) προστέθηκαν οι επιλεγμένοι αναλύτες έως συγκέντρωση 0,05, 1, 5 και 10 ppb BTEX, MTBE και TAME, προκειμένου να προσδιοριστούν τα αντίστοιχα ποσοστά ανάκτησης, τα οποία τελικά κυμαίνονταν από 91 – 131 % (Πίνακας Α-ΙΧ). Οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις των εν λόγω δειγμάτων ήταν μεταξύ 0,08 και 13,21 %, χρησιμοποιώντας τρεις επαναλήψεις.

Παρότι το νερό βρύσης, λίμνης και θάλασσας αποτελεί μια σχετικά πολύπλοκη και ποικίλη μήτρα, η ανάκτηση και η ακρίβεια στον προσδιορισμό BTEX, MTBE και TAME αποδειχθήκαν ικανοποιητικές. Ως εκ τούτου, η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται κατάλληλη για τον προσδιορισμό των BTEX, MTBE και TAME σε υδατικά δείγματα.

Προστιθέμενη	Αναλύτης											
Συγκέντρωση	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλοβενζόλιο	m-,p-ξυλόλιο	ο-ξυλόλιο	MTBE	TAME					
Νερό Βρύσης												
0.5	101	113	102	113	108	93	111					
1	110	99	99	99	103	109	101					
5	103	98	98	109	102	108	103					
10	100	97	105	114	106	100	101					
Νερό Λίμνης												
0.5	124	100	101	120	108	97	104					
1	95	95	102	95	106	115	96					
5	110	102	110	122	115	127	113					
10	105	103	118	131	120	127	119					
Νερό Θαλάσσης												
0.5	115	104	91	98	93	105	102					
1	107	101	108	100	105	115	110					
5	102	98	98	107	101	104	101					
10	101	100	106	115	107	101	100					

Πίνακας Α-ΙΧ - Ανακτήσεις (%) των προστιθέμενων αναλυτών από διαφορετικές μήτρες νερού.

### Βιβλιογραφία

- Achten C., Kolb A. and Püttmann W. (2001) Sensitive method for determination of methyl tert-butyl ether (MTBE) in water by use of headspace-SPME/GC–MS, Fresenius J. Anal. Chem., Vol. 371, pp 519-525.
- Alizadeh N., Jafari M. and Mohammadi A. (2009) Headspace-solid-phase microextraction using a dodecylsulfate-doped polypyrrole film coupled to ion mobility spectrometry for analysis methyl tertbutyl ether in water and gasoline, J. Hazard. Mater., Vol. 169, pp 861-867.
- Arambarri I., Lasa M., Garcia R. and Millán E. (2004) Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–flame ionization detection, J. Chromatogr. A, Vol. 1033, pp 193-203.
- Bernardo S.M., Goncalves M., Lapa N., Barbosa R., Mendes B., Pinto F. and Gulyurtlu I. (2009) Determination of aromatic compounds in eluates of pyrolysis solid residues using HS-GC–MS and DLLME–GC–MS, Talanta, Vol. 80, pp 104-108.
- Black L. and Fine D. (2001) High Levels of Monoaromatic Compounds Limit the Use of Solid-Phase Microextraction of Methyl tert-Butyl Ether and tert-Butyl Alcohol, Environ. Sci. Technol., Vol. 35, pp 3190-3192.
- Budziak D., Martendal E. and Carasek E. (2008) Preparation and characterization of new solid-phase microextraction fibers obtained by sol-gel technology and zirconium oxide electrodeposited on NiTi alloy, J. Chromatogr. A, Vol. 1187, pp 34-39.
- Cassada D.A., Zhang Y., Snow D.D. and Spalding R.F. (2000) Trace Analysis of Ethanol, MTBE, and Related Oxygenate Compounds in Water Using Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography /Mass Spectrometry, Anal. Chem., Vol. 72, pp 4654-4658.
- Cho H.-J., Baek K., Lee H.-H., Lee S.-H. and Yang J.-W. (2003) Competitive extraction of multicomponent contaminants in water by Carboxen–polydimethylsiloxane fiber during solid-phase microextraction, J. Chromatogr. A, Vol. 988, pp 177-184.
- Dewsbury P., Thornton F.S. and Lerner N.D. (2003) Improved analysis of MTBE, TAME, and TBA in petroleum fuel-contaminated groundwater by SPME using deuterated internal standards with GC-MS, Environ. Sci. Technol., Vol. 37, pp 1392-1397.
- Dron J., Garcia R. and Millán E. (2002) Optimization of headspace solid-phase microextraction by means of an experimental design for the determination of methyl tert.-butyl ether in water by gas chromatography–flame ionization detection, J. Chromatogr. A, Vol. 963, pp 259-264.
- Erdem-Şenatalar A., Bergendahl A.J. and Thompson W.R. (2004) Observations on solid phase microextraction for MTBE analysis, Chemosphere, Vol. 57, pp 523-527.
- Farajzadeh M.A. and Matin A.A. (2008) Determination of BTEX inWater Samples with an SPME Hollow Fiber Coated Copper Wire, Chromatographia, Vol. 68, pp 443-446.
- Farhadi K., Mamaghanian M. and Maleki R. (2008) A sol-gel based solid phase microextraction fiber for analysis of aromatic hydrocarbons, J. Hazard. Mater., Vol. 152, pp 677-682.
- Farhadi K., Tahmasebi R. and Maleki R. (2009), Preparation and application of the titania sol–gel coated anodized aluminum fibers for headspace solid phase microextraction of aromatic hydrocarbons from water samples, Talanta, Vol. 77, pp 1285-1289.
- Flórez Menéndez J.C., Fernández Sánchez M.L., Sánchez Uría J.E., Fernández Martínez E. and Sanz-Medel A. (2000) Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography, Anal. Chim. Acta, Vol. 415, pp 9-20.
- Fries E. and Püttmann W. (2006) Improvement of HS-SPME for analysis of volatile organic compounds (VOC) in water samples by simultaneous direct fiber cooling and freezing of analyte solution, Anal. Bioanal. Chem., Vol. 386, pp 1497-1503.
- Gaujac A., Soares Emídio E., Navickiene S., Costa Ferreira S.L. and Silveira Dórea H. (2008) Multivariate optimization of a solid phase microextraction-headspace procedure for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in effluent samples from a waste treatment plant, J. Chromatogr. A, Vol. 1203, pp 99-104.
- Guimarães A.D., Carvalho J.J., Goncalves C. and Alpendurada D.d.F. (2008) Simultaneous analysis of 23 priority volatile compounds in water by solid-phase microextraction–gas chromatography–mass

spectrometry and estimation of the method's uncertainty, Inter. J. Environ. Anal. Chem., Vol. 88(3), pp 151-164.

- Hashemi P., Shamizadeh M., Badiei A., Poor P.Z., Ghiasvand A.R. and Yarahmadi A. (2009) Amino ethyl-functionalized nanoporous silica as a novel fiber coating for solid-phase microextraction, Anal. Chim. Acta, Vol. 646, pp 1-5.
- Ji J., Deng C., Shen W. and Zhang X. (2006) Field analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water by portable gas chromatography–microflame ionization detector combined with headspace solid-phase microextraction, Talanta, Vol. 69, pp 894-899.
- Lee M.-R., Chang C.-M. and Dou J. (2007) Determination of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes in water at sub-ng I<sup>-1</sup> levels by solid-phase microextraction coupled to cryo-trap gas chromatography-mass spectrometry, Chemosphere, Vol. 69, pp. 1381-1387.
- Lin T.F., Liu C.L., Yang F.C. and Hung H.W. (2003) Effect of residual chlorine on the analysis of geosmin, 2-MIB and MTBE in drinking water using the SPME technique, Wat. Res., Vol. 37, pp 21-26.
- Mindrup R. and Shirey E.R. (2001) Improved performance of SPME fibers and applications, Supelco, USA.
- Nakamura S. and Daishima S. (2005) Simultaneous determination of 22 volatile organic compounds, methyl-tert-butyl ether, 1,4-dioxane, 2-methylisoborneol and geosmin in water by headspace solid phase microextraction-gas chromatography–mass spectrometry, Anal. Chim. Acta, Vol. 548, pp 79-85.
- Niri H. V., Bragg L. and Pawliszyn J. (2008) Fast analysis of volatile organic compounds and disinfection by-products in drinking water using solid-phase microextraction–gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry, J. Chromatogr. A, Vol. 1201, pp 222-227.
- Ouyang G. and Pawliszyn J. (2006a) SPME in environmental analysis, Anal. Bioanal. Chem. Vol. 386, pp 1059-1073.
- Ouyang G. and Pawliszyn J. (2006b) Recent developments in SPME for on-site analysis and monitoring, Trends Anal. Chem., Vol. 25(7), pp 692-703.
- Paschke A. and Popp P. (2004) Diffusion-based calibration for solid-phase microextraction of benzene, toluene, ethylbenzene, p-xylene and chlorobenzenes from aqueous samples, J. Chromatogr. A, Vol. 1025, pp 11-16.
- Pawliszyn J. (1997) Solid phase microextraction Theory and Practice SPME, Wiley-VCH, Inc., ISBN 0-471-19034-9.
- Pawliszyn J. (1999) Applications of solid phase microextraction, Cambridge Royal Society of Chemistry, ISBN 0854045252.
- Peñalver A., Pocurull E., Borrull F. and Marcé R.M. (1999) Trends in solid-phase microextractin for determining organic pollutants in environmental samples, Trends Anal. Chem., Vol. 18(8), pp 557-268.
- Piazza F., Barbieri A., Saverio Violante F. and Roda A. (2001) A rapid and sensitive method for methyl tert-butyl ether analysis in water samples by use of solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, Chemosphere, Vol. 44, pp 539-544.
- Rastkari N., Ahmadkhaniha R. and Yunesian M. (2009) Single-walled carbon nanotubes as an effective adsorbent in solid-phase microextraction of low level methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether and methyl tert-amyl ether from human urine, J. Chromatogr. B, Vol. 877, pp 1568-1574.
- Rizzuti M.A., Cohen D.A. and Nguyen D.D. (2008) Evaluating peats for their capacities to extract methyl tertiary butyl ether from contaminated water using solid-phase microextraction with gas chromatography, J. Environ. Sci. Health Part A, Vol. 43, pp 132-143.
- Scibetta L., Campo L., Mercadante R., Foà V. and Fustinoni S. (2007) Determination of low level methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether and methyl tert-amyl ether in human urine by HS-SPME gas chromatography/mass spectrometry, Anal. Chim. Acta, Vol. 581, pp 53-62.
- Tabr-Heydar K., Khanalizadeh G., Mostaghim M. and Ahmadi S.H. (2009) A Sensitive Method for Methyl tert-Butyl Ether Analysis in Water Samples by a New HS-SPME Vial and GC, Chromatographia, Vol. 69, pp 1341-1346.
- Tena M.T. and Carrillo J.D. (2007) Multiple solid-phase microextraction: Theory and applications, Trends Anal. Chem., Vol. 26(3), pp 206-214.

Wang D., Zhang Z., Luo L., Li T., Zhang L. and Chen G. (2009) ZnO nanorod array solid phase microextraction fiber coating: fabrication and extraction capability, Nanotechnology, Vol. 20, pp 1-6.

Wang Z. Li K., Fingas M., Sigouin L. and Ménard L. (2002) Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques, J. Chromatogr. A, Vol. 971, pp 173-184.

www.sigmaaldrich.com

Zuccarello L.J., Ganske A.J. and Green B.D. (2003) Determination of MTBE in recreational harbor using solid-phase microextraction, Chemosphere, Vol. 51, pp 805-810.