

Τ.Ε.Ι. ΠΕΙΡΑΙΑ  
ΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΒΑΦΙΚΗΣ

513  
ΚΛ

**ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ C.I. ACID BLACK 1  
ΑΠΟ ΠΕΡΛΙΤΗ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΟΥ  
Π. Κ. ΛΕΦΑ

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ

ΑΘΗΝΑ 2009

**Τ.Ε.Ι. ΠΕΙΡΑΙΑ**  
**ΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΨΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΒΑΦΙΚΗΣ**

**ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ C.I. ACID BLACK 1**  
**ΑΠΟ ΠΕΡΛΙΤΗ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
**ΤΟΥ**  
**Π. Κ. ΛΕΦΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ**  
**Μ. ΡΟΥΛΙΑ**

**ΑΘΗΝΑ 2009**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή ολοκληρώθηκε υπό την επίβλεψη της Επιστημονικής Συνεργάτιδας του Τμήματος Κλωστοϋφαντουργίας κ. Μ. Ρούλια, την οποία ευχαριστώ για την καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές και την ενεργό συμμετοχή της στο πειραματικό μέρος.

Ευχαριστίες αξίζουν στον Καθηγητή κ. Α. Α. Βασιλειάδη για την υποστήριξη και την κατανόησή του. Με τη συνεχή παρουσία, τις εύστοχες παρατηρήσεις και τη συνεισφορά του στη διαμόρφωση των κειμένων, με βοήθησε να ανταποκριθώ στις απαιτήσεις της τελικής διάρθρωσης του περιεχομένου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το φίλο και συνάδελφο Θ. Γ. Τσαμαδιά για τη συνεργασία του κατά την εκπόνηση της εργασίας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή ερευνάται η προσροφητική δραστικότητα του ακατέργαστου και του διογκωμένου περλίτη σε υδατικά διαλύματα του ανιοντικού χρώματος C.I. Acid Black 1 (Triacid Blue Naphthol) υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες.

Μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του χρώματος στην προσρόφηση. Τα πειράματα πραγματοποιούνται στους 50, 80 και 110 °C για χρόνο κατεργασίας 180 min και οι συγκεντρώσεις του χρώματος ρυθμίζονται από 0,02 έως 0,10 g L<sup>-1</sup> με βήμα 0,02 g L<sup>-1</sup>.

Τα υπολείμματα των διαλυμάτων της προσροφητικής διαδικασίας εξετάζονται φασματοφωτομετρικά στο μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης του χρώματος. Προσδιορίζεται το συγκρατημένο χρώμα, ως το επί τοις εκατό ποσοστό συγκέντρωσης χρώματος που προσροφήθηκε από τον περλίτη. Η σύγκριση των τιμών συγκράτησης οδηγεί σε χρήσιμα συμπεράσματα.

Το πρότυπο προσρόφησης Langmuir εφαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα και παρέχει μια καλή μαθηματική έκφραση για την επαρκή περιγραφή της προσρόφησης. Η άριστη προσαρμογή της εξίσωσης της ισόθερμης υποδεικνύει ισχυρή έλξη περλίτη-χρώματος.

## SYNOPSIS

In this work the adsorption capacity of raw and expanded perlite in aqueous solutions of the anionic dye C.I. Acid Black 1 (Triacid Blue Naphthol), under several experimental conditions, is investigated.

The influence of temperature and concentration of the dye on the adsorption is studied. The experiments are carried out at 50, 80, and 110 °C for 180 min treatment time and the concentrations of the dye are adjusted from 0.02 to 0.10 g L<sup>-1</sup> in 0.02 g L<sup>-1</sup> intervals.

Residual solutions of the adsorption process are spectrophotometrically examined at the wavelength of maximum absorbance of the dye. The retained dye is determined, as the percentage of the dyestuff concentration adsorbed by perlite. Comparison of the retention values leads to useful conclusions.

The Langmuir adsorption model is applied to the experimental data and provides a good mathematical expression to adequately describe the adsorption. The excellent fit of the isotherm equation indicates a strong perlite–dye attraction.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1</b>	<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Περιβαλλοντική Επίδραση των Χρωμάτων</b>	<b>2</b>
1.1.1	Γενικά	2
1.1.2	Μέθοδοι αποχρωματισμού	2
1.1.3	Προοπτικές	3
<b>1.2</b>	<b>Περλίτης</b>	<b>3</b>
1.2.1	Γενικά	3
1.2.2	Σχηματισμός και χημική σύσταση του περλίτη	4
1.2.3	Ιδιότητες	5
1.2.4	Χρήσεις	6
1.2.5	Προσοροφητική δράση	6
1.2.6	Προσρόφηση χρωμάτων από περλίτη	7
<b>2</b>	<b>ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ</b>	<b>9</b>
<b>2.1</b>	<b>Φασματοσκοπία</b>	<b>10</b>
2.1.1	Γενικά	10
2.1.2	Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία	10
2.1.3	Νόμος απορρόφησης Beer–Lambert	10
<b>2.2</b>	<b>Όξινα Χρώματα</b>	<b>11</b>
2.2.1	Γενικά	11
2.2.2	Το χρώμα C.I. Acid Black 1	12
<b>2.3</b>	<b>Πρότυπα Προσρόφησης</b>	<b>13</b>
2.3.1	Εξίσωση Langmuir	13
2.3.2	Θεωρία προσρόφησης σε λείες επιφάνειες	15
2.3.3	Ο νόμος της προσρόφησης	20
<b>3</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>22</b>
<b>3.1</b>	<b>Αντιδραστήρια–Όργανα</b>	<b>23</b>
<b>3.2</b>	<b>Μεθοδολογία</b>	<b>23</b>
<b>4</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>	<b>26</b>
<b>4.1</b>	<b>Συγκράτηση C.I. Acid Black 1 από Ακατέργαστο Περλίτη</b>	<b>27</b>
<b>4.2</b>	<b>Γραφήματα Ακατέργαστου Περλίτη</b>	<b>28</b>
<b>4.3</b>	<b>Συγκράτηση C.I. Acid Black 1 από Διογκωμένο Περλίτη</b>	<b>31</b>
<b>4.4</b>	<b>Γραφήματα Διογκωμένου Περλίτη</b>	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>37</b>
<b>5.1</b>	<b>Ακατέργαστος Περλίτης</b>	<b>38</b>
<b>5.2</b>	<b>Διογκωμένος Περλίτης</b>	<b>40</b>
<b>5.3</b>	<b>Γενικά Συμπεράσματα</b>	<b>42</b>
<b>6</b>	<b>ΣΥΝΟΨΗ</b>	<b>44</b>
	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>46</b>

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Περιβαλλοντική Επίδραση των Χρωμάτων

### 1.1.1 Γενικά

Τις τελευταίες δεκαετίες, τόσο οι κατασκευαστές, όσο και οι χρήστες συνθετικών χρωμάτων αντιμετωπίζουν πιεστικές και συνεχώς αυστηρότερες νομοθεσίες, σχετικές με τη διάθεση των εγχρώμων αποβλήτων, οι οποίες θεσπίζονται από υπηρεσίες προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος. Αυτή η διαρκής νομοθετική πίεση οδήγησε σε βελτίωση της τεχνολογίας για την προστασία του περιβάλλοντος από τα υπολείμματα χρωμάτων, με απώτερο σκοπό την αποτροπή της ρύπανσης. Η τεχνολογία αυτή έχει επικεντρωθεί πρωτίστως στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των χρωστικών, καθώς και στην τελική απομάκρυνσή τους από τα απόβλητα διότι αυτά αποτελούν τη βασική δίοδο των χρωμάτων προς το φυσικό περιβάλλον και συνιστούν το κύριο περιβαλλοντικό πρόβλημα [1].

Πολλά από τα χρώματα είναι τοξικά, οπότε μπορούν να προσβάλουν και να δηλητηριάσουν τη βιομάζα. Επιπλέον, λόγω της κύριας ιδιότητάς τους να βάφουν, τα χρώματα ρυπαίνουν και από αισθητική άποψη τους υδάτινους πόρους, όπως λίμνες και ποταμούς. Επομένως, η απομάκρυνση των χρωμάτων αποτελεί μια οικολογικά επιβεβλημένη διαδικασία.

### 1.1.2 Μέθοδοι αποχρωματισμού

Κάθε κατηγορία χρωμάτων χαρακτηρίζεται από διαφορετικές χημικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να απαιτούνται διαφορετικές επεξεργασίες για την απομάκρυνσή τους από τα υπολείμματα των βαφικών εγκαταστάσεων. Οι σημαντικότερες μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί προς αυτήν την κατεύθυνση είναι η χημική προκατεργασία και οι βιολογικές επεξεργασίες (αερόβια, αναερόβια και αναερόβια-αερόβια), οι οποίες εναλλάσσονται διαδοχικά. Για το σκοπό αυτό εφαρμόζονται τεχνικές όπως η απορρόφηση, η καθίζηση, η χημική αποσύνθεση, η φωταποσύνθεση και η βιοδιάσπαση [2]. Η προσρόφηση πραγματοποιείται με ενεργό άνθρακα, silica gel, περλίτη, βωξίτη, ποάνθρακα, ξύλο και άλλα προσροφητικά μέσα. Στις περιπτώσεις αυτές το προσροφητικό υλικό θα πρέπει να συνδυάζει κυρίως μεγάλη προσροφητική δραστηριότητα και μικρό κόστος.

Η χημική αποσύνθεση για την απομάκρυνση των χρωμάτων επιτυγχάνεται με την οξειδωσή τους μέσω υποχλωριωδών αλάτων και όζοντος. Το όζον παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι δεν αφήνει ανόργανα ιόντα ως κατάλοιπα, μειονεκτεί όμως ως προς το κόστος. Η φωτοχημική αποσύνθεση των χρωμάτων στα υδατικά τους διαλύματα, η



οποία μπορεί να λάβει χώρα σε λίμνες και ποτάμια, πραγματοποιείται αργά λόγω της βασικής αρχής που διέπει το σχεδιασμό των χρωμάτων, να είναι σταθερά στο φως. Η βιοδιάσπαση θα ήταν μια ιδανική μέθοδος για τον αποχρωματισμό των αποβλήτων, αλλά τα συνθετικά χρώματα, με λίγες εξαιρέσεις, είναι ξενοβιοτικά.

Εκτός των χρωμάτων, τα απόβλητα ενός βαφείου περιέχουν μεγάλη ποικιλία συστατικών, λόγω των πολυαριθμών χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στις διαδικασίες της βαφής [1]. Επομένως, η βέλτιστη πορεία αποχρωματισμού καθορίζεται κυρίως από τη σύσταση των αποβλήτων ενώ, δευτερευόντως, επηρεάζεται από αρκετές άλλες παραμέτρους.

### 1.1.3 Προοπτικές

Η αερόβια βιολογική αποσύνθεση, που είναι η πλέον παραδοσιακή μέθοδος για την επεξεργασία των αποβλήτων, θεωρείται ανεπαρκής με βάση τα σημερινά δεδομένα της διαχείρισης λυμάτων, επειδή δεν επιτυγχάνει ικανοποιητικό ποσοστό απορρύπανσης, οπότε απαιτείται η περαιτέρω ελάττωση της συγκέντρωσης των χρωμάτων στα υπολείμματα της κατεργασίας. Η έρευνα στην αερόβια αποσύνθεση έχει αποδείξει ότι τα απόβλητα αποσυντίθενται αργά [1]. Επιπροσθέτως, τα μη βιοδιασπώμενα υλικά παραμένουν στο υπόλειμμα.

Όσον αφορά τις χημικές προκατεργασίες και την αναερόβια βιολογική κατεργασία, τα αποτελέσματα των ερευνών που σχετίζονται με τη διάθεση των βαφικών αποβλήτων είναι ελπιδοφόρα [1]. Πτητικές χημικές ενώσεις, ενεργός άνθρακας και οξειδωτικά μέσα ευνοούν σε μεγάλο βαθμό την απομάκρυνση, τόσο των χρωμάτων, όσο και των οργανικών συστατικών. Συχνά όμως, οι απαιτούμενες ποσότητες των συγκεκριμένων αποχρωστικών ουσιών είναι πολύ αυξημένες, με συνέπεια τη μεγάλη οικονομική επιβάρυνση. Επομένως, τα έγχρωμα υδατικά απόβλητα αντιμετωπίζονται συνήθως χωριστά και κατά περίπτωση, ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη αναλογία κόστους:ικανότητας αποχρωματισμού.

## 1.2 Περλίτης

### 1.2.1 Γενικά

Ο περλίτης είναι υαλώδες ηφαιστειακό πυριγενές πέτρωμα που σχηματίστηκε με απότομη ψύξη και στερεοποίηση υποθαλάσσιας όξινης λάβας [3]. Γενικά, ως περλίτης (Σχήμα 1) χαρακτηρίζεται οποιοδήποτε όξινο ηφαιστειακό πέτρωμα, το οποίο περιέχει 2 έως 6% κρυσταλλικό νερό. Στο νερό αυτό ο περλίτης οφείλει την πιο χαρακτηριστική

ιδιότητά του, τη διόγκωση, η οποία αποτελεί τη βασικότερη αιτία που το υλικό αυτό έχει αποκτήσει μεγάλη βιομηχανική, τεχνολογική και εμπορική αξία, με πολύ ενδιαφέρουσες εφαρμογές.



*Σχήμα 1. Περλίτης*

Εκτενής αναφορά στις μηχανικές και χημικές ιδιότητες του ακατέργαστου και του διογκωμένου περλίτη γίνεται από το Ν. Γιωργά [4].

### **1.2.2 Σχηματισμός και χημική σύσταση του περλίτη**

Η μορφή του πλέγματος πολλών πυριγενών πετρωμάτων εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τον τρόπο ψύξης του μάγματος. Υπό συνθήκες απότομης ψύξης και στερεοποίησης δεν υπάρχει ο απαραίτητος χρόνος για την τακτοποίηση των ατόμων σε κρυσταλλικά πλέγματα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό υαλώδους ιστού. Κατά τον τρόπο αυτό σχηματίστηκε και ο περλίτης, πέτρωμα σχετιζόμενο κυρίως με επιφανειακή ή υποθαλάσσια έκχυση λάβας που ψύχθηκε πολύ γρήγορα, όπως προαναφέρθηκε.



*Σχήμα 2. Σωματίδια περλίτη σε μεγέθυνση*

Η παρουσία νερού, η παγίδευση αερίων και ο εύτηκτος υαλώδης ιστός είναι τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του ακατέργαστου περλίτη. Από χημική άποψη, ο περλίτης

είναι μια αργιλοπυριτική ένωση καλίου και νατρίου, που περιέχει σε μικρό ποσοστό προσμείξεις, κυρίως σιδήρου και ασβεστίου.

**Πίνακας 1.** Σύσταση του περλίτη

Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)		Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)	
	Ελάχιστη	Μέγιστη		Ελάχιστη	Μέγιστη
SiO <sub>2</sub>	71	75	Na <sub>2</sub> O	0,5	4,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,5	18	K <sub>2</sub> O	4,0	5,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	1,5	MgO	0,1	0,5
FeO	0,0	0,1	TiO	–	–
CaO	0,5	2,0	H <sub>2</sub> O	2,0	6,0

Η τυπική σύσταση του περλίτη παρατίθεται στον **Πίνακα 1**.

### 1.2.3 Ιδιότητες

Κατά την εξόρυξή του ο περλίτης έχει ειδικό βάρος 2,2–2,4 ρ cm<sup>-3</sup>. Όταν θερμανθεί απότομα σε θερμοκρασίες 750–1000 °C, ο περλίτης διογκώνεται σχηματίζοντας μια αφροϋαλώδη μάζα και αποκτώντας όγκο 10 έως 20 φορές μεγαλύτερο σε σύγκριση με τον αρχικό. Το φαινόμενο ειδικό βάρος του διογκωμένου περλίτη κυμαίνεται από 40 έως 150 kg m<sup>-3</sup>. Οι κυριότερες ιδιότητες του ακατέργαστου περλίτη συνοψίζονται στον **Πίνακα 2**.

**Πίνακας 2.** Χαρακτηριστικά του περλίτη [5]

Χρώμα	Λευκό
Φωτεινότητα, %	70–80
Δείκτης Διάθλασης	1,47
Πυκνότητα	2,2–2,4 g cm <sup>-3</sup>
Φαινόμενη Πυκνότητα	40–150 kg m <sup>-3</sup> ή 2,5–10,5 lb ft <sup>-3</sup>
Πυκνότητα Βρεγμένου	80–320 kg m <sup>-3</sup> ή 5–20 lb ft <sup>-3</sup>
pH	Ουδέτερο
Σκληρότητα, Mohs	5,5
Προσρόφηση Νερού	200–600% κ.β.
Προσρόφηση Ελαίων	50–100 g <sub>ελαίου</sub> /g <sub>περλίτη</sub>
Σημείο Μαλακώματος	980 °C ή 1800 °F
Υγρασία, %	< 1,0
Απώλεια Μάζας (3 h στους 930 °C)	< 1,5%
Μέγεθος Κόκκου (εύρος mesh)	20–200 (πρότυπο Η.Π.Α.)

#### 1.2.4 Χρήσεις

Ο διογκωμένος περλίτης εμφανίζει ευρύ πεδίο εφαρμογών, οι σημαντικότερες των οποίων παρουσιάζονται στα επόμενα.

Ο περλίτης χρησιμοποιείται στα ζυθοποιεία ως βοηθητικό μέσο διήθησης για να συγκρατούνται άλγες και βακτήρια. Για τον ίδιο λόγο χρησιμοποιείται από εταιρείες παραγωγής νερού, καθώς και από μονάδες επεξεργασίας χυμών, σιροπιών, ζάχαρης, κεριών, πλαστικών, χρωμάτων και αντιβιοτικών. Στην οικοδομική, οι ηχομονωτικές αλλά και οι αντιπυρικές ιδιότητες του διογκωμένου περλίτη τον καθιστούν εξαιρετικό μονωτικό υλικό. Στον τομέα των κονιαμάτων, ο περλίτης χρησιμοποιείται σε πυρίμαχα οικοδομικά υλικά και για να ελαττώσει το βάρος των τοιχωμάτων και των οροφών. Ο διογκωμένος περλίτης χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό σε χαρτί και χρώματα και ως φορέας σε εντομοκτόνα, φυτοφάρμακα και λιπάσματα. Στη γεωργία, ο περλίτης εμφανίζει εδαφοβελτιωτικές ιδιότητες, κυρίως επειδή διευκολύνει τον αερισμό του εδάφους. Η χημική αδράνεια του περλίτη (δεν επηρεάζει το pH του εδάφους) και το εκτεταμένο πορώδες επιτρέπουν στο υλικό να συγκρατεί νερό και λίπασμα τα οποία, στη συνέχεια, αποδίδει βραδέως στα φυτά (slow-release) [6].

Άλλες σημαντικές εφαρμογές εντοπίζονται στην κρυογενετική, όπου ο διογκωμένος περλίτης χρησιμοποιείται ως μονωτικό για τη διατήρηση υγροποιημένων αερίων, όπως το οξυγόνο, σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες [6]. Στον τομέα της προστασίας του περιβάλλοντος, ο περλίτης αποτελεί ένα άριστο προσροφητικό πετρελαιοκηλίδων σε περιπτώσεις ατυχημάτων στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Ο διογκωμένος περλίτης προσροφά ταχέως τα πετρελαιοειδή από την επιφάνεια της θάλασσας, υπό αναλογία πετρελαίου:νερού 1:1. Επιπλέον, όταν το υλικό υποστεί επιφανειακή τροποποίηση με γαλακτωματοποιητές [7] διασκορπίζει αμέσως το πετρέλαιο και συγκρατεί μέρος του σχηματιζόμενου γαλακτώματος. Τέλος, ο διογκωμένος περλίτης χρησιμοποιείται και ως πρόσθετο στους κυματοθραύστες [6].

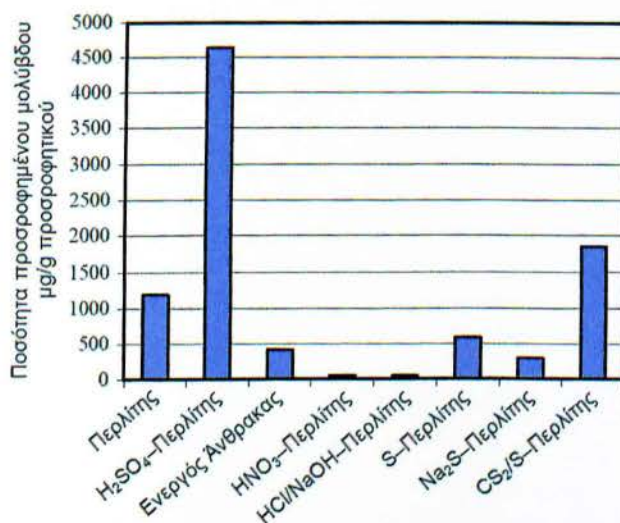
#### 1.2.5 Προσροφητική δράση

Οι μέθοδοι αποχρωματισμού των αποβλήτων χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, χημικές και φυσικές. Με τη χρήση του περλίτη επιτυγχάνεται αποχρωματισμός των αποβλήτων μέσω προσρόφησης (φυσική μέθοδος). Έχει αναφερθεί [8] ότι άλλα υλικά παρόμοιας σύστασης με τον περλίτη, όπως ο μοντμοριλλονίτης και ο μπεντονίτης, επιδεικνύουν ανάλογο μηχανισμό προσρόφησης χρωμάτων. Σημαντική προσροφητική δραστηριότητα εμφανίζουν και υλικά όπως, κατά κύριο λόγο, ο ενεργός άνθρακας και η τροποποιημένη άργιλος. Όπως θα αναμενόταν, η έρευνα εντοπίζεται στη δυνατότητα

χρησιμοποίησης των συγκεκριμένων υλικών και για την προσρόφηση χρωμάτων από τα απόβλητα βαφείων.

Γενικά, ο περλίτης συγκρινόμενος με τον ενεργό άνθρακα, κυρίως, αλλά και με τα άλλα προσροφητικά μέσα, εμφανίζει το πλεονέκτημα ότι είναι οικονομικότερος. Αυτή η ιδιότητα έχει καταστήσει τον περλίτη αντικείμενο μελέτης για πιθανή χρήση του στην προσρόφηση μεγάλης ποικιλίας χημικών ουσιών, όπως χρωμάτων, υδρογονανθράκων και ιόντων μετάλλων.

Ο περλίτης μπορεί να τροποποιείται και να ενεργοποιείται επιφανειακά ώστε, αναλόγως με την περίπτωση, να επιτυγχάνονται τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα. Ως ενεργοποίηση αναφέρεται η κατεργασία του περλίτη με οξέα ή αλκάλια, τα οποία ενισχύουν τις όξινες ή αλκαλικές ιδιότητές του. Στη βιβλιογραφία έχουν περιγραφεί πολυάριθμες όξινες και βασικές μέθοδοι ενεργοποίησης. Ως παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί μελέτη προσρόφησης ατόμων μολύβδου από περλίτη [9], που αποδεικνύει ότι με την τροποποίηση βελτιώνεται σημαντικά η προσροφητική δραστηριότητα.



**Σχήμα 3.** Προσρόφηση ατμών μολύβδου στους 200 °C από τροποποιημένους περλίτες [9]

Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3**. Στο διάγραμμα πραγματοποιείται και σύγκριση με τον ενεργό άνθρακα.

### 1.2.6 Προσρόφηση χρωμάτων από περλίτη

Τα τελευταία χρόνια έχει διεξαχθεί εκτεταμένη έρευνα για να αποδειχθεί η αποτελεσματικότητα της χρήσης του περλίτη στην προσρόφηση χρωμάτων από τα απόβλητα των βαφείων. Στις μελέτες αυτές προτιμήθηκε η χρησιμοποίηση, αναλόγως με την προς συγκράτηση χρωστική, διογκωμένου ή τροποποιημένου/ενεργοποιημένου

περλίτη. Διεξοδική μελέτη συγκράτησης των χρωμάτων C.I. Basic Blue 41 [8], Methyl Violet [10] και Methylene Blue [11] από υδατικά διαλύματα έχει οδηγήσει, γενικά, σε ικανοποιητικά συμπεράσματα για τη δυνατότητα χρησιμοποίησης του περλίτη ως προσροφητικού μέσου κατιοντικών χρωμάτων.

## **2. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ**

## 2.1 Φασματοσκοπία

### 2.1.1 Γενικά

Αντικείμενο της φασματοσκοπίας αποτελεί η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εκπέμπεται από την ύλη, καθώς και η μελέτη των αποτελεσμάτων της αλληλεπίδρασης ύλης και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Διακρίνονται δύο τύποι φασματοσκοπίας (εκπομπής και απορρόφησης).

Το εύρος συχνοτήτων των ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία είναι πολύ εκτεταμένο και συμπεριλαμβάνει ραδιοφωνικά κύματα ( $10^5$ – $10^9$  s<sup>-1</sup>), μικροκύματα ( $10^9$ – $10^{11}$  s<sup>-1</sup>), ακτίνες Χ ( $10^{17}$ – $10^{19}$  s<sup>-1</sup>) και ακτίνες γ ( $10^{19}$ – $10^{21}$  s<sup>-1</sup>). Ανάμεσα στα μικροκύματα και τις ακτίνες Χ κατατάσσονται και οι συχνότητες του υπερώθρου ( $10^{11}$ – $10^{14}$  s<sup>-1</sup>), του ορατού ( $10^{14}$ – $10^{15}$  s<sup>-1</sup>) και του υπεριώδους ( $10^{15}$ – $10^{17}$  s<sup>-1</sup>). Στη Χημεία, ευρεία εφαρμογή βρίσκουν η φασματοσκοπία υπερώθρου (IR) και η φασματοφωτομετρία υπεριώδους–ορατού (UV–vis). Στο πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία ορατού [12].

### 2.1.2 Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι μια μορφή ενέργειας με σωματιδιακό και κυματικό χαρακτήρα. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία απορροφάται ή εκπέμπεται υπό μορφή φωτονίων, τα οποία έχουν ενέργεια

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu},$$

όπου  $h$ , η σταθερά του Planck,  $c$ , η ταχύτητα του φωτός (ίση με  $3 \times 10^{10}$  cm s<sup>-1</sup>),  $\nu$ , η συχνότητα της ακτινοβολίας,  $\lambda$ , το μήκος κύματός της και  $\bar{\nu}$ , ο κυματαριθμός, δηλαδή το αντίστροφο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, ο οποίος αντιστοιχεί στον αριθμό των κυμάτων ανά cm.

### 2.1.3 Νόμος απορρόφησης Beer–Lambert

Αν  $I_0$ ,  $I$ , οι εντάσεις της προσπίπτουσας στην ύλη ακτινοβολίας και της διερχόμενης, αντιστοίχως, τότε καλείται διαπερατότητα,  $T$ , ο λόγος

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$



ο οποίος λαμβάνει τιμές από 0 έως 1 και, αν πολλαπλασιαστεί επί 100, εκφράζεται ως %. Ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της διαπερατότητας ονομάζεται απορρόφηση ή οπτική πυκνότητα,  $A$ .

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

Η απορρόφηση του φωτός, το οποίο διέρχεται από το διάλυμα έγχρωμης ουσίας, εξαρτάται από τη συγκέντρωση της ουσίας και από το μήκος της διαδρομής του φωτός στο διάλυμα (νόμος Beer–Lambert),

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (3)$$

όπου  $\varepsilon$ , ο συντελεστής απορρόφησης που μετράται σε  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  και  $l$ , το μήκος της διαδρομής. Ο συντελεστής  $\varepsilon$  δεν εξαρτάται από το μήκος διαδρομής της ακτινοβολίας και αποτελεί σταθερά της ουσίας, για ορισμένο μήκος κύματος του φωτός και ορισμένη θερμοκρασία. Αντιθέτως, η απορρόφηση είναι εκτατή μεταβλητή και εξαρτάται, για σταθερό πάχος κυψελίδας, από τη συγκέντρωση του διαλύματος.

Η γραφική παράσταση της συνάρτησης  $A = f(c)$  είναι ευθεία, για συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων και, όπως φαίνεται από τη σχέση (3), έχει κλίση  $\varepsilon \cdot l$ . Απόκλιση από την ευθεία, δηλαδή από το νόμο Beer–Lambert, μπορεί να παρουσιαστεί όταν η ακτινοβολία δεν είναι μονοχρωματική ή όταν δεν είναι ομοιόμορφη. Επίσης, όταν μεταξύ ύλης και ακτινοβολίας υπάρχουν και άλλες αλληλεπιδράσεις, όπως συμβαίνει στα πυκνά διαλύματα.

## 2.2 Όξινα Χρώματα

### 2.2.1 Γενικά

Τα όξινα χρώματα έχουν λάβει την ονομασία τους από την παρουσία στο μόριό τους ενός ή περισσότερων σουλφονικών οξέων ή άλλων οξίνων χημικών ομάδων. Ο συγκεκριμένος όρος χαρακτηρίζει περισσότερο ένα σύνολο χρωμάτων με ενιαίο τρόπο εφαρμογής, παρά μια κατηγορία χρωστικών η οποία περιλαμβάνει μόρια παρεμφερούς χημικής δομής.

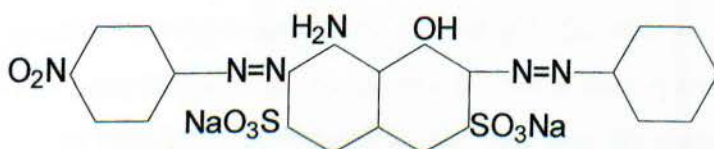
Εντούτοις, όξινες ομάδες είναι επίσης παρούσες σε πολλά χρώματα προστύψεως. Στα απευθείας χρώματα και τα χρώματα αντιδράσεως η παρουσία των οξίνων ομάδων δεν αποτελεί διακριτό χαρακτηριστικό. Τα όξινα ή ανιοντικά χρώματα είναι διαλυτά στο

νερό και χρησιμοποιούνται συνήθως για τη βαφή μαλλιού, μεταξίου, πολυαμιδικών και τροποποιημένων ακρυλικών ινών [13].

Από χημική άποψη, τα όξινα χρώματα είναι αζω- ή τριφαινυλομεθανικά χρώματα, χρώματα ανθρακινόνης, αζίνης, ξανθενίου, κετονιμίνης, ή νιτρο- και νιτρωδο- χρώματα. Τα αζωχρώματα μπορούν να εφαρμοστούν ως έτοιμα σύμπλοκα μετάλλου 1:1 ή 2:1. Τα όξινα χρώματα μπορούν να καλύψουν ένα ολοκληρωμένο εύρος αποχρώσεων και πολλά από αυτά είναι πολύ λαμπερά, ενώ η σταθερότητά τους κυμαίνεται από χαμηλή έως πολύ καλή.

### 2.2.2 Το χρώμα C.I. Acid Black 1

Το όξινο χρώμα C.I. Acid Black 1 (**Σχήμα 4**) εμφανίζει διαφορετική απόχρωση κατά τη διάλυσή του σε διάφορους διαλύτες. Συγκεκριμένα, όταν διαλυθεί σε πυκνό νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) το διάλυμα αποκτά ένα σκοτεινό πράσινο χρώμα, ενώ κατά την εφαρμογή του προσδίδει καστανέρυθρη απόχρωση.



**Σχήμα 4.** Χημικός τύπος του C.I. Acid Black 1 [14]

Σε διάλυμα 10% υδροξειδίου του νατρίου ( $\text{NaOH}$ ) το χρώμα παράγει φωτεινή κυανή χροιά. Κατά τη διάλυση του C.I. Acid Black 1 στο νερό, με προσθήκη υδροχλωρικού οξέος ( $\text{HCl}$ ), το διάλυμα λαμβάνει πρασινωπό κυανό χρωματισμό. Επίσης, σε διάλυμα θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) αποκτά κυανοπράσινη απόχρωση.

**Πίνακας 3.** Χαρακτηριστικά του C.I. Acid Black 1

Χημική τάξη	Δισαζο- (αζώχρωμα)
Αριθμός κατασκευής C.I.	20470
Χημικός τύπος	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_2$
Απόχρωση στο φως της ημέρας	Υποκίανο μαύρο
Απόχρωση σε τεχνητό φως (βολφραμίου)	Πρασινίζον υποκίανο μαύρο

Το C.I. Acid Black 1, διαλυόμενο στο νερό, προσδίδει κυανομέλανη απόχρωση, ενώ στην αιθανόλη και σε cellosolve (2-αιθοξυαιθανόλη) βαθιά κυανή απόχρωση. Είναι λίγο διαλυτό σε ακετόνη αλλά, γενικά, μη διαλυτό σε άλλους οργανικούς διαλύτες.

## 2.3 Πρότυπα Προσρόφησης

### 2.3.1 Εξίσωση Langmuir

Τα θεωρητικά πρότυπα που έχουν διατυπωθεί και χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της προσρόφησης εκφράζονται κυρίως από τις εξισώσεις Langmuir [15], Brunauer–Emmett–Teller (BET) [16], Henderson [17], Halsey [18], Freundlich [19] και Harkins–Jura [20].

Στην παρούσα εργασία το πρότυπο που θα χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προσρόφησης είναι το πρότυπο Langmuir, το οποίο εμφανίζει την ευρύτερη αποδοχή. Η σχετική εξίσωση έχει τη μορφή

$$\frac{C_{\text{υπόλ}}}{Q_c} = \frac{1}{k \cdot Q_m} + \frac{1}{Q_m} \cdot C_{\text{υπόλ}}, \quad (4)$$

όπου  $C_{\text{υπόλ}}$  είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του χρώματος στο διάλυμα σε  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $Q_c$  είναι η προσροφημένη ποσότητα χρώματος σε  $\text{mol g}^{-1}$ ,  $Q_m$  είναι η μονοστρωματική χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου σε  $\text{mol g}^{-1}$  και  $k$  είναι η σταθερά Langmuir που σχετίζεται με την ενθαλπία προσρόφησης. Στη συνέχεια, θα εξεταστεί κατά πόσο οι ισόθερμες που θα προκύψουν από τα αποτελέσματα των πειραμάτων συμφωνούν με το πρότυπο Langmuir.

Ο Van der Waals διατύπωσε την άποψη ότι η μετάβαση μεταξύ δύο καταστάσεων (π.χ. υγρό και ατμός) δεν πραγματοποιείται αποτόμως, αλλά υφίσταται ένα ενδιάμεσο στρώμα (μεσεπιφάνεια), όπου η πυκνότητα και άλλα χαρακτηριστικά μεταβάλλονται σταδιακά από το υγρό στον ατμό. Η θεωρία αυτή έχει εφαρμοστεί στην ερμηνεία των επιφανειακών φαινομένων, μεταξύ των οποίων συγκαταλέγεται και η προσρόφηση.

Συμφώνως με τη θεωρία που ανέπτυξε ο Irving Langmuir το 1918 [15] για να ερμηνεύσει την προσρόφηση αερίων σε στερεά, παρατηρείται μια απότομη μεταβολή των ιδιοτήτων ανάμεσα στην επιφάνεια ενός στερεού και το εσωτερικό του. Τα άτομα που σχηματίζουν την επιφάνεια του στερεού συγκρατούνται από τα εσωτερικά άτομα με δυνάμεις ίδιες με εκείνες που ασκούνται μεταξύ των εσωτερικών ατόμων του στερεού. Αυτές οι δυνάμεις θεωρούνται χημικές. Στο πρώτο επιφανειακό στρώμα, όμως, λόγω της ασυμμετρίας των συνθηκών, η διάταξη των ατόμων θα πρέπει πάντα να διαφέρει από εκείνη των εσωτερικών ατόμων. Τα επιφανειακά άτομα θα είναι «χημικώς ακόρεστα» και θα διαμορφώσουν ένα ισχυρό πεδίο δυνάμεων οπότε, κατά την πρόσκρουση μορίων αερίων σε οποιοδήποτε σημείο της επιφάνειας στερεού ή υγρού, τα μόρια του αερίου δεν αναπηδούν ελαστικά, αλλά συμπυκνώνονται διότι

συγκρατούνται από το πεδίο δυνάμεων των επιφανειακών ατόμων. Μόρια του αερίου μπορεί σταδιακά να εξατμιστούν από την επιφάνεια, τα χαρακτηριστικά της οποίας εξαρτώνται από την ένταση του πεδίου. Η προσρόφηση είναι η κατάσταση που υφίσταται στο χρονικό διάστημα της υστέρησης μεταξύ συμπύκνωσης και εξάτμισης. Όταν οι επιφανειακές δυνάμεις είναι σχετικά ισχυρές, η εξάτμιση θα λαμβάνει χώρα με ασήμαντη ταχύτητα, με επακόλουθο η επιφάνεια του στερεού να επικαλυφθεί από μια στοιβάδα μορίων του αερίου, η οποία δε θα είναι μεγαλύτερου πάχους από τη διάμετρο των μορίων του αερίου. Όταν επικαλυφθεί ολόκληρη η επιφάνεια από μια μονομοριακή στοιβάδα, η επιφάνεια αυτή γίνεται πλέον χημικώς κορεσμένη. Η ακτίνα δράσης των δυνάμεων αυτών είναι συνήθως πολύ μικρότερη από τη διάμετρο των μορίων του αερίου που προσροφάται. Επομένως, τα μόρια του αερίου τοποθετούνται σε ορισμένες θέσεις στην επιφάνεια του στερεού, αφού συγκρατούνται με δυνάμεις που δρουν ανάμεσα στην επιφάνεια και τα προσροφημένα μόρια.

Η θεωρία Langmuir καταλήγει στη διαπίστωση ότι, σε λείες επιφάνειες στερεών, η προσροφημένη στοιβάδα δε θα πρέπει να έχει την τάση να υπερβαίνει το πάχος ενός μορίου. Πάντως, συμπεράσματα εξαγόμενα από προηγούμενες έρευνες υποδείκνυαν [19] ότι αυτές οι στοιβάδες έχουν πάχος μεγαλύτερο από αυτό του ενός μορίου.

Υπάρχουν τρεις λόγοι που δικαιολογούν προσρόφηση πολυμοριακής στοιβάδας. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι πορώδη, όπως ο ξυλάνθρακας, ώστε να μην είναι δυνατό να προσδιοριστεί με ακρίβεια η δραστική προσροφητική επιφάνεια. Άλλη αιτία είναι ότι, ενώ χρησιμοποιούν μεταλλικά ελάσματα ή άλλες επιφάνειες γνωστού εμβαδού, οι ερευνητές (στην προσπάθεια να επιτύχουν μεγαλύτερη επιφάνεια) τοποθετούν τόσο μεγάλη ποσότητα προσροφητικού υλικού στα δοχεία του πειράματος ώστε δημιουργούνται πολλές τριχοειδείς περιοχές. Ο τελευταίος παράγοντας σφάλματος είναι ότι οι ουσίες που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά διαλυτοποιούν στην πραγματικότητα τον ατμό αντί να τον προσροφούν.

Στα πειράματα που διεξήγαγε, ο Langmuir ήθελε να προσδιορίσει αν οι ποσότητες που θα προσροφηθούν από τα στερεά θα είναι σύμφωνες με τη θεωρία του, υπό την προϋπόθεση ότι θα εξαλείφονταν οι παραπάνω πηγές σφάλματος. Η χρησιμοποίηση μεγάλης επιφάνειας στερεών καθιστούσε δύσκολη την αποφυγή τριχοειδών χώρων και η χρησιμοποίηση αερίων σε πιέσεις λίγο μικρότερες ή ίσες με τις πιέσεις κορεσμού ευνοούσε τη συμπύκνωσή τους στις τριχοειδείς περιοχές. Αντιθέτως, η χρησιμοποίηση χαμηλών πιέσεων βοηθά πολύ και στην ευκολότερη καταμέτρηση μικρών ποσοτήτων προσροφημένων αερίων. Ο Langmuir υπολόγισε ότι για την κάλυψη επιφάνειας  $1 \text{ m}^2$  με μια μονομοριακή στοιβάδα απαιτούνται  $400 \text{ mm}^3$  αερίου [15].

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης ήταν μαρμαρυγίας (μίκα), ύαλος και λευκόχρυσος. Τα δύο πρώτα υλικά επιλέχθηκαν λόγω της λείας επιφάνειάς τους και της ευκολίας παραγωγής τους σε λεπτά φύλλα. Ο λευκόχρυσος χρησιμοποιήθηκε ως χαρακτηριστικό δείγμα μη οξειδούμενης μεταλλικής επιφάνειας.

### 2.3.2 Θεωρία προσρόφησης σε λείες επιφάνειες

Όταν τα μόρια ενός αερίου προσροφώνται σε λείες (κρυσταλλικές) επιφάνειες, καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις, αυστηρά διατεταγμένες ως προς το επιφανειακό δικτύωμα, με αποτέλεσμα να υπάρχει η τάση σχηματισμού ενός άλλου υπερκείμενου στρώματος. Επομένως, η κάθε περιοχή έχει ορισμένες θέσεις για τη συγκράτηση ενός και μόνο μορίου ή ατόμου. Κάθε τέτοια θέση ονομάζεται στοιχειώδης χώρος. Γενικά, οι στοιχειώδεις χώροι δεν είναι ίδιοι μεταξύ τους και, σε πολλές περιπτώσεις, μπορούν να υπάρχουν δύο ή τρία είδη στοιχειωδών χώρων. Αυτό σημαίνει ότι κάθε κρυσταλλική επιφάνεια μπορεί να έχει ένα ή περισσότερα είδη στοιχειωδών χώρων, καθένα από τα οποία θα αντιπροσωπεύει απλώς διαφορετικά τμήματα της επιφάνειας. Κάθε είδος στοιχειώδους χώρου θα εμφανίζει διαφορετική τάση να προσροφά αέρια.

Δεν είναι απαραίτητο κάθε στοιχειώδης χώρος να καταλαμβάνεται από ένα άτομο. Τα μόρια πολλών αερίων έχουν κατάλληλες διαστάσεις ώστε να καταλαμβάνουν το ένα τρίτο ή το ήμισυ του στοιχειώδους χώρου. Στις περιπτώσεις αυτές μπορεί να υπάρξει στοιχειομετρική σχέση. Το πρόβλημα εμφανίζεται όταν τα μόρια είναι λίγο μεγαλύτερα από το στοιχειώδη χώρο, οπότε τα μόρια του αερίου υπερσυγκεντρώνονται. Αυτή η υπερσυγκέντρωση καταστρέφει τις στοιχειομετρικές σχέσεις, με αποτέλεσμα να μη μπορεί η επιφάνεια να κορεστεί με ευκολία. Επιπλέον, ενδέχεται τα μόρια να είναι αρκετά μεγάλα, ώστε να καταλαμβάνουν και μέρος του γειτονικού στοιχειώδους χώρου.

Σε άμορφες ουσίες, όπως την ύαλο, είναι πολύ πιθανό τα επιφανειακά μόρια να μην τοποθετούνται σε κανονικές θέσεις με αυστηρά γεωμετρικό σχηματισμό. Θα υπάρχει, επομένως, ένας άπειρος αριθμός διαφορετικών στοιχειωδών χώρων· στην περίπτωση αυτή, ο συνολικός αριθμός των χώρων θα πρέπει να είναι τέτοιος, ώστε να υφίστανται στοιχειομετρικές σχέσεις για τις μέγιστες ποσότητες των διαφορετικών αερίων που προσροφώνται.

Κατά το Langmuir [15], τα φαινόμενα που χαρακτηρίζουν την προσρόφηση είναι αρκετά περίπλοκα, οπότε δε φαίνεται λογικό να ισχύει μία μόνο εξίσωση για όλες τις περιπτώσεις, αλλά υπάρχουν πολλές υποπεριπτώσεις, καθεμιά από τις οποίες απαιτεί ιδιαίτερη μελέτη.

**i. Απλή προσρόφηση.** Πρώτη είναι η περίπτωση που η λεία επιφάνεια έχει μόνο ένα είδος στοιχειώδους χώρου και σε κάθε στοιχειώδη χώρο προσροφάται ένα μόριο. Τα γραμμομόρια του αερίου που προσροφώνται ανά μονάδα επιφάνειας,  $\eta$ , είναι

$$\frac{N}{N_0} \cdot \eta = \frac{\sigma_1 \cdot \mu}{1 + \sigma_1 \cdot \mu}, \quad (5)$$

όπου  $N$ , ο αριθμός Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$  μόρια  $\text{mol}^{-1}$ ),  $N_0$ , ο αριθμός στοιχειωδών χώρων ανά  $\text{cm}^2$ ,  $\mu$  είναι τα γραμμομόρια αερίου που προσκρούουν σε επιφάνεια  $1 \text{ cm}^2$  σε  $1 \text{ s}$  και  $\sigma_1$  είναι η «σχετική ζωή». Ως «σχετική ζωή» ορίζεται ο χρόνος παραμονής του μορίου του αερίου, συμπυκνωμένου, στην επιφάνεια του προσροφητικού. Σε πολύ χαμηλές πιέσεις το γινόμενο  $\sigma_1 \cdot \mu$  είναι πολύ μικρό σε σχέση με τη μονάδα, άρα η εξίσωση (5) γίνεται κατά προσέγγιση

$$\eta = \tau \cdot \mu, \quad (6)$$

όπου  $\tau$ , ο μέσος χρόνος παραμονής των μορίων στην επιφάνεια ή «μέση ζωή». Σε υψηλές πιέσεις, όμως, το γινόμενο  $\sigma_1 \cdot \mu$  γίνεται πολύ μεγάλο σχετικά με τη μονάδα και πλησιάζει την τιμή κορεσμού, δηλαδή,

$$\eta_\infty = \frac{\tau}{\sigma_1} = \frac{N_0}{N}. \quad (7)$$

Ο χρόνος,  $t$ , που απαιτείται για την ισορροπία της προσρόφησης υπολογίζεται από τη σχέση (8),

$$t = \frac{N_0}{N \cdot v_n \cdot (1 + \sigma_1 \cdot \mu)} \cdot \ln \frac{\theta'}{\theta_1 - \theta'}, \quad (8)$$

όπου  $\theta_1$ , το ποσοστό της επιφάνειας που είναι καλυμμένο,  $\theta'$ , η στιγμιαία τιμή του  $\theta_1$  και  $v_n$ , ο ρυθμός εξάτμισης από ένα χώρο που έχει  $n$  μόρια. Σε υψηλές πιέσεις, όπου ο κορεσμός της επιφάνειας είναι μεγάλος, η ισορροπία της προσρόφησης επιτυγχάνεται στιγμιαία.

**ii. Περισσότερα του ενός είδη στοιχειώδους χώρου.** Στη δεύτερη περίπτωση η επιφάνεια χωρίζεται σε στοιχειώδεις χώρους (περισσότερους του ενός) και κάθε τμήμα,  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ , αποτελεί κλάσμα της επιφάνειας, ώστε

$$\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \dots = 1. \quad (9)$$

Στις κρυσταλλικές επιφάνειες, τα τμήματα  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$  έχουν στοιχειομετρική σχέση μεταξύ τους. Κάθε στοιχειώδης χώρος λειτουργεί ως αυτόνομος. Η συνολική ποσότητα που προσροφάται θα είναι

$$\frac{N}{N_0} \cdot \eta = \beta_1 \cdot \theta_1 + \beta_2 \cdot \theta_2 + \beta_3 \cdot \theta_3 + \dots = \frac{\beta_1 \cdot \sigma_1 \cdot \mu}{1 + \sigma_1 \cdot \mu} + \frac{\beta_2 \cdot \sigma_2 \cdot \mu}{1 + \sigma_2 \cdot \mu} + \frac{\beta_3 \cdot \sigma_3 \cdot \mu}{1 + \sigma_3 \cdot \mu} + \dots, \quad (10)$$

όπου  $\theta_i = \frac{\sigma_i \cdot \mu}{1 + \sigma_i \cdot \mu}$ . Αν το  $\sigma_1$  είναι εμφανώς μεγαλύτερο από το  $\sigma_2$ , η προσρόφηση θα

συμβαίνει σε βήματα καθώς αυξάνεται η πίεση. Επομένως, θα πρέπει στον πρώτο όρο η τιμή του  $\beta_1$  να φθάσει την οριακή τιμή πριν ο δεύτερος όρος γίνει υπολογίσιμος.

**iii. Προσρόφηση σε άμορφες επιφάνειες.** Σε κρυσταλλικές επιφάνειες υπάρχουν λίγα είδη στοιχειωδών χώρων. Στα άμορφα υλικά, όλοι οι στοιχειώδεις χώροι μπορεί να διαφέρουν. Στις περιπτώσεις αυτές θεωρείται ότι η επιφάνεια χωρίζεται σε απειροστά τμήματα,  $d\beta$ . Κάθε τμήμα λαμβάνει τιμή αναλόγως με την τιμή της σχετικής ζωής,  $\sigma$ . Αν ο νόμος της κατανομής για τη σχετική ζωή σε μία επιφάνεια είναι γνωστός, το ποσό της προσρόφησης μπορεί να βρεθεί σε συνάρτηση με την πίεση.

$$\frac{N}{N_0} \cdot d\eta = \frac{\sigma \cdot \mu \cdot d\beta}{1 + \sigma \cdot \mu} \quad (11)$$

$$\frac{N}{N_c} \cdot \eta = \int_0^1 \frac{\sigma \cdot \mu \cdot d\beta}{1 + \sigma \cdot \mu} \quad (12)$$

Για να ληφθεί η σχέση (12) απαιτείται λεπτομερής γνώση της φύσης των αμόρφων επιφανειών.

**iv. Κάθε στοιχειώδης χώρος συγκρατεί άνω του ενός προσροφημένα μόρια.**

Αν ένας στοιχειώδης χώρος μπορεί να συγκρατήσει  $n$  μόρια, ο ρυθμός εξάτμισής τους θα εξαρτάται από τον αριθμό των μορίων στους χώρους (το  $v_n$ , όπως προαναφέρθηκε, είναι ο ρυθμός εξάτμισης από ένα χώρο που έχει  $n$  μόρια). Αν  $\theta$  είναι το ποσοστό των στοιχειωδών χώρων που είναι ακάλυπτοι και  $\theta_n$  το ποσοστό των στοιχειωδών χώρων που περιέχουν  $n$  μόρια, τότε,

$$1 = \theta + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots + \theta_n. \quad (13)$$

Η συνολική ποσότητα αερίου που προσροφάται ανά μονάδα επιφάνειας,  $\eta$ , είναι

$$\frac{N}{N_0} \cdot \eta = \theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots + n\theta_n \quad (14)$$

και, πιο λεπτομερώς, υπολογίζεται από τον τύπο

$$\frac{N}{N_0} \cdot \eta = \frac{\sigma_1 \cdot \mu + 2\sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot \mu^2 + 3\sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot \sigma_3 \cdot \mu^3 + \dots}{1 + \sigma_1 \cdot \mu + \sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot \mu^2 + \sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot \sigma_3 \cdot \mu^3 + \dots} \quad (15)$$

Μια εξίσωση αυτής της γενικής μορφής μπορεί να ισχύει σε περιπτώσεις όπου ο ρυθμός εξάτμισης επηρεάζεται από γειτονικά μόρια.

**ν. Ατομική προσρόφηση.** Στις προηγούμενες περιπτώσεις τα μόρια που έχουν ήδη προσροφηθεί συμπεριφέρονται ως αδιαίρετες μονάδες, δηλαδή, όταν ένα μόριο απομακρυνθεί από την επιφάνεια θα περιέχει τα ίδια άτομα που είχε και πριν από την προσρόφηση. Στην περίπτωση ατομικής προσρόφησης, οι δυνάμεις που συγκρατούν τις προσροφημένες ουσίες επιδρούν κυρίως στα μεμονωμένα άτομα παρά στα μόρια. Αν αυτές οι δυνάμεις είναι σημαντικά ισχυρές τότε, όταν τα άτομα απομακρύνονται από την προσροφητική επιφάνεια, ανασυνδυάζονται με διαφορετικό τρόπο από ό,τι στα αρχικά μόρια.

Ας θεωρηθεί ως παράδειγμα το διατομικό μόριο του οξυγόνου και ότι τα άτομα οξυγόνου συγκρατούνται στην επιφάνεια. Τότε, κάθε άτομο οξυγόνου καταλαμβάνει ένα στοιχειώδη χώρο. Εάν υποτεθεί ότι στα γειτονικά μόρια οξυγόνου τα άτομα αλλάζουν σύντροφο, τότε επηρεάζεται ο ρυθμός εξάτμισης διότι σχηματίζονται νέα ζεύγη και απομένουν μοναχικά άτομα οξυγόνου. Έστω  $\theta_1$ , το ποσοστό της επιφάνειας η οποία είναι καλυμμένη από προσροφημένα άτομα και  $\theta$ , το ποσοστό της ακάλυπτης επιφάνειας. Για να προσροφηθεί και να συγκρατηθεί το μόριο του οξυγόνου στην επιφάνεια θα πρέπει δύο συγκεκριμένοι στοιχειώδεις χώροι να είναι ελεύθεροι. Αν το  $\theta$  αντιπροσωπεύει την πιθανότητα να είναι ένας στοιχειώδης χώρος ελεύθερος, τότε το  $\theta^2$  θα παριστάνει την πιθανότητα να είναι αμφότεροι ελεύθεροι. Επομένως, ο ρυθμός της συμπύκνωσης είναι  $\alpha \cdot \theta^2 \cdot \mu$ , όπου  $\alpha$  είναι το ποσοστό των μορίων που συγκρατούνται (προσροφώνται) στην επιφάνεια (δηλαδή, κλάσμα των μορίων που προσπίπτουν στην επιφάνεια). Η πιθανότητα ένα άτομο να βρίσκεται σε ένα συγκεκριμένο στοιχειώδη χώρο είναι  $\theta_1$  και η πιθανότητα τα άτομα να βρίσκονται σε γειτονικούς χώρους είναι  $\theta_1^2$ . Ο ρυθμός εξάτμισης θα είναι, συνεπώς,  $\nu_1 \cdot \theta_1^2$ , όπου  $\nu_1$  είναι ο ρυθμός εξάτμισης όταν η επιφάνεια είναι εντελώς καλυμμένη. Στην ισορροπία θα ισχύει

$$\alpha \cdot \theta^2 \cdot \mu = \nu_1 \cdot \theta_1^2 \quad (16)$$

Τα γραμμομόρια οξυγόνου,  $\eta$ , που προσροφώνται ανά μονάδα επιφάνειας είναι



$$\frac{2N}{N_0} \cdot \eta = \theta_1. \quad (17)$$

Το  $\eta$  μπορεί να εκφραστεί και με όρους του  $\mu$ , όταν  $\theta + \theta_1 = 1$ . Επομένως,

$$\frac{2N}{N_0} \cdot \eta = \sqrt{\sigma \cdot \mu}, \quad (18)$$

όπου  $\sigma = \alpha/v_1$  και  $\alpha$ , όπως προαναφέρθηκε, αντιστοιχεί στο ποσοστό των μορίων που προσκρούουν στην επιφάνεια και συγκρατούνται.

Η συνολική προσρόφηση είναι ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα της πίεσης. Αν το μόριο καταλαμβάνει τρεις στοιχειώδεις χώρους αντί δύο, τότε η σχέση (18) εκφράζεται με κυβική ρίζα.

**vi. Προσροφημένες στοιβάδες πάχους άνω του ενός μορίου.** Συμφώνως με τα δεδομένα του Langmuir, όταν τα αέρια βρίσκονται υπό πιέσεις αρκετά χαμηλότερες του κορεσμού, οι επιφάνειες των στερεών καλύπτονται από μια στοιβάδα προσροφημένων μορίων. Όταν συμβαίνει αυτό, οι δυνάμεις ανάμεσα στην επιφάνεια και την πρώτη στοιβάδα είναι, γενικά, πολύ μεγαλύτερες από εκείνες ανάμεσα στην πρώτη και τη δεύτερη στοιβάδα προσροφημένων μορίων. Στην περίπτωση που ο ατμός γίνεται κορεσμένος, ο ρυθμός εξάτμισης των μορίων από τη δεύτερη στοιβάδα καθίσταται όμοιος με αυτόν της συμπύκνωσης, οπότε το πάχος της στοιβάδας προσρόφησης θα είναι μεγαλύτερο του πάχους ενός μορίου. Αυτές οι πολυμοριακές στοιβάδες μπορεί να εμφανιστούν επίσης και αν οι δυνάμεις ανάμεσα στις στρώσεις είναι μεγαλύτερες από αυτές ανάμεσα στα άτομα και την επιφάνεια.

Το  $\theta$  αντιπροσωπεύει το ποσοστό της επιφάνειας που είναι ακάλυπτο και το  $\theta_n$  είναι το ποσοστό της επιφάνειας που έχει καλυφθεί με  $n$  στοιβάδες ατόμων. Το  $v_n$  αντιστοιχεί στο ρυθμό εξάτμισης των μορίων από τη  $n$ -οστή στοιβάδα. Τέλος, το  $\alpha_n$  παριστάνει το συντελεστή ανάκρουσης των ατόμων, τα οποία προσκρούουν στο  $n-1$  στρώμα. Το πρόβλημα είναι ίδιο με εκείνο της περίπτωσης  $iv$ , οπότε οι εξισώσεις (13) και (14) μπορούν να εφαρμοστούν ως έχουν και λύση στο πρόβλημα δίνει η εξίσωση (15). Στην περίπτωση  $iv$  όλοι, εκτός από τους πρώτους συντελεστές,  $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ , είναι ίσοι με το μηδέν. Στην προκειμένη περίπτωση ( $vi$ ), όμως, οι επόμενοι συντελεστές τείνουν να εξισώνονται και, επιπλέον, να είναι διάφοροι του μηδενός. Αυτό θα έχει ως συνέπεια, τόσο ο αριθμητής, όσο και ο παρονομαστής να μετατρέπονται σε άπειρες σειρές. Με διαίρεση αριθμητή και παρονομαστή διά του αριθμητή, η εξίσωση (15) μετατρέπεται τελικά στη

$$\frac{N}{N_0} \cdot \eta = \frac{\sigma_1}{1/\mu + a + b \cdot \mu + c \cdot \mu^2 + \dots}, \quad (19)$$

$$\text{όπου } a = \sigma_1 - 2\sigma_2$$

$$b = \sigma_2(4\sigma_2 - 3\sigma_3 - \sigma_1)$$

$$c = 2\sigma_2(6\sigma_2 \cdot \sigma_3 - 2\sigma_3 \cdot \sigma_4 + \sigma_1 \cdot \sigma_2 - \sigma_1 \cdot \sigma_3 - 4\sigma_2^2) \dots$$

Από την προηγούμενη εξίσωση παρατηρείται ότι σε χαμηλές πιέσεις το  $\eta$  είναι ανάλογο του  $\mu$ , αλλά σε πιέσεις κοντά στην πίεση κορεσμού το  $\eta$  αυξάνει ραγδαία και γίνεται άπειρο όταν επέλθει ο κορεσμός.

### 2.3.3. Ο νόμος της προσρόφησης

Για να πραγματοποιηθούν τα πειράματα προσρόφησης αερίων σε μαρμαρυγία [15] χρησιμοποιήθηκαν φύλλα γνωστής επιφάνειας, τα οποία τοποθετήθηκαν σε υάλινο σωλήνα γνωστού όγκου. Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε και δεύτερος όμοιος υάλινος σωλήνας προς σύγκριση, ώστε να μπορεί να υπολογιστεί η διαφορά πίεσης του αερίου λόγω προσρόφησης.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων για αέρια υπό πιέσεις πολύ μικρότερες από τις πιέσεις κορεσμού, δείχνουν ότι συμφωνούν με την εξίσωση (5), η οποία αναφέρεται στην περίπτωση της απλής προσρόφησης. Σε συνάρτηση με την πίεση του αερίου,  $p$ , η εξίσωση αυτή διατυπώνεται ως

$$q = \frac{a \cdot b \cdot p}{1 + a \cdot p}, \quad (20)$$

όπου  $q$  είναι η προσροφημένη ποσότητα αερίου και  $a$ ,  $b$  είναι σταθερές που σχετίζονται με τα  $\sigma_1$ ,  $N_0$ .

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης αυτής δίνεται από τη σχέση (21),

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{p}{b}. \quad (21)$$

Στην περίπτωση αυτή η γραφική παράσταση του  $p/q$  συναρτήσει του  $p$  θα είναι ευθεία γραμμή με κλίση  $1/b$ . Η εξίσωση (21) είναι παρόμοια με την εξίσωση (4), με τη διαφορά ότι, στην περίπτωση της προσρόφησης από υδατικά διαλύματα, η πίεση αντικαθίσταται από τη συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα και οι σταθερές αφορούν τη συγκράτηση της διαλυμένης ουσίας από το στερεό προσροφητικό μέσο.

Αντιστοίχως, τα πειράματα με ύαλο πραγματοποιήθηκαν με τον ίδιο σχεδόν τρόπο, δηλαδή, χρησιμοποιώντας ύαλο γνωστής επιφάνειας και υάλινους σωλήνες γνωστού εμβαδού. Εδώ, τα αποτελέσματα δε δίνουν ευθεία γραμμή όταν σχεδιάζεται η γραφική παράσταση της  $p/q$  ως συνάρτηση του  $p$ . Επομένως, η εξίσωση (21) δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί, αλλά εκείνη που εκφράζει τα αποτελέσματα είναι η

$$q = b_1 + \frac{a_2 \cdot b_2 \cdot p}{1 + a_2 \cdot p} \quad (22)$$

Τα πειράματα με λευκόχρυσο ήταν αρκετά διαφορετικά και προέκυψαν προβλήματα από τη συμπεριφορά του, επειδή δεν παρουσίαζε καμιά δυνατότητα προσρόφησης αερίου. Η προσρόφηση λάμβανε χώρα μόνο αν ο λευκόχρυσος είχε, προηγουμένως, ενεργοποιηθεί σε θερμοκρασία 300 °C με μείγμα υδρογόνου και οξυγόνου υπό χαμηλή πίεση. Επιπλέον, τα αέρια αντιδρούσαν μεταξύ τους όταν έρχονταν σε επαφή με το λευκόχρυσο, σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, όταν τα αέρια συγκρατούνταν χωριστά, η προσρόφηση ήταν μη αντιστρεπτή, δηλαδή τα αέρια παρέμεναν στην επιφάνεια και μετά την εκτόνωση, οπότε ήταν αδύνατο να εξαχθούν συμπεράσματα.

### 3. **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### 3.1 Αντιδραστήρια–Όργανα

Οι δύο περλίτες (ακατέργαστος και διογκωμένος), οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικά υλικά υπό μορφή κόνεως, προέρχονται από τη Μήλο και, συγκεκριμένα, από την περιοχή Τσιγκράδο (Silver and Baryte Ores S.A.). Η διάμετρος των κόκκων τους ήταν  $< 1 \text{ mm}$  (λεπτά κλάσματα). Τα δείγματα παράχθηκαν μετά από λειοτρίβηση και κοκκομετρικό διαχωρισμό των αρχικών υλικών.

Το προσροφώμενο χρώμα ήταν το Triacid Blue Naphthol (C.I. Acid Black 1), που προσφέρθηκε από την Εταιρεία Χρωματοουργεία Τριπόλεως Α.Ε. για ερευνητικούς σκοπούς.

Για τις μετρήσεις απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο ορατού Model 723 του Οίκου Shanghai Analytical Instruments.

Τα πειράματα προσρόφησης υπό τις προκαθορισμένες συνθήκες εκτελέστηκαν στο προγραμματιζόμενο βαφείο Linitest plus του Οίκου Atlas.

Οι ζυγίσεις των αναγκαίων ποσοτήτων περλίτη πραγματοποιήθηκαν στο ζυγό ακριβείας GA110 του Οίκου Ohaus. Ο διαχωρισμός των διαλυμάτων από τον περλίτη μετά το πέρας της κατεργασίας επιτεύχθηκε με διήθηση. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές διαδικασίες ήταν απιονισμένο.

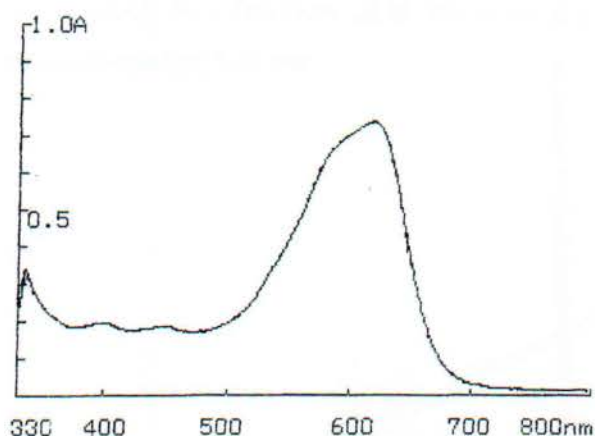
### 3.2 Μεθοδολογία

Στη συνέχεια περιγράφεται διεξοδικά η πειραματική μεθοδολογία προσδιορισμού της συγκράτησης του χρώματος C.I. Acid Black 1 από ακατέργαστο και διογκωμένο περλίτη.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στις θερμοκρασίες 50, 80 και 110 °C, για πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις χρώματος (0,02, 0,04, 0,06, 0,08 και 0,10 g L<sup>-1</sup>). Ο χρόνος παραμονής των διαλυμάτων σε επαφή με τον περλίτη στις προαναφερθείσες συνθήκες ήταν 180 min.

Παρασκευάστηκαν αρχικά 1000 mL προτύπου διαλύματος του C.I. Acid Black 1, περιεκτικότητας 0,1% κ.ό. και από το διάλυμα αυτό παραλήφθηκαν, μέσω καταλλήλων αραιώσεων, όλα τα υπόλοιπα διαλύματα χρώματος.

Από το πρότυπο διάλυμα του χρώματος κατασκευάστηκε το φάσμα ορατού, που παρουσιάζεται στο **Σχήμα 5** και διαπιστώθηκε ότι η μέγιστη απορρόφηση ακτινοβολίας λαμβάνει χώρα σε μήκος κύματος 619 nm ( $\lambda_{\text{max}}$ ).



**Σχήμα 5.** Φάσμα ορατού του Triacid Blue Naphthol

Ακολουθώντας, στο μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης, το οποίο προσδιορίστηκε από το φάσμα του χρώματος (**Σχήμα 5**), σχεδιάστηκε η πρότυπη ευθεία απορρόφησης ως προς τη συγκέντρωση του διαλύματος, συμφώνως με τον νόμο Beer–Lambert. Συγκεκριμένα, μετρήθηκε η απορρόφηση διαλυμάτων του χρώματος με συγκεντρώσεις 0,004, 0,010, 0,020 και 0,030 g L<sup>-1</sup>. Οι αντίστοιχες τιμές απορρόφησης παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4**.

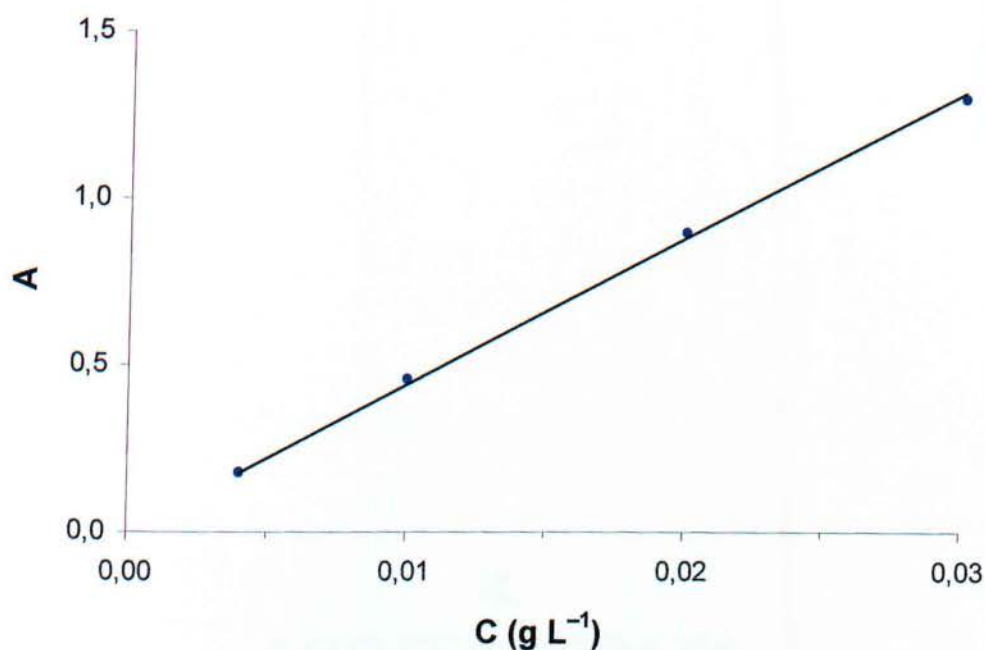
**Πίνακας 4.** Απορρόφηση προτύπων διαλυμάτων C.I. Acid Black 1

Συγκέντρωση, C (g L <sup>-1</sup> )	Απορρόφηση, A
0,004	0,179
0,010	0,459
0,020	0,911
0,030	1,327

Η κατασκευή της πρότυπης καμπύλης είναι επιβεβλημένη, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης χρώματος στα διαλύματα που απομένουν μετά την κατεργασία του C.I. Acid Black 1 με περλίτη. Η ευθεία αναφοράς απορρόφησης–συγκέντρωσης για το Triacid Blue Naphthol παρατίθεται στο **Σχήμα 6**.

Στα πειράματα συγκράτησης του χρώματος, το διάλυμα περιείχε ακατέργαστο ή διογκωμένο περλίτη σε αναλογία 1% κ.ό.. Συγκεκριμένα, στα δοχεία της εργαστηριακής συσκευής βαφής αναμείχθηκαν 50 mL διαλύματος χρώματος, συγκέντρωσης (C<sub>0</sub>) 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 και 0,10 g L<sup>-1</sup>, με 0,50 g ακατέργαστου ή διογκωμένου περλίτη και, στη συνέχεια, τα μεταλλικά δοχεία σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στο βαφείο. Ο ρυθμός περιστροφής των δοχείων βαφής ορίστηκε σε 35 min<sup>-1</sup> και η αποτελεσματική ανάμειξη του χρώματος με τους περλίτες εξασφαλίστηκε μέσω περιοδικής αναστροφής της κίνησης των δοχείων στο εσωτερικό της συσκευής. Η αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι

την επιθυμητή τιμή και η ψύξη των δοχείων μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων διενεργήθηκαν με ρυθμό μεταβολής  $5 \text{ K min}^{-1}$ .



**Σχήμα 6.** Πρότυπη καμπύλη απορρόφησης–συγκέντρωσης για το χρώμα Triacid Blue Naphthol

Μετά το πέρας κάθε κατεργασίας πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός του περλίτη από το διάλυμα χρώματος. Το τελικό μείγμα χρωματισμένου προσροφητικού και διαλύματος διοχετεύθηκε μέσω διηθητικού χαρτιού, ώστε να συγκρατηθεί ολόκληρη η ποσότητα του στερεού.

Το τελευταίο στάδιο των πειραμάτων αφορά τη φασματοφωτομετρική μελέτη του εναπομείναντος διαλύματος στο μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης ( $619 \text{ nm}$ ) για τον προσδιορισμό της υπολειπόμενης συγκέντρωσης χρώματος.

## **4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**



## 4.1 Συγκράτηση C.I. Acid Black 1 από Ακατέργαστο Περλίτη

Στους ακόλουθους **Πίνακες 5–7** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα συγκράτησης χρώματος από διαλύματα C.I. Acid Black 1 αρχικών συγκεντρώσεων,  $C_o$ , 0,10, 0,08, 0,06, 0,04 και 0,02 g L<sup>-1</sup> μετά την κατεργασία με ακατέργαστο περλίτη σε θερμοκρασίες 50, 80 και 110 °C για χρονικό διάστημα 3 h. Επίσης, δίνονται οι τελικές συγκεντρώσεις,  $C_{\text{τελ}}$ , του χρώματος που παρέμεινε μετά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας, υπολογισμένες με μέτρηση της απορρόφησης καταλλήλως αραιωμένων διαλυμάτων. Οι τιμές της συγκέντρωσης χρώματος προκύπτουν με βάση την καμπύλη αναφοράς απορρόφησης–συγκέντρωσης του **Σχήματος 6** και την εξίσωση της καμπύλης

$$A = 44,18 \cdot C_{\text{τελ}} + 0,012 . \quad (23)$$

Στους **Πίνακες 5–7** περιλαμβάνονται και επιπλέον αποτελέσματα των κατεργασιών, όπως η πραγματική υπολειπόμενη συγκέντρωση,  $C_{\text{υπολ}}$ , του C.I. Acid Black 1 που δεν προσροφήθηκε από τον περλίτη κατά την επεξεργασία, καθώς και η εκατοστιαία συγκράτηση του χρώματος από τον περλίτη. Η  $C_{\text{υπολ}}$  προέκυψε από τη  $C_{\text{τελ}}$ , μέσω των φασματοφωτομετρικών μετρήσεων και της σχέσης (23), με βάση τις προαναφερθείσες αραιώσεις. Η προσροφημένη από τον περλίτη ποσότητα χρώματος υπολογίζεται με αφαίρεση της  $C_{\text{υπολ}}$  από τη  $C_o$  και, άρα, η επί τοις εκατό συγκράτηση προσδιορίζεται από την εξίσωση (24),

$$\text{Συγκράτηση} = \frac{C_o - C_{\text{υπολ}}}{C_o} \cdot 100 . \quad (24)$$

Στον **Πίνακα 5** δίνονται τα αποτελέσματα της κατεργασίας στους 50 °C για 3 h, που αφορούν την απορρόφηση, την τελική συγκέντρωση του χρώματος στο διάλυμα και την ποσοστιαία συγκράτηση του χρώματος από τον περλίτη.

**Πίνακας 5.** Κατεργασία του C.I. Acid Black 1 με ακατέργαστο περλίτη στους 50 °C για 3 h

$C_o$ (g L <sup>-1</sup> )	A ( $\lambda_{\text{max}} = 619 \text{ nm}$ )	$C_{\text{τελ}}$ (g L <sup>-1</sup> )	$C_{\text{υπολ}}$ (g L <sup>-1</sup> )	Συγκράτηση (%)
0,10	1,280	0,0287	0,0861	13,9
0,08	0,986	0,0220	0,0661	17,4
0,06	1,066	0,0239	0,0477	20,5
0,04	1,460	0,0328	0,0328	18,0
0,02	0,729	0,0162	0,0162	19,0

Ο **Πίνακας 6** παρουσιάζει τα εξαγόμενα που προκύπτουν από την επεξεργασία με ακατέργαστο περλίτη στους 80 °C για 3 h.

**Πίνακας 6.** Κατεργασία του C.I. Acid Black 1 με ακατέργαστο περλίτη στους 80 °C για 3 h

$C_o$ (g L <sup>-1</sup> )	A ( $\lambda_{max} = 619$ nm)	$C_{TEΛ}$ (g L <sup>-1</sup> )	$C_{υπολ}$ (g L <sup>-1</sup> )	Συγκράτηση (%)
0,10	1,211	0,0271	0,0813	18,7
0,08	0,952	0,0213	0,0638	20,2
0,06	1,066	0,0239	0,0477	20,5
0,04	1,412	0,0317	0,0317	20,8
0,02	0,624	0,0139	0,0139	30,7

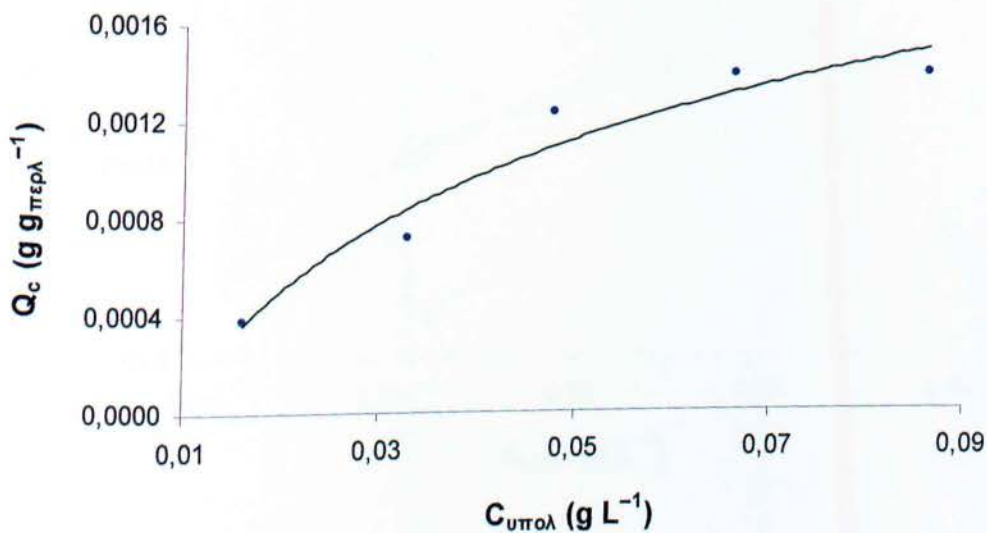
Στον **Πίνακα 7** συνοψίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν την κατεργασία στους 110 °C για 3 h, την απορρόφηση του εναπομείναντος χρώματος, τις τελικές και τις υπολειπόμενες συγκεντρώσεις.

**Πίνακας 7.** Κατεργασία του C.I. Acid Black 1 με ακατέργαστο περλίτη στους 110 °C για 3 h

$C_o$ (g L <sup>-1</sup> )	A ( $\lambda_{max} = 619$ nm)	$C_{TEΛ}$ (g L <sup>-1</sup> )	$C_{υπολ}$ (g L <sup>-1</sup> )	Συγκράτηση (%)
0,10	1,126	0,0252	0,0756	24,4
0,08	0,838	0,0187	0,0561	29,9
0,06	0,890	0,0199	0,0397	33,8
0,04	1,377	0,0309	0,0309	22,8
0,02	0,601	0,0133	0,0133	33,3

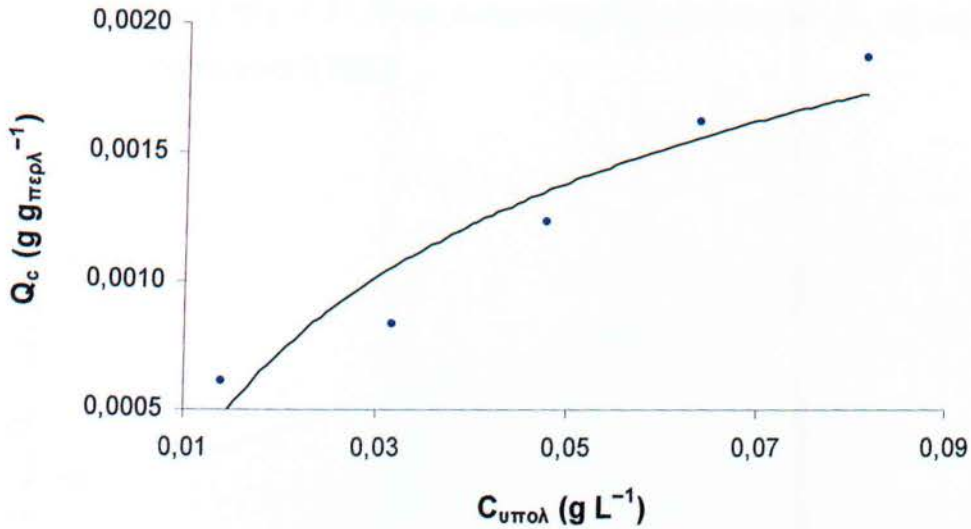
## 4.2 Γραφήματα Ακατέργαστου Περλίτη

Στα επόμενα **Σχήματα 7–9** παρατίθενται οι ισόθερμες (γραφικές παραστάσεις του  $Q_c$  ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του υπολειπομένου χρώματος,  $C_{υπολ}$ ), για εύρος αρχικών συγκεντρώσεων,  $C_o$ , από 0,02 έως 0,10 g L<sup>-1</sup>.



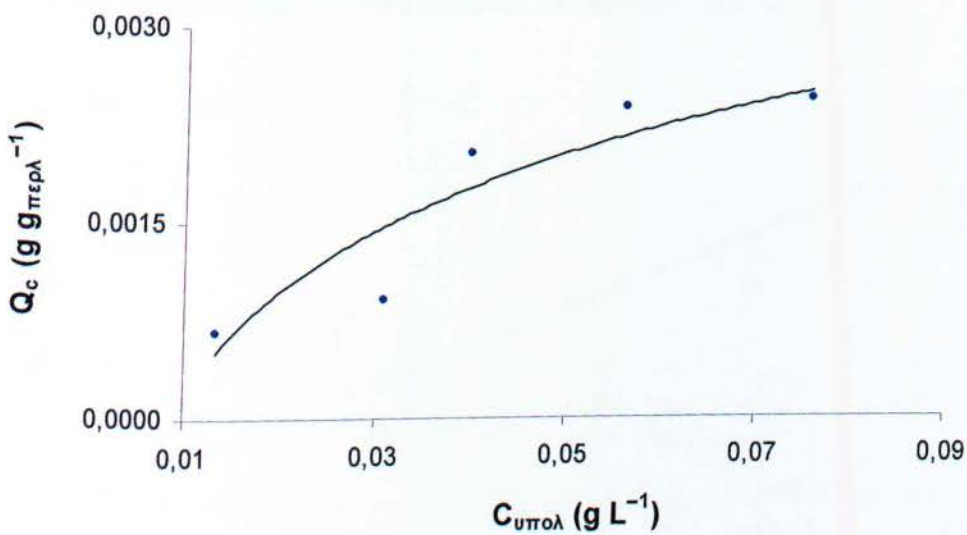
**Σχήμα 7.** Ισόθερμη προσρόφησης του C.I. Acid Black 1 από ακατέργαστο περλίτη (50 °C, 3 h)

Το  $Q_c$  ορίζεται ως το πηλίκο της μάζας προσροφημένου χρώματος προς τη μάζα του προσροφητικού υλικού. Το **Σχήμα 7** δείχνει την ισόθερμη καμπύλη του  $Q_c$  σε συνάρτηση με τη  $C_{υπολ}$  για την κατεργασία στους 50 °C, ενώ στο **Σχήμα 8** απεικονίζεται η αντίστοιχη ισόθερμη προσρόφησης για τους 80 °C.



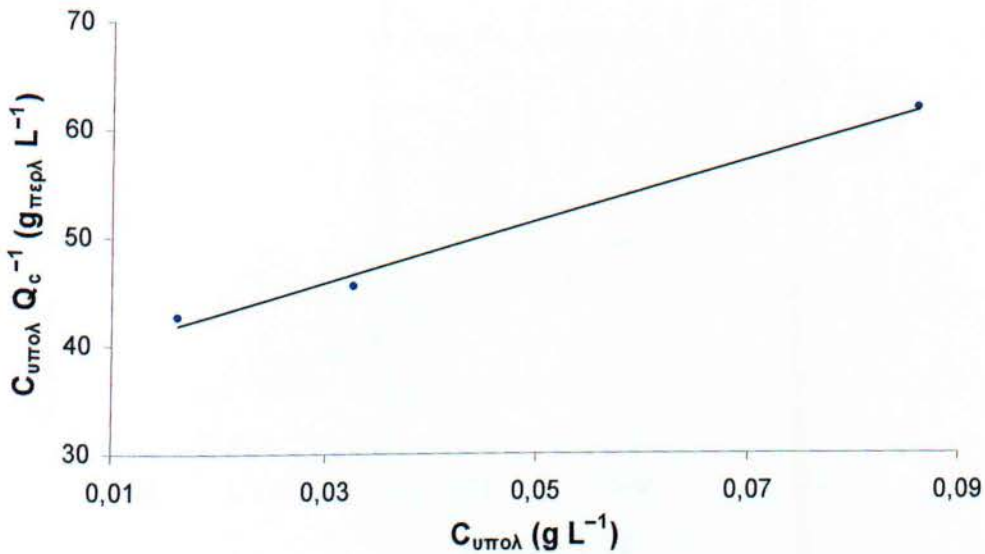
**Σχήμα 8.** Ισόθερμη προσρόφησης του C.I. Acid Black 1 από ακατέργαστο περλίτη (80 °C, 3 h)

Ομοίως, αναφορικά με την προσρόφηση του χρώματος από ακατέργαστο περλίτη στη θερμοκρασία των 110 °C για χρόνο κατεργασίας 3 h, η ισόθερμη καμπύλη του  $Q_c$  ως συνάρτηση της  $C_{υπολ}$  παρατίθεται στο **Σχήμα 9**.



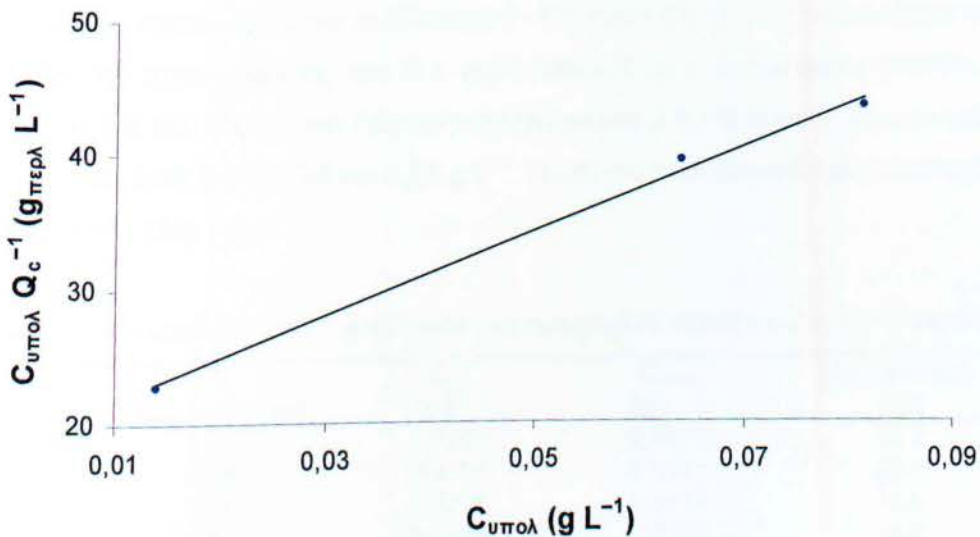
**Σχήμα 9.** Ισόθερμη προσρόφησης C.I. Acid Black 1 από ακατέργαστο περλίτη (110 °C, 3 h)

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων συγκράτησης ελέγχονται ως προς την εφαρμογή του προτύπου προσρόφησης Langmuir. Για το σκοπό αυτό σχεδιάζεται η γραφική παράσταση του πηλίκου  $C_{υπολ}/Q_c$  ως συνάρτηση της  $C_{υπολ}$ , με βάση την εξίσωση (4). Το **Σχήμα 10** παρουσιάζει γραφικά τη μορφή της εξίσωσης Langmuir για την κατεργασία C.I. Acid Black 1 με ακατέργαστο περλίτη σε θερμοκρασία 50 °C για 3 h. Η εξίσωση της ευθείας είναι  $y = 283,89 \cdot x + 37,26$  και ο συντελεστής συσχετισμού,  $R^2$ , της ευθείας με τα σημεία προέλευσης είναι 0,9922.



**Σχήμα 10.** Εξίσωση Langmuir για προσρόφηση από ακατέργαστο περλίτη στους 50 °C για 3 h

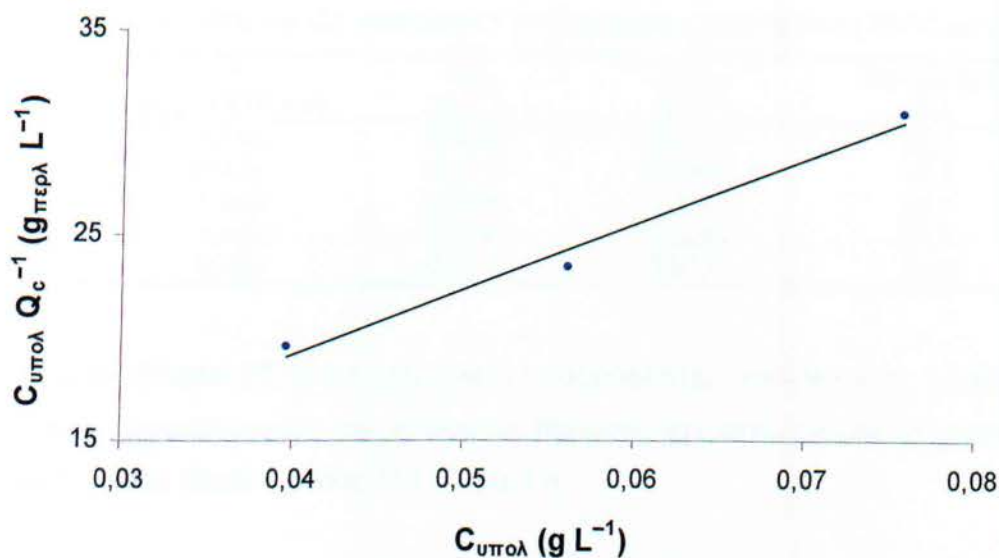
Η γραφική παράσταση του **Σχήματος 11** απεικονίζει την εφαρμογή της εξίσωσης Langmuir για την προσρόφηση του χρώματος σε θερμοκρασία 80 °C.



**Σχήμα 11.** Εξίσωση Langmuir για προσρόφηση από ακατέργαστο περλίτη στους 80 °C για 3 h

Η εξίσωση της ευθείας που προήλθε από τα πειράματα προσρόφησης στους 80 °C είναι  $y = 312,6 \cdot x + 18,65$  και ο συντελεστής συσχέτισμού της ευθείας 0,9958.

Στο **Σχήμα 12** η γραφική παράσταση αφορά την εφαρμογή της εξίσωσης Langmuir στην κατεργασία του χρώματος με ακατέργαστο περλίτη στους 110 °C για χρονικό διάστημα 3 h. Η εξίσωση της ευθείας που εξάγεται από τα πειραματικά αποτελέσματα είναι  $y = 320,39 \cdot x + 6,366$ . Ο συντελεστής,  $R^2$ , που συσχετίζει την ευθεία με τα σημεία προέλευσης προκύπτει 0,9832.



**Σχήμα 12.** Εξίσωση Langmuir για προσρόφηση από ακατέργαστο περλίτη στους 110 °C για 3 h

### 4.3 Συγκράτηση C.I. Acid Black 1 από Διογκωμένο Περλίτη

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι **Πίνακες 8–10**, που εκθέτουν τα αποτελέσματα των πειραμάτων της προσρόφησης του C.I. Acid Black 1 από διογκωμένο περλίτη στις θερμοκρασίες 50, 80, 110 °C, για διάρκεια επεξεργασίας 3 h και αρχικές συγκεντρώσεις χρώματος 0,10, 0,08, 0,06, 0,04 και 0,02 g L<sup>-1</sup>. Η εκατοστιαία συγκράτηση υπολογίζεται από την εξίσωση (24).

**Πίνακας 8.** Κατεργασία του C.I. Acid Black 1 με διογκωμένο περλίτη στους 50 °C για 3 h

$C_o$ (g L <sup>-1</sup> )	A ( $\lambda_{\text{max}} = 619 \text{ nm}$ )	$C_{\text{τελ}}$ (g L <sup>-1</sup> )	$C_{\text{υπολ}}$ (g L <sup>-1</sup> )	Συγκράτηση (%)
0,10	1,297	0,0291	0,0873	12,7
0,08	0,882	0,0197	0,0591	26,1
0,06	1,151	0,0258	0,0516	14,0
0,04	1,534	0,0344	0,0344	14,0
0,02	0,744	0,0166	0,0166	17,0

Το ποσοστό συγκράτησης του χρώματος από το διογκωμένο περλίτη στους 50 °C για κατεργασία 3 h παρατίθεται στον **Πίνακα 8**, καθώς και η απορρόφηση, οι τελικές συγκεντρώσεις του χρώματος στο διάλυμα και οι υπολειπόμενες συγκεντρώσεις μετά το πέρας της επεξεργασίας.

Για την κατεργασία σε θερμοκρασία 80 °C, τα αποτελέσματα της απορρόφησης, της ποσοστιαίας συγκράτησης, της τελικής και υπολειπόμενης συγκέντρωσης δίνονται στον **Πίνακα 9**.

**Πίνακας 9.** Κατεργασία του C.I. Acid Black 1 με διογκωμένο περλίτη στους 80 °C για 3 h

$C_o$ (g L <sup>-1</sup> )	A ( $\lambda_{max} = 619$ nm)	$C_{TEΛ}$ (g L <sup>-1</sup> )	$C_{υπολ}$ (g L <sup>-1</sup> )	Συγκράτηση (%)
0,10	1,156	0,0259	0,0777	22,3
0,08	0,976	0,0218	0,0654	18,3
0,06	1,049	0,0235	0,0470	21,7
0,04	1,440	0,0299	0,0299	25,3
0,02	0,763	0,0170	0,0170	15,0

Τέλος, στον **Πίνακα 10** τα αποτελέσματα απορρόφησης, συγκράτησης, τελικής και υπολειπόμενης συγκέντρωσης του χρώματος αφορούν την επεξεργασία διογκωμένου περλίτη με C.I. Acid Black 1 στους 110 °C για 3 h.

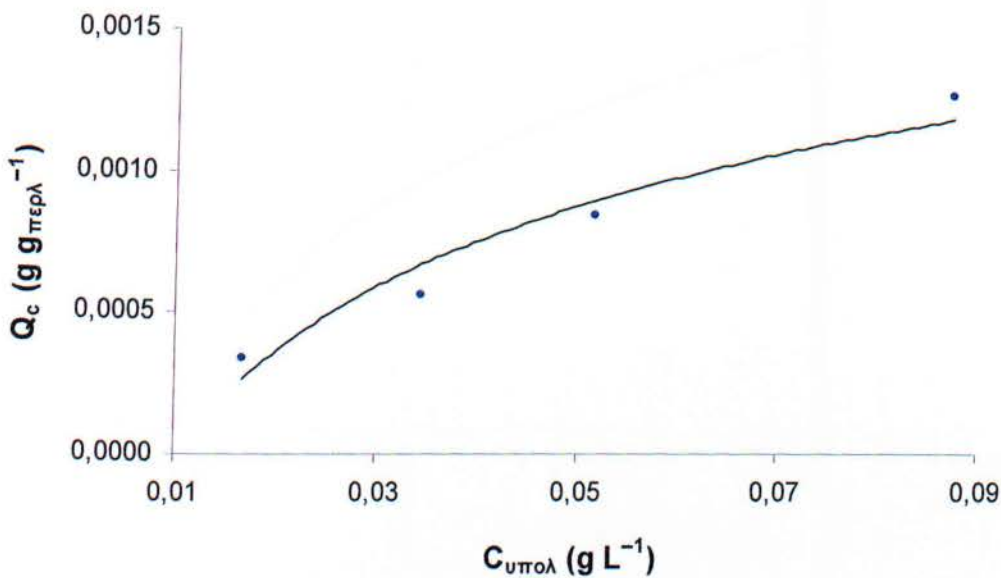
**Πίνακας 10.** Κατεργασία του C.I. Acid Black 1 με διογκωμένο περλίτη στους 110 °C για 3 h

$C_o$ (g L <sup>-1</sup> )	A ( $\lambda_{max} = 619$ nm)	$C_{TEΛ}$ (g L <sup>-1</sup> )	$C_{υπολ}$ (g L <sup>-1</sup> )	Συγκράτηση (%)
0,10	1,084	0,0243	0,0729	27,1
0,08	0,811	0,0181	0,0542	32,2
0,06	0,727	0,0162	0,0324	46,1
0,04	1,221	0,0274	0,0274	31,6
0,02	0,650	0,0144	0,0144	28,0

#### 4.4 Γραφήματα Διογκωμένου Περλίτη

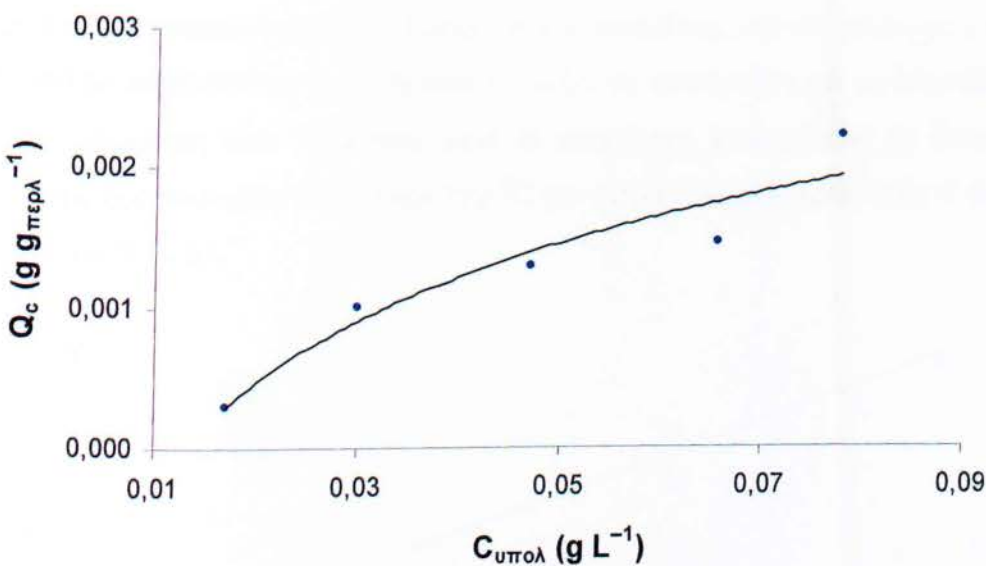
Στα ακόλουθα **Σχήματα 13–15** παρατίθενται οι ισόθερμες του διογκωμένου περλίτη (γραφικές παραστάσεις του  $Q_c$  ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του εναπομείναντος χρώματος,  $C_{υπολ}$ ), στις θερμοκρασίες των 50, 80 και 110 °C για την περιοχή αρχικών συγκεντρώσεων C.I. Acid Black 1 από 0,02 έως 0,10 g L<sup>-1</sup>.

Η ισόθερμη καμπύλη του  $Q_c$  σε συνάρτηση με τη  $C_{υπολ}$ , για την κατεργασία του διογκωμένου περλίτη σε θερμοκρασία 50 °C με διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις του χρώματος, φαίνεται στο **Σχήμα 13**.



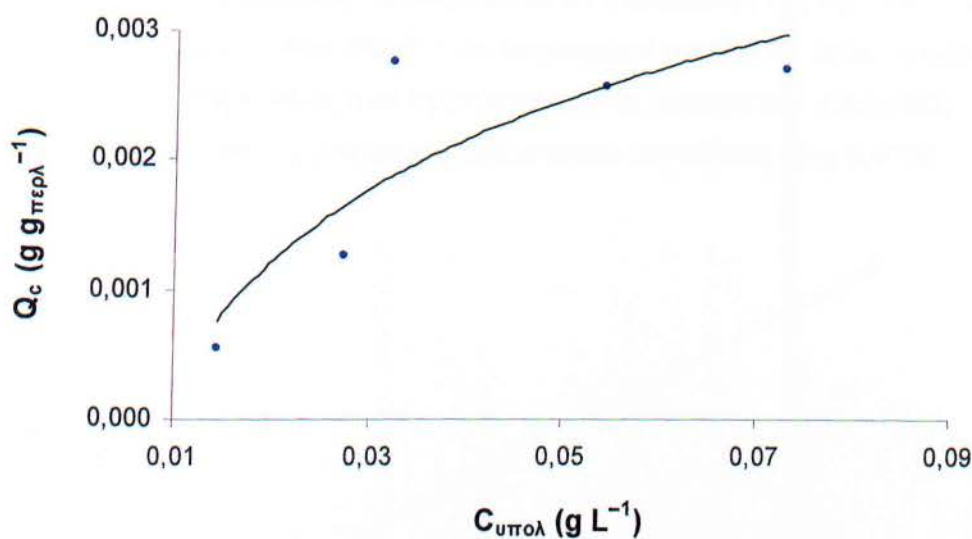
**Σχήμα 13.** Ισόθερμη προσρόφησης του C.I. Acid Black 1 από διογκωμένο περλίτη (50 °C, 3 h)

Το **Σχήμα 14** αποδίδει γραφικά την ισόθερμη καμπύλη του  $Q_c$  σε συνάρτηση με τη  $C_{υπολ}$  για επεξεργασία διογκωμένου περλίτη διάρκειας 3 h με το C.I. Acid Black 1 στους 80 °C.



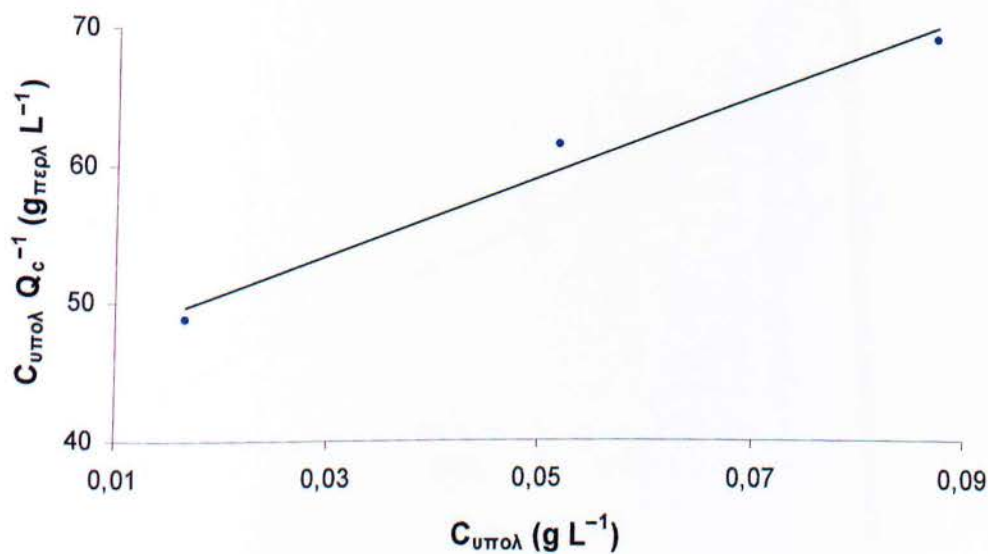
**Σχήμα 14.** Ισόθερμη προσρόφησης του C.I. Acid Black 1 από διογκωμένο περλίτη (80 °C, 3 h)

Η ισόθερμη καμπύλη των  $Q_c$  ως προς τις υπολειπόμενες συγκεντρώσεις χρώματος,  $C_{υπολ}$ , η οποία προκύπτει από την κατεργασία του διογκωμένου περλίτη με το όξινο χρώμα για χρονικό διάστημα 3 h στη θερμοκρασία των 110 °C, παρουσιάζεται στο ακόλουθο **Σχήμα 15**.



**Σχήμα 15.** Ισόθερμη προσρόφησης C.I. Acid Black 1 από διογκωμένο περλίτη (110 °C, 3 h)

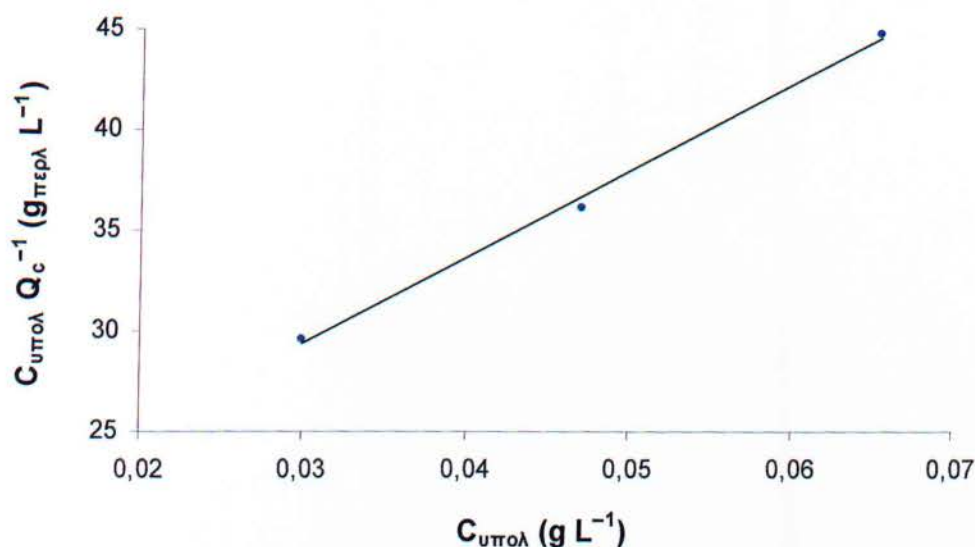
Τα **Σχήματα 16–18** αντιπροσωπεύουν τα διαγράμματα του  $C_{υπολ}/Q_c$  σε συνάρτηση με τη  $C_{υπολ}$  για κάθε θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων προσρόφησης. Όπως και στην περίπτωση του ακατέργαστου περλίτη, τα αποτελέσματα της συγκράτησης του C.I. Acid Black 1 από διογκωμένο περλίτη ελέγχονται με κριτήριο τη συμφωνία τους με το προσροφητικό πρότυπο Langmuir και, επομένως, εξετάζεται η γραμμικότητα της γραφικής παράστασης του πηλίκου  $C_{υπολ}/Q_c$  σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση,  $C_{υπολ}$ , του χρώματος που παρέμεινε μετά το πέρας της κατεργασίας με διογκωμένο περλίτη στις θερμοκρασίες 50, 80 και 110 °C για συγκεντρώσεις χρώματος 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 και 0,10 g L<sup>-1</sup>.



**Σχήμα 16.** Εξίσωση Langmuir για προσρόφηση από διογκωμένο περλίτη στους 50 °C για 3 h

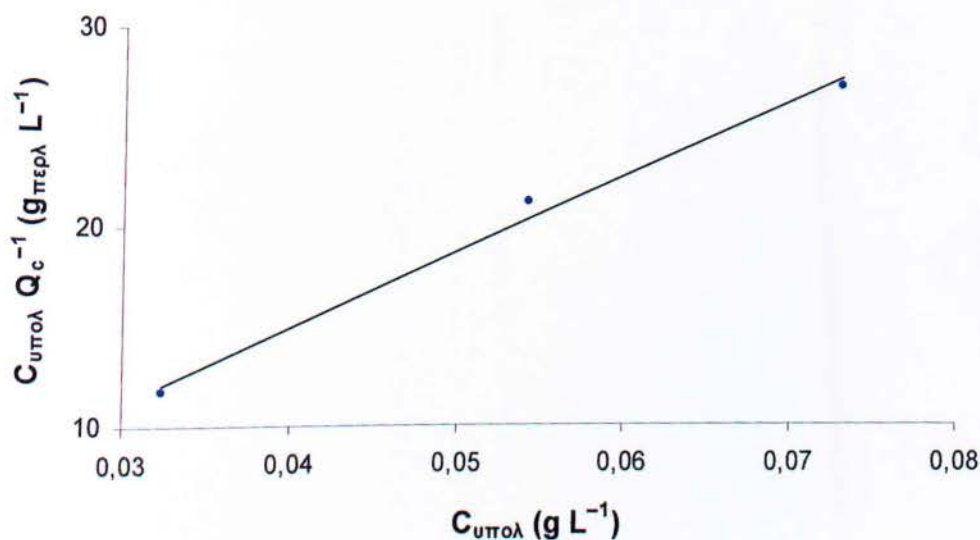


Στο γράφημα του **Σχήματος 16** παρουσιάζεται η εφαρμογή της εξίσωσης Langmuir στην κατεργασία του C.I. Acid Black 1 με διογκωμένο περλίτη σε θερμοκρασία 50 °C για 3 h. Η εξίσωση της ευθείας που προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα είναι  $y = 281,45 \cdot x + 45,08$  και ο συντελεστής συσχέτισμού της ευθείας είναι 0,9753.



**Σχήμα 17.** Εξίσωση Langmuir για προσρόφηση από διογκωμένο περλίτη στους 80 °C για 3 h

Το **Σχήμα 17** περιλαμβάνει το διάγραμμα της εξίσωσης Langmuir που αντιστοιχεί στα αποτελέσματα της επεξεργασίας του χρώματος με το διογκωμένο περλίτη σε θερμοκρασία 80 °C. Η εξίσωση της ευθείας που παράγεται κατά την εφαρμογή του προτύπου αυτού είναι  $y = 428,43 \cdot x + 16,53$ . Ο συντελεστής συσχέτισμού της ευθείας,  $R^2$ , είναι 0,9966.



**Σχήμα 18.** Εξίσωση Langmuir για προσρόφηση από διογκωμένο περλίτη στους 110 °C για 3 h

Τέλος, στο **Σχήμα 18** η ευθεία του γραφήματος με εξίσωση  $y = 375,85 \cdot x - 0,073$  και συντελεστή συσχετισμού 0,992 αφορά την εφαρμογή του προτύπου Langmuir για την κατεργασία του χρώματος με διογκωμένο περλίτη στους 110 °C.

## **5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

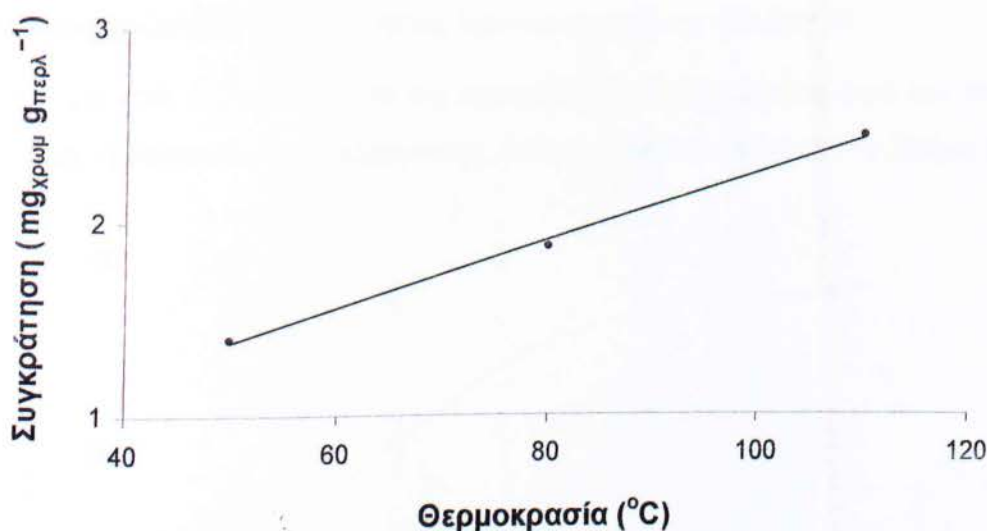
## 5.1 Ακατέργαστος Περλίτης

Από την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων διαπιστώνεται ότι, με την άνοδο της θερμοκρασίας, αυξάνεται η ποσότητα προσροφημένου C.I. Acid Black 1 ανά μονάδα μάζας ακατέργαστου περλίτη. Στον **Πίνακα 11** συνοψίζονται τα αποτελέσματα συγκράτησης του χρώματος στις τρεις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων.

**Πίνακας 11.** Προσροφημένο C.I. Acid Black 1 ανά μονάδα μάζας ακατέργαστου περλίτη

$C_o$ ( $g L^{-1}$ )	Συγκράτηση ( $mg_{\text{χρωμ}} g_{\text{περλ}}^{-1}$ )		
	50 °C	80 °C	110 °C
0,02	0,38	0,61	0,67
0,04	0,72	0,83	0,91
0,06	1,23	1,23	2,03
0,08	1,39	1,62	2,39
0,10	1,39	1,87	2,44

Η συγκράτηση του χρώματος βελτιώνεται σημαντικά με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης C.I. Acid Black 1 στους 110 °C. Μικρότερη αύξηση της συγκράτησης σημειώνεται στην ενδιάμεση θερμοκρασία, ενώ στους 50 °C επέρχεται κορεσμός του προσροφητικού στις υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις χρώματος.



**Σχήμα 19.** Προσροφημένη ποσότητα χρώματος ανά μάζα ακατέργαστου περλίτη ( $C_o = 0,1 g L^{-1}$ )

Στο **Σχήμα 19** παριστάνεται η μεταβολή προσροφημένης μάζας C.I. Acid Black 1 ανά 1 g ακατέργαστου περλίτη, για αρχική συγκέντρωση χρώματος  $0,1 g L^{-1}$ , σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Επιβεβαιώνεται ότι η συγκρατούμενη ποσότητα του

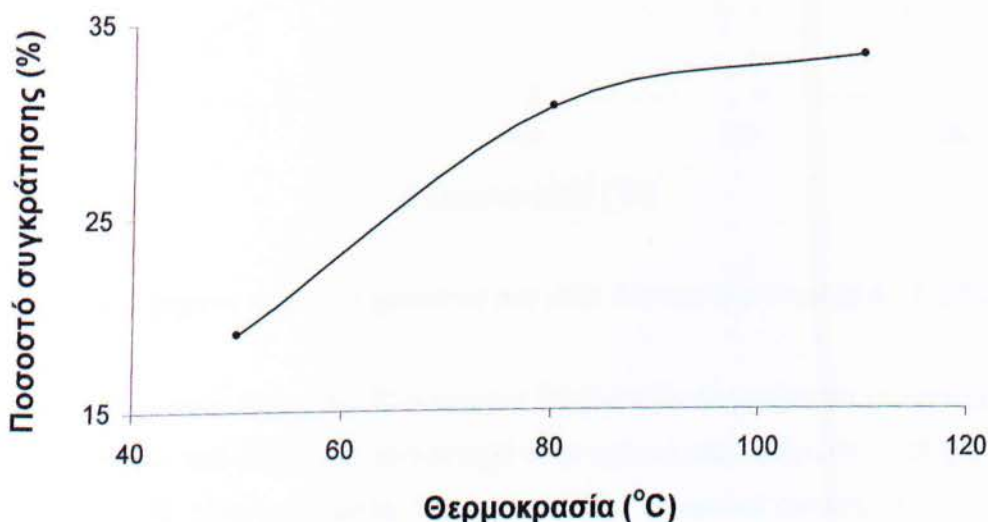
χρώματος ανά μονάδα μάζας ακατέργαστου περλίτη αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Κατά την προσρόφηση του C.I. Acid Black 1 από ακατέργαστο περλίτη στους 50 °C παρατηρείται ότι η μέγιστη συγκράτηση χρώματος αντιστοιχεί σε ποσοστό 20,5% για αρχική συγκέντρωση 0,06 g L<sup>-1</sup> (**Πίνακας 5**). Η επί τοις εκατό συγκράτηση παραμένει πρακτικά σταθερή για αρχικές συγκεντρώσεις μέχρι 0,06 g L<sup>-1</sup>. Με βάση τα δεδομένα του **Πίνακα 11**, η μέγιστη ποσότητα C.I. Acid Black 1 που προσροφήθηκε στους 50 °C από 1 g ακατέργαστου περλίτη ήταν 1,39 mg για αρχικές συγκεντρώσεις χρώματος 0,08 και 0,1 g L<sup>-1</sup>.

Στην κατεργασία των 80 °C διαπιστώνεται ότι η μέγιστη ποσοστιαία προσρόφηση επιτυγχάνεται για αρχική συγκέντρωση χρώματος 0,02 g L<sup>-1</sup> (ποσοστό συγκράτησης 30,7%). Όμως, από τον **Πίνακα 6** αποκαλύπτεται μια σταδιακή ελάττωση της μέγιστης ποσοστιαίας συγκράτησης χρώματος, με ελάχιστη τιμή 18,7% για αρχική συγκέντρωση 0,1 g L<sup>-1</sup>. Η μέγιστη μάζα προσροφημένου χρώματος από 1 g ακατέργαστου περλίτη στους 80 °C (1,87 mg) αντιστοιχεί σε  $C_o = 0,1 \text{ g L}^{-1}$  (**Πίνακας 11**).

Επίσης, αναφορικά με την προσρόφηση σε θερμοκρασία 110 °C, τα αποτελέσματα του **Πίνακα 7** δείχνουν ότι η μέγιστη ποσοστιαία συγκράτηση παρατηρείται για αρχική συγκέντρωση χρώματος 0,06 g L<sup>-1</sup> και είναι 33,8%. Η μέγιστη ποσότητα χρώματος που συγκρατήθηκε από 1 g ακατέργαστου περλίτη υπολογίστηκε σε 2,44 mg, για αρχική συγκέντρωση χρώματος 0,1 g L<sup>-1</sup>, όπως προκύπτει από τον **Πίνακα 11**.

Γενικά, για κάθε  $C_o$ , το ποσοστό της συγκράτησης του χρώματος από τον περλίτη αυξάνεται με τη θερμοκρασία επεξεργασίας, όπως φαίνεται ενδεικτικά στο **Σχήμα 20**.



**Σχήμα 20.** Ποσοστιαία συγκράτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας για  $C_o = 0,02 \text{ g L}^{-1}$

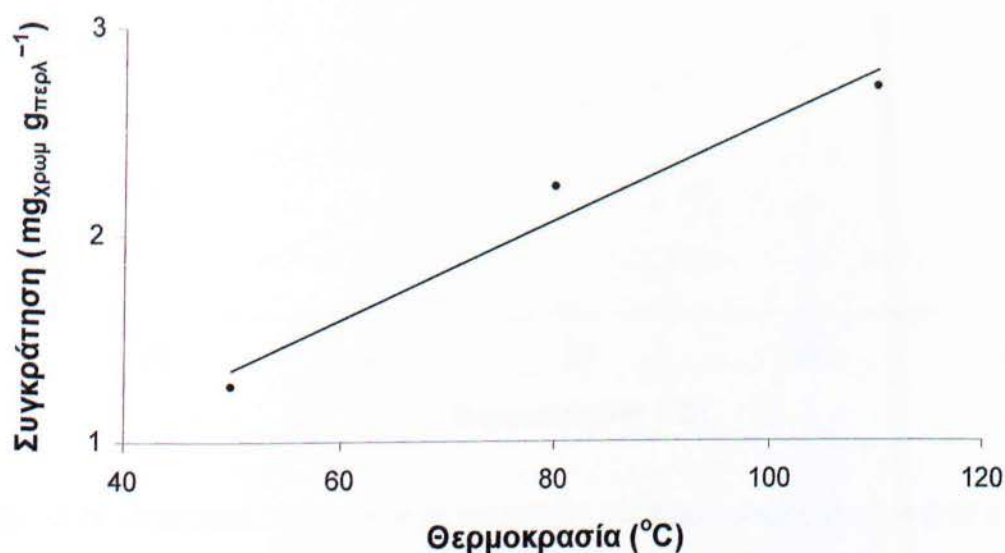
## 5.2 Διογκωμένος Περλίτης

Στα πειράματα προσρόφησης από διογκωμένο περλίτη η συγκράτηση χρώματος βελτιώνεται, γενικά, με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του C.I. Acid Black 1. Στον **Πίνακα 12** περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα συγκράτησης του χρώματος από το διογκωμένο περλίτη στις τρεις θερμοκρασίες.

**Πίνακας 12.** Προσροφημένο C.I. Acid Black 1 ανά μονάδα μάζας διογκωμένου περλίτη

$C_o$ (g L <sup>-1</sup> )	Συγκράτηση (mg <sub>χρωμ</sub> g <sub>περλ</sub> <sup>-1</sup> )		
	50 °C	80 °C	110 °C
0,02	0,34	0,30	0,56
0,04	0,56	1,01	1,26
0,06	0,84	1,30	2,76
0,08	2,09	1,46	2,58
0,10	1,27	2,23	2,71

Ένα σημαντικό συμπέρασμα, το οποίο εξάγεται από τη σύγκριση των τιμών του **Πίνακα 12**, είναι η αυξημένη συγκράτηση μάζας χρώματος από το διογκωμένο περλίτη με την άνοδο της θερμοκρασίας. Στο **Σχήμα 21** αποτυπώνεται ενδεικτικά αυτή η τάση.



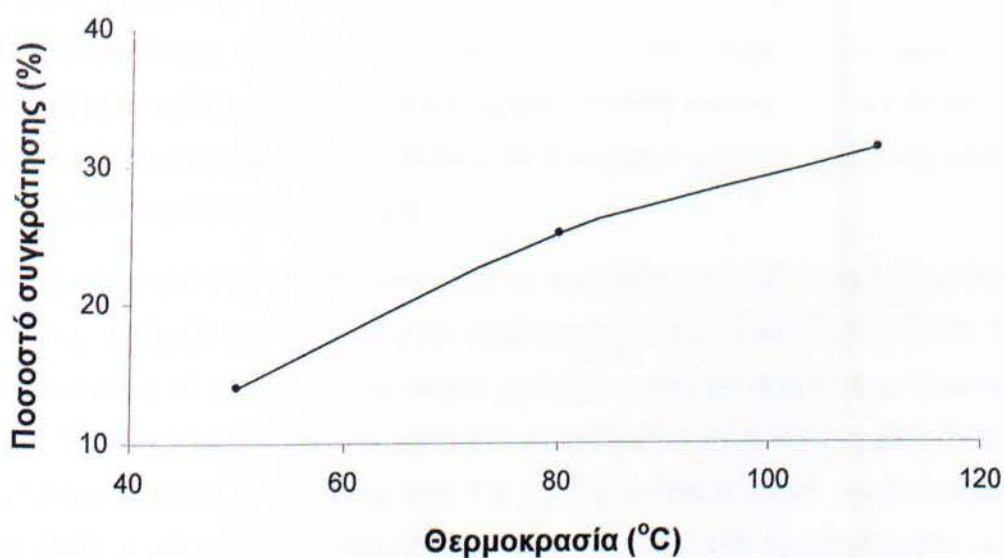
**Σχήμα 21.** Προσροφημένη ποσότητα χρώματος ανά μάζα διογκωμένου περλίτη ( $C_o = 0,1$  g L<sup>-1</sup>)

Κατά την κατεργασία στους 50 °C η μέγιστη ποσοστιαία συγκράτηση του χρώματος, με βάση τα στοιχεία του **Πίνακα 8**, αντιστοιχεί στην αρχική συγκέντρωση 0,08 g L<sup>-1</sup> και ανέρχεται σε 26,1%. Η συγκεκριμένη πειραματική τιμή θεωρείται ανακριβής, λόγω της αφύσικα υψηλής συγκράτησης (2,09 mg ανά μονάδα μάζας περλίτη) που υπολογίζεται στον **Πίνακα 12**. Περισσότερο αναμενόμενη και, επομένως, πιο αποδεκτή τιμή για τη

μέγιστη συγκράτηση αποτελεί το 1,27 mg χρώματος ανά 1 g διογκωμένου περλίτη που επιτυγχάνεται όταν η αρχική συγκέντρωση C.I. Acid Black 1 είναι 0,10 g L<sup>-1</sup>.

Όταν η προσρόφηση εξετάζεται σε θερμοκρασία 80 °C (**Πίνακας 9**), το μεγαλύτερο ποσοστό συγκράτησης του χρώματος (25,3%) υπολογίζεται για  $C_o = 0,04 \text{ g L}^{-1}$ . Η μέγιστη προσροφημένη μάζα στη θερμοκρασία αυτή φαίνεται στον **Πίνακα 12**, δηλαδή 2,23 mg C.I. Acid Black 1 ανά 1 g διογκωμένου περλίτη όταν η αρχική συγκέντρωση χρώματος είναι 0,10 g L<sup>-1</sup>.

Τέλος, στους 110 °C παρατηρείται ότι η μέγιστη ποσοστιαία συγκράτηση χρώματος είναι 46,1% (**Πίνακας 10**), για αρχική συγκέντρωση 0,06 g L<sup>-1</sup>. Η μέγιστη ποσότητα που συγκρατήθηκε από 1 g διογκωμένου περλίτη ήταν 2,76 mg χρώματος όταν  $C_o = 0,06 \text{ g L}^{-1}$ . Όμως, όπως διαπιστώνεται από τα δεδομένα του **Πίνακα 12**, η συγκράτηση παραμένει πρακτικά σταθερή για αρχικές συγκεντρώσεις χρώματος 0,08 και 0,1 g L<sup>-1</sup>. Άρα, στη θερμοκρασία αυτή φαίνεται να επέρχεται κορεσμός του προσροφητικού για τις τρεις υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις C.I. Acid Black 1.



**Σχήμα 22.** Ποσοστιαία συγκράτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας για  $C_o = 0,04 \text{ g L}^{-1}$

Με σύγκριση των αποτελεσμάτων, για ορισμένη  $C_o$  χρώματος και μόνη διαφορά τη μεταβολή της θερμοκρασίας διεξαγωγής των πειραμάτων προσρόφησης, παρατηρείται (όπως και για τον ακατέργαστο περλίτη) ότι τα ποσοστά συγκράτησης του χρώματος αυξάνονται με την ανύψωση της θερμοκρασίας (**Σχήμα 22**). Το γεγονός αυτό [21] είναι ενδεικτικό μιας ενδόθερμης προσροφητικής πορείας και έχει επιβεβαιωθεί κατά την προσρόφηση χρωμάτων από μεσοπορώδη προσροφητικά υποστρώματα [22] και τη δέσμευση μετάλλων [23] ή κατιοντικών χρωμάτων [24] από μοντμοριλλονίτη.

Τα δεδομένα υποδεικνύουν μια διαδικασία που ενεργοποιείται με την αύξηση της θερμοκρασίας υπό την κινητική έννοια. Στη συγκεκριμένη περίπτωση περιλαμβάνονται φαινόμενα, όπως η υπέρβαση ενεργειακών φραγμάτων από τα προσροφημένα μόρια, κατά τη διάχυση μέσω στενώσεων του πορώδους [25] ή κατά τον απεντοπισμό μεταξύ γειτονικών θέσεων προσρόφησης [21].

### 5.3 Γενικά Συμπεράσματα

Συνήθως, λόγω της απελευθέρωσης νερού και της ανάπτυξης πλέγματος [26], ο διογκωμένος περλίτης (ο οποίος λαμβάνεται με ταχεία θέρμανση του ακατέργαστου) εμφανίζει πιο ανοικτή δομή και αυξημένη προσροφητική ισχύ [7]. Μια γενική σύγκριση ανάμεσα στον ακατέργαστο και το διογκωμένο περλίτη οδηγεί στη διαπίστωση ότι δεν υπάρχουν αξιόλογες διαφορές που να επιτρέπουν να εξαχθεί συμπέρασμα για το ποιο από τα δύο προσροφητικά αυτής της εργασίας εμφανίζει μεγαλύτερη προσροφητική δραστηριότητα ως προς το C.I. Acid Black 1, όπως προκύπτει από το γεγονός ότι τα πειραματικά αποτελέσματα είναι παραπλήσια. Συνολικά, ο ακατέργαστος περλίτης συγκρατεί μεγαλύτερη ποσότητα χρώματος ανά μονάδα μάζας προσροφητικού στις χαμηλές θερμοκρασίες και τις μικρότερες αρχικές συγκεντρώσεις C.I. Acid Black 1, ενώ ο διογκωμένος συμπεριφέρεται καλύτερα όταν η αρχική ποσότητα χρώματος αυξάνεται και η θερμοκρασία γίνεται μεγαλύτερη.

Τα δεδομένα που έχουν προκύψει από τα πειράματα αποδεικνύουν ότι, και στους δύο περλίτες, υπάρχει μια αύξηση στην προσροφητική δραστηριότητα κατά την άνοδο της θερμοκρασίας. Η μέγιστη συγκράτηση χρώματος που επιτυγχάνουν παρατηρείται στους 110 °C για αρχικές συγκεντρώσεις C.I. Acid Black 1 μεγαλύτερες από 0,06 g L<sup>-1</sup> και κυμαίνεται περίπου στα 2,5 mg ανά 1 g προσροφητικού. Κατά την ανύψωση της θερμοκρασίας, η αύξηση της συγκράτησης του χρώματος από το διογκωμένο περλίτη (**Σχήμα 21**) είναι λιγότερο γραμμική σε σύγκριση με τον ακατέργαστο (**Σχήμα 19**).

Οι πειραματικές ισόθερμες, τόσο για τον ακατέργαστο (**Σχήματα 7–9**), όσο και για το διογκωμένο περλίτη (**Σχήματα 13–15**) συμφωνούν με τη μορφή της καμπύλης που προβλέπεται από το πρότυπο Langmuir. Οι πειραματικές ευθείες που απεικονίζονται στις γραφικές παραστάσεις της εξίσωσης Langmuir για την προσρόφηση του χρώματος από τον ακατέργαστο (**Σχήματα 10–12**) και το διογκωμένο (**Σχήματα 16–18**) περλίτη έχουν πολύ καλούς συντελεστές συσχέτισης σε όλες τις θερμοκρασίες εκτέλεσης των πειραμάτων προσρόφησης. Η άριστη προσαρμογή των ευθειών επιβεβαιώνει την εφαρμογή του συγκεκριμένου προσροφητικού προτύπου και αποδεικνύει την ύπαρξη



μονομοριακής στοιβάδας του προσροφημένου χρώματος και ισχυρών δυνάμεων έλξης μεταξύ περλίτη και C.I. Acid Black 1.

Επειδή έχει διαπιστωθεί ότι ο ενεργοποιημένος περλίτης διαθέτει εξαιρετικές προσροφητικές ιδιότητες απέναντι σε μεγάλη ποικιλία υλικών όπως, μεταξύ άλλων, τα μέταλλα μόλυβδος [9] και κάδμιο [27], είναι πιθανό ότι θα είναι επίσης κατάλληλος να προσροφά χρώματα σε αυξημένες ποσότητες. Μελλοντική έρευνα στο πεδίο αυτό ίσως οδηγήσει σε ενδιαφέροντα αποτελέσματα.

## **6. ΣΥΝΟΨΗ**

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε πειραματικά η προσροφητική συμπεριφορά των περλιτών (ακατέργαστου και διογκωμένου) σε υδατικά διαλύματα του όξινου χρώματος C.I. Acid Black 1. Τα πειράματα εκτελέστηκαν στις θερμοκρασίες 50, 80 και 110 °C για χρόνο κατεργασίας 180 min και με συγκεντρώσεις χρώματος από 0,02 έως 0,10 g L<sup>-1</sup>. Από τα υπολείμματα των διαλυμάτων, τα οποία εξετάστηκαν φασματοφωτομετρικά στο μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης του C.I. Acid Black 1, προσδιορίστηκε μετά το πέρας της προσροφητικής πορείας η επί τοις εκατό συγκράτηση, δηλαδή το ποσοστό της συγκέντρωσης του χρώματος που προσροφήθηκε από τους περλίτες.

Η ανύψωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αυξημένη συγκράτηση χρώματος, τόσο από τον ακατέργαστο, όσο και από το διογκωμένο περλίτη, στοιχείο που υποδηλώνει ενδόθερμη προσροφητική πορεία. Στη θερμοκρασία των 50 °C επέρχεται κορεσμός του ακατέργαστου περλίτη σε υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις χρώματος, ενώ στους 110 °C η συγκράτηση βελτιώνεται σημαντικά με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης χρώματος και γίνεται μέγιστη (2,44 mg C.I. Acid Black 1 ανά 1 g ακατέργαστου περλίτη) όταν  $C_o = 0,10 \text{ g L}^{-1}$ . Στην ίδια θερμοκρασία, διαπιστώνεται κορεσμός του διογκωμένου περλίτη για τις υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις C.I. Acid Black 1 και η μέγιστη συγκράτηση από 1 g διογκωμένου περλίτη είναι 2,76 mg χρώματος για  $C_o = 0,06 \text{ g L}^{-1}$ .

Γενικά, ως προς τη συγκράτηση χρώματος ανά μονάδα μάζας προσροφητικού, ο ακατέργαστος περλίτης υπερισχύει του διογκωμένου σε χαμηλές θερμοκρασίες και για μικρές αρχικές συγκεντρώσεις C.I. Acid Black 1, ενώ ο διογκωμένος υπερτερεί όταν η θερμοκρασία ανυψώνεται και η αρχική συγκέντρωση του χρώματος αυξάνεται.

Κατά τον έλεγχο εφαρμογής του προτύπου προσρόφησης Langmuir αποδείχθηκε η γραμμικότητα των γραφικών παραστάσεων της εξίσωσης της ισόθερμης για όλες τις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων και επιβεβαιώθηκε η μονοστρωματική προσρόφηση του ανιοντικού χρώματος μέσω ισχυρών ελκτικών αλληλεπιδράσεων του με τον περλίτη.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. Reife, και H. S. Freeman, "Environmental Chemistry of Dyes and Pigments", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1996.
2. H. Zollinger, "Color Chemistry", 2<sup>nd</sup> Edition, 1991.
3. Ν. Γ. Νικολάου, και Σ. Δ. Πορφύρης, "Ο Ελληνικός Ορυκτός Πλούτος", Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, Αθήνα, 1979.
4. Ν. Σ. Γιωργάς, Πτυχιακή Εργασία, Τ.Ε.Ι. Πειραιά, 2002.
5. [www.incon-corp.com/hbk/0031401.html](http://www.incon-corp.com/hbk/0031401.html)
6. A. C. Meisinger, στο "Mineral Facts and Problems", U.S. Bureau of Mines, Ed., United States Department of the Interior, Washington D.C., 1980, σ. 651.
7. M. Roulia, K. Chassapis, C. Fotinopoulos, T. Savvidis, και D. Katakis, *Spill Sci. Technol.*, **8**, 425 (2003).
8. M. Roulia, και A. A. Vassiliadis, *J. Colloid Interf. Sci.*, **291**, 37 (2005).
9. V. M. Boddu, K. J. Hay, T. K. Ghosh, και D. S. Viswanath, *23<sup>rd</sup> Army Science Conference*, Orlando, 2002.
10. M. Doğan, και M. Alkan, *J. Colloid Interf. Sci.*, **267**, 32 (2003).
11. M. Doğan, M. Alkan, A. Türkyilmaz, και Y. Özdemir, *J. Hazard. Mater., B*, **109**, 141 (2004).
12. Φ. Ζ. Νομπέλης, "Χημεία για Τεχνολόγους", Μακεδονικές Εκδόσεις, Αθήνα, 1999.
13. "Colour Index", I, The Society of Dyers and Colourists, 3<sup>rd</sup> Edition, 1971.
14. "Colour Index", IV, The Society of Dyers and Colourists, 3<sup>rd</sup> Edition, 1971.
15. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
16. S. Brunauer, P. H. Emmett, και E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
17. S. M. Henderson, *Agr. Eng.*, **33**, 29 (1952).
18. G. Halsey, *J. Chem. Phys.*, **16**, 931 (1948).
19. H. Freundlich, *Z. physik. Chem.*, **57**, 385 (1906).
20. W. D. Harkins, και G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1366 (1944).
21. M. Roulia, και A. A. Vassiliadis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116**, 732 (2008).
22. Z. Wu, H. Joo, και K. Lee, *Chem. Eng. J.*, **112**, 227 (2005).
23. K. G. Bhattacharyya, και S. S. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 3734 (2007).
24. Y.-L. Ma, Z.-R. Xu, T. Guo, και P. You, *J. Colloid Interf. Sci.*, **280**, 283 (2004).

25. S. J. Gregg, και K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press, London, 1982.
26. M. Roulia, K. Chassapis, J. A. Kapoutsis, E. I. Kamitsos, και T. Savvidis, *J. Mater. Sci.*, **41**, 5870 (2006).
27. T. Mathialagan, και T. Viraraghavan, *J. Hazard. Mater., B*, **94**, 291 (2002).