

Περιβαλλοντική Ορυκτολογία: Η περίπτωση των αργιλικών ορυκτών

Γιαννή Ελένη

Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό Τμήματος Περιβάλλοντος
Ιόνιου Πανεπιστημίου

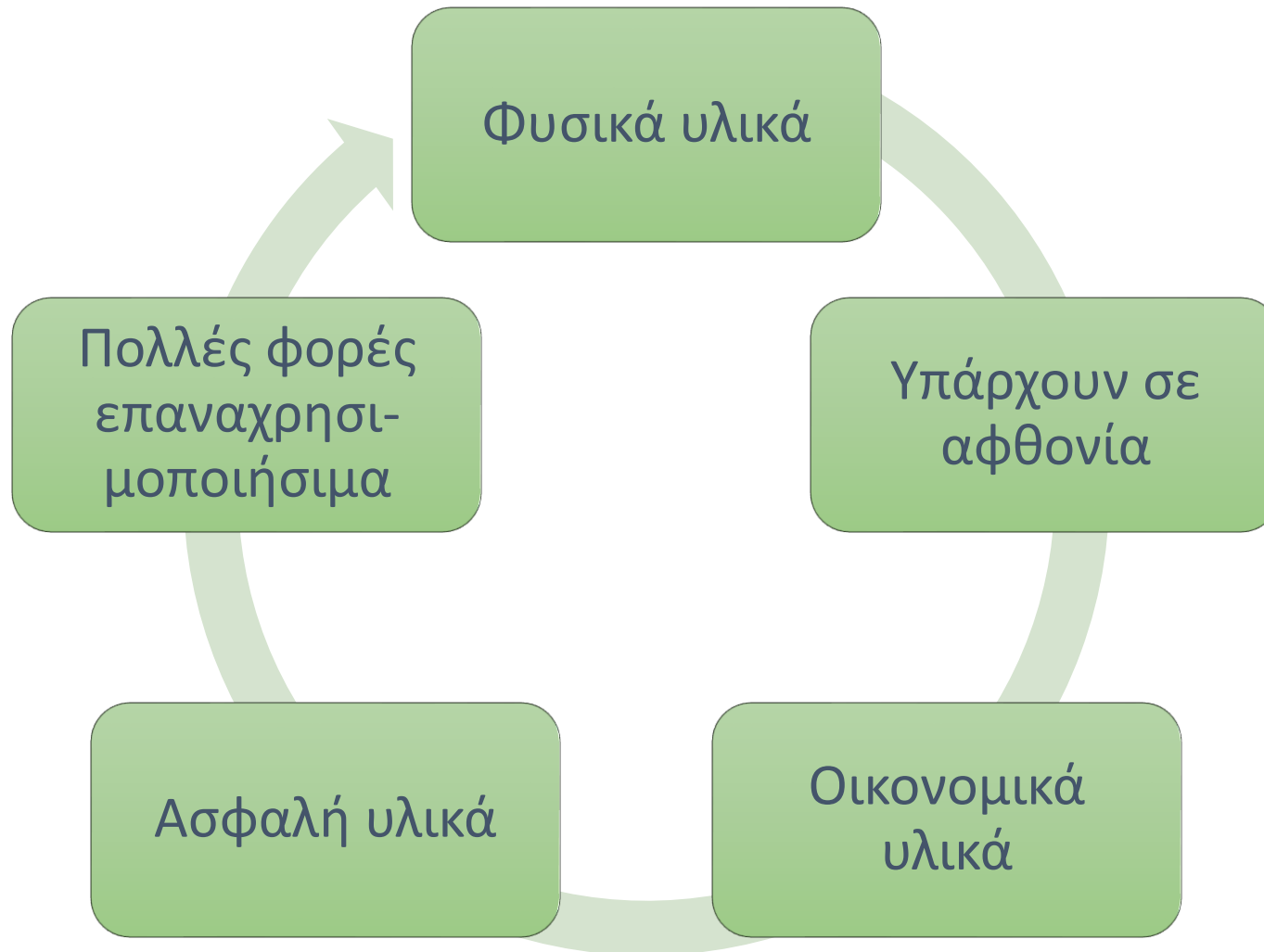
Διάλεξη στα πλαίσια του μαθήματος της «Περιβαλλοντικής Γεωχημείας»
του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων της Πολυτεχνικής Σχολής,
του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας (ΠΔΜ)

Περιεχόμενα

- 1 Εισαγωγή
- 2 Άργιλοι και Αργιλικά Ορυκτά
- 3 Ομάδες αργιλικών ορυκτών
- 4 Περιβαλλοντικές Χρήσεις Αργιλικών Ορυκτών
- 5 Παράμετροι που επηρεάζουν την επιλογή υλικού
- 6 Συμπεράσματα

Εισαγωγή

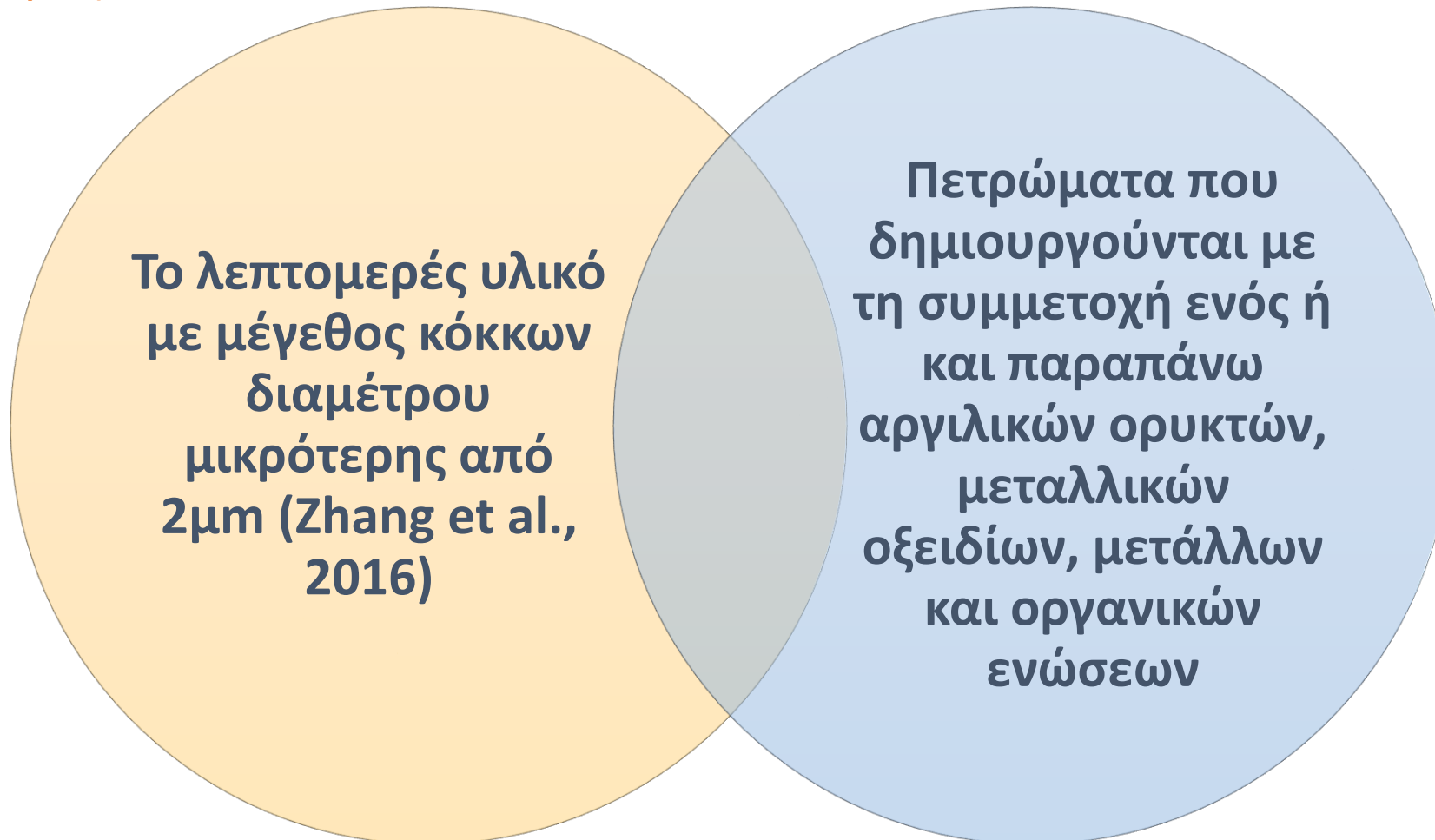
Γιατί μελετάμε τα αργιλικά ορυκτά για περιβαλλοντικές εφαρμογές;



Άργιλοι και Αργιλικά Ορυκτά

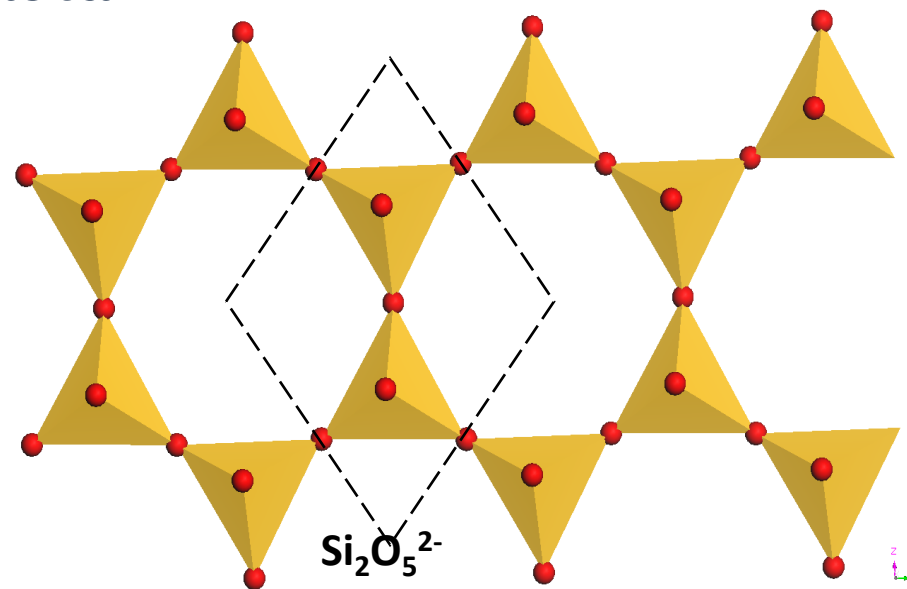
Άργιλος

Προβληματικός Όρος!



Αργιλικά Ορυκτά

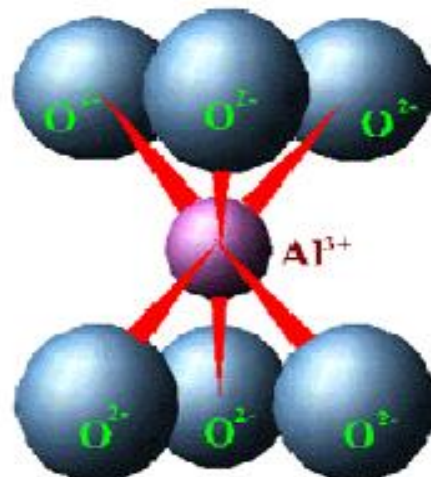
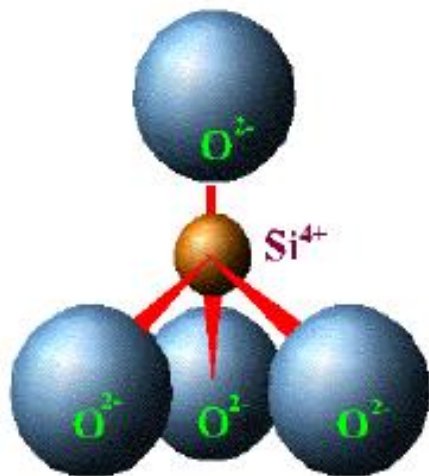
- ✓ κοκκομετρικό μέγεθος συνήθως $<2\mu\text{m}$
- ✓ φυλλοπυριτική δομή που παρουσιάζουν πολλά από αυτά
- ✓ υψηλή ειδική επιφάνεια
- ✓ αλληλοεπίδραση με το νερό
- ✓ μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα
- ✓ μεγάλη πλαστικότητα
- ✓ αλληλεπίδραση με οργανικές ενώσεις
- ✓ συνήθως μικρή σκληρότητα
- ✓ τα τετραεδρικά και οκταεδρικά στρώματα που συμμετέχουν στη δομή τους
- ✓ οι ομοιοπολικοί δεσμοί



Φύλλο φυλλοπυριτικής δομής.
Πυρίτιο: κίτρινο, Οξυγόνο: Κόκκινο

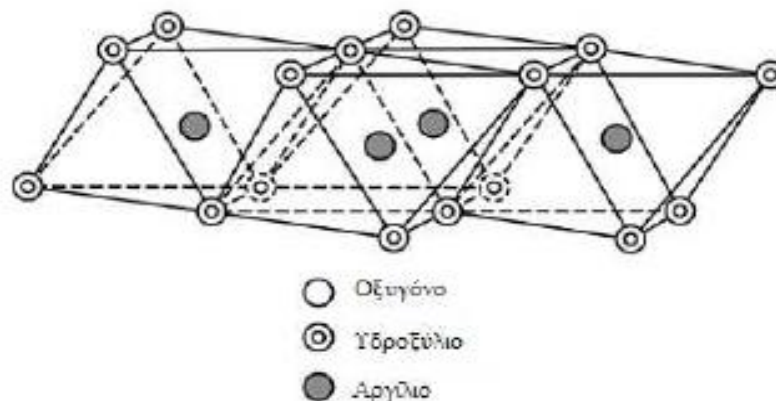
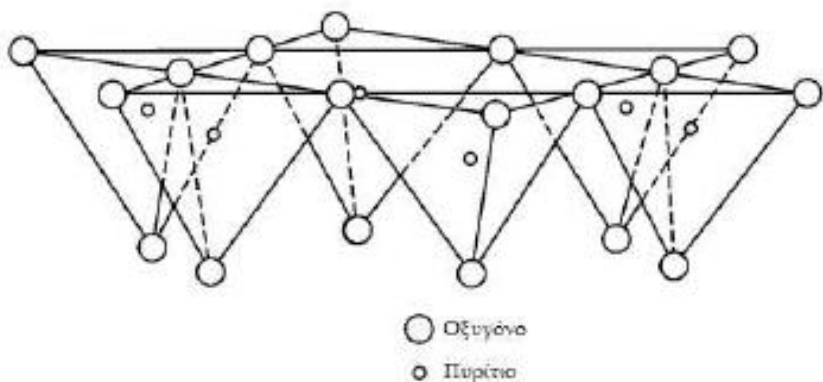
Ομάδες αργιλικών Ορυκτών

Δομή Αργιλικών Ορυκτών



- ✓ Τα στρώματα *T* και *O* ενώνονται μεταξύ τους ώστε να σχηματίζουν φύλλα
- ✓ Τα φύλλα στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο

Ανάλογα με την κατανομή των στρωμάτων, τα αργιλικά ορυκτά διαχωρίζονται σε διαφορετικές ομάδες

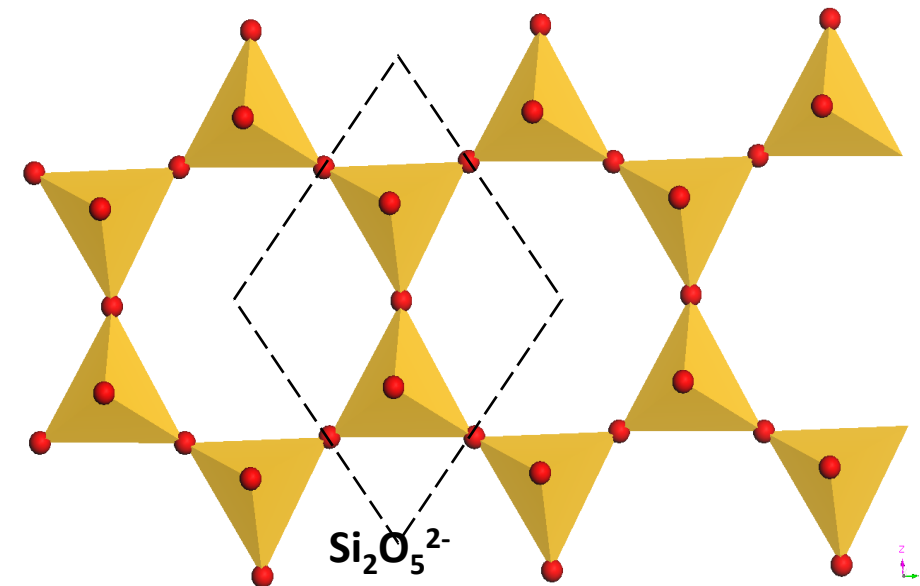


Σχηματική απεικόνιση της δομής του τετραέδρου του πυριτίου (Murray, 2006).

Σχηματική απεικόνιση της δομής του οκταέδρου του αργιλίου (Murray, 2006).

Δομή Τετραεδρικού Στρώματος

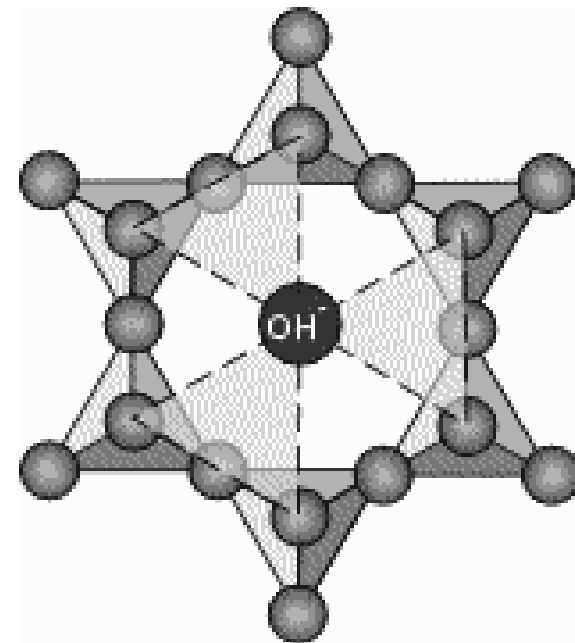
- Ιόντα Si^{4+} ή (Al^{3+}) σε τετραεδρική συνδιάταξη
- Γενικός τύπος T_2O_5 ($\text{T}=\text{Si}$ ή Al)
- Τα τετράεδρα σχηματίζουν 6-μελείς δακτυλίους
- Βασικά Οξυγόνα : Τα 3 O^{2-} που είναι κοινά στα γειτονικά τετράεδρα
- Κορυφαία Οξυγόνα : Τα O^{2-} που είναι ελεύθερα, στις κορυφές



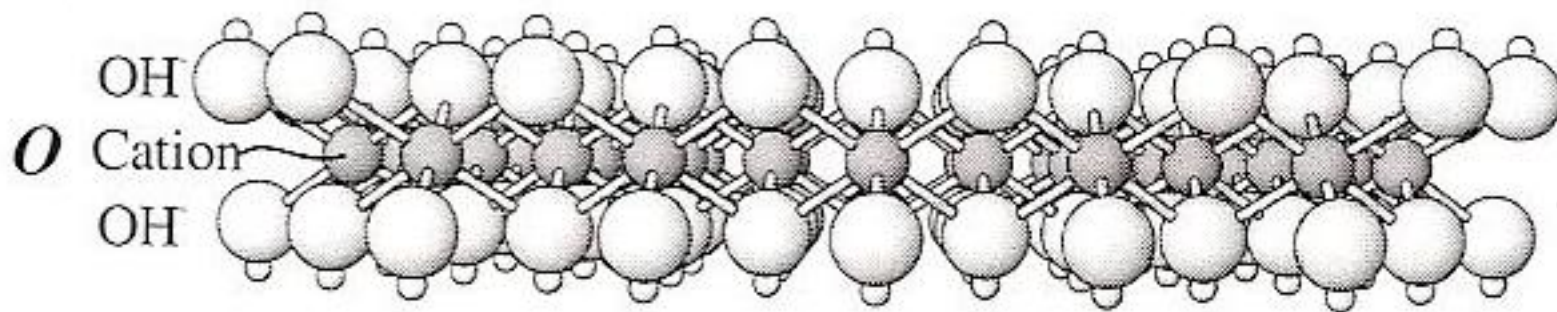
Τετραεδρικό στρώμα.
Πυρίτιο: κίτρινο, Οξυγόνο: Κόκκινο

Δομή Οκταεδρικού Στρώματος

- Στο κέντρο των εξαμελών δακτυλίων τοποθετούνται ιόντα OH^- , τα οποία ενώνονται με τα κορυφαία O^{2-}
- Οκταεδρική συνδιάταξη
- Έτσι, οι οκταεδρικές θέσεις συνίστανται από δύο επίπεδα ανιόντων OH^-
- Οι ενδιάμεσες θέσεις καταλαμβάνονται από δισθενή (συνήθως Mg^{2+} , Fe^{2+}) ή τρισθενή (συνήθως Al^{3+} , Fe^{3+}) κατιόντα



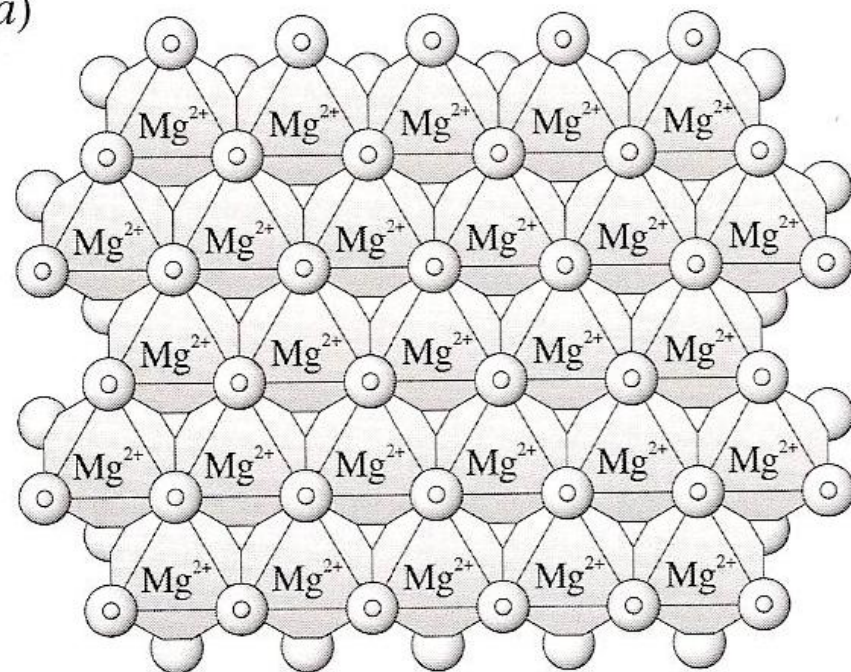
Οκτάεδρα ενωμένα με κορυφαία O^{2-} τετραεδρικού στρώματος.



Οκταεδρικό στρώμα.

Δομή Οκταεδρικού Στρώματος

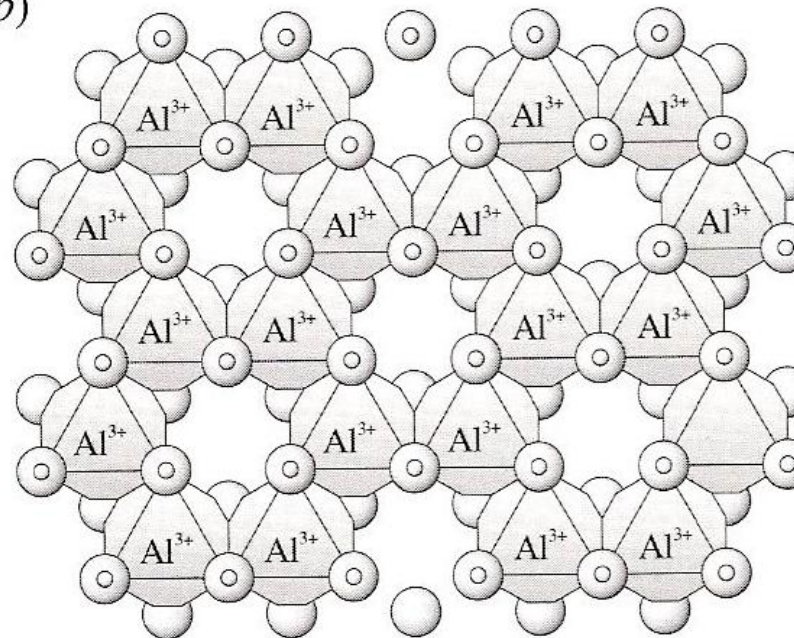
(a)



Τριοκταεδρικό Στρώμα

Όταν τα κατιόντα είναι δισθενή όλες οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από αυτά

(b)

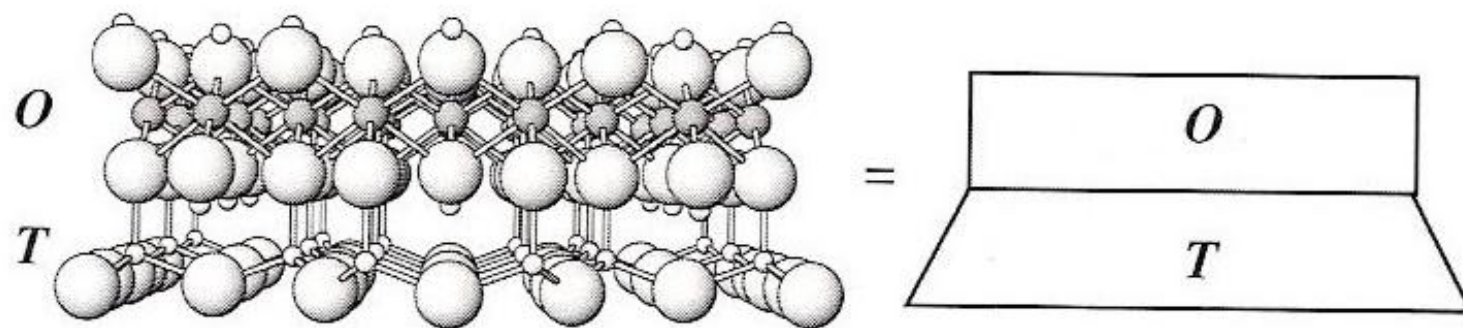


Διοκταεδρικό Στρώμα

Αν τα κατιόντα είναι τρισθενή, το $\frac{1}{3}$ των θέσεων παραμένει κενό (κατάληψη των $\frac{2}{3}$ των θέσεων)

Ομάδες Αργιλικών Ορυκτών

T-O ή 1/1 αργιλικά ορυκτά



- Τα 1/1 φύλλα είναι ηλεκτρικά ουδέτερα
- Οι δεσμοί μεταξύ φύλλων είναι ασθενείς, ηλεκτροστατικής φύσεως
- Τα 1/1 ορυκτά είναι **μαλακά**
- **Δεν διογκώνονται**

- ✓ Συνδυασμός ενός T και ενός O στρώματος
- ✓ Δομούνται από 3 επίπεδα ανιόντων
- ✓ Στη μία άκρη βρίσκεται το βασικό επίπεδο O^{2-} των τετραέδρων
- ✓ Στην άλλη άκρη βρίσκεται το επίπεδο των OH^- των Οκταέδρων
- ✓ Το ενδιάμεσο επίπεδο αποτελείται από OH^- (από το Οκτάεδρο) και από O^{2-} (από το Τετράεδρο)

Ομάδες Αργιλικών Ορυκτών

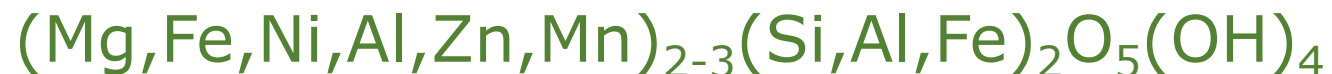
T-O ή 1/1 αργιλικά ορυκτά

Ομάδα Καολινίτη
(Διοκταεδρικά)



- Καολινίτης
- Αλλοϋσίτης
- Νακρίτης
- Δικίτης

Ομάδα Σερπεντίνη
(Τριοκταεδρικά)



- Αντιγορίτης
- Χρυσοτίλης
- Λιζαρδίτης

Alumina Sheet

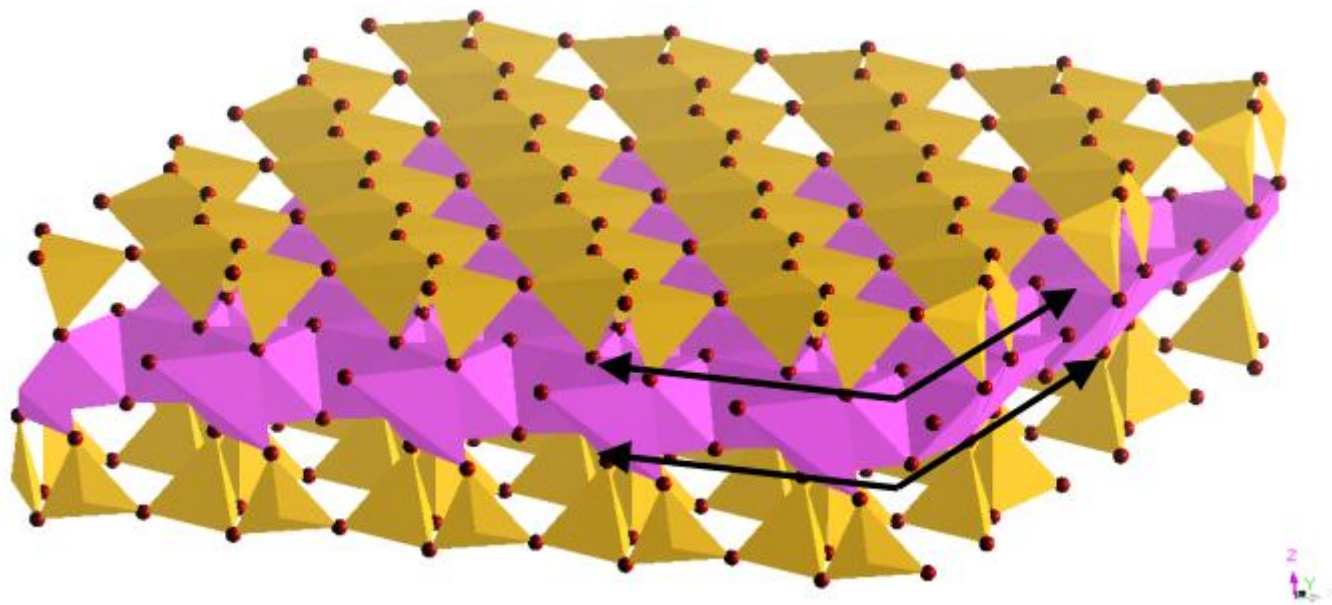
Silica Sheet

Ομάδα του Καολινίτη και

Ομάδα του Σερπεντίνη

Ομάδες Αργιλικών Ορυκτών

T-O-T ή 2/1 αργιλικά ορυκτά

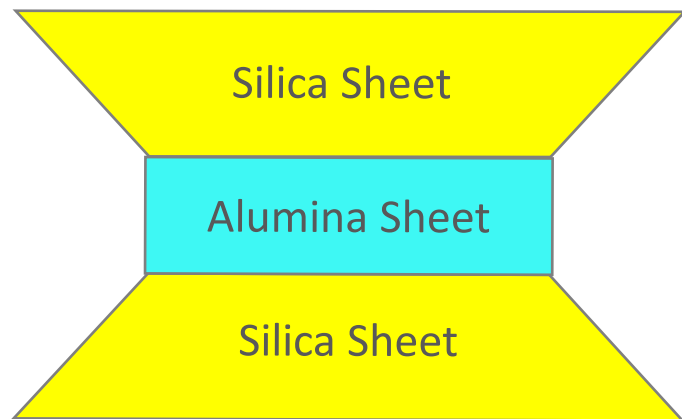


- ✓ Συνδυασμός δύο T και ενός O στρώματος
- ✓ Υπάρχουν 4 επίπεδα ανιόντων
- ✓ Στα δύο ενδιάμεσα βρίσκονται τα OH^- των Οκταέδρων και τα O^{2-} των Τετραέδρων

- Τα 2/1 στρώματα είναι ηλεκτρικά ουδέτερα
- Στην περίπτωση αντικατάστασης Si^{4+} από Al^{3+} στα Τετραεδρικά φύλλα το φορτίο γίνεται αρνητικό
- Όλες οι T θέσεις καταλαμβάνονται από Si^{4+}
- Δεσμοί Van der Waals και H, μεταξύ διαδοχικών στρωμάτων
- **Ορυκτά πολύ μαλακά με τέλειο σχισμό**
- **Δεν διογκώνονται**

Ομάδες Αργιλικών Ορυκτών

T-O-T ή 2/1 αργιλικά ορυκτά



Ομάδα Ιλλίτη

Ομάδα Ινωδών Αργίλων

Ομάδα Ιλλίτη

(Διοκταεδρικά)
Μπορεί να προέλθει
από την Ομάδα
Πυροφυλλίτη



- Πυροφυλλίτης
- Σιδηρούχος
Πυροφυλλίτης

(Τριοκταεδρικά)
Μπορεί να Προέλθει
από την Ομάδα
Τάλκη



- Τάλκης
- Willemseite

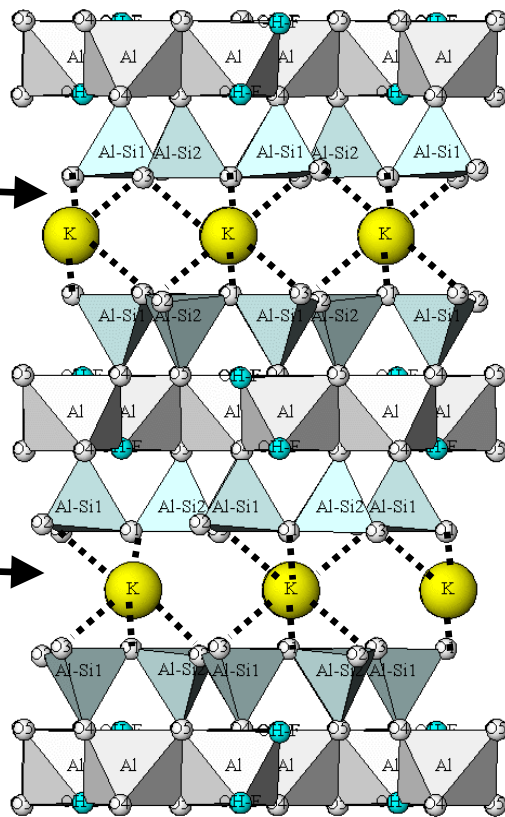
Ομάδα Ινωδών Αργίλων

- Παλυγορσκίτης (Ατταπουλγίτης)
 - Σεπιόλιθος

Ομάδες Αργιλικών Ορυκτών

T-O-T+ c ή 2/1 + c αργιλικά ορυκτά

Δεσμοί
ιοντικοί
και
Van Der
Waals

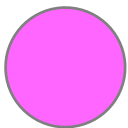
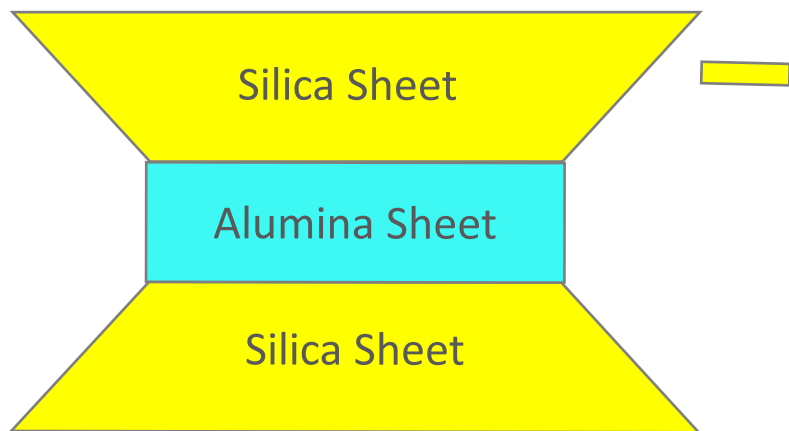


- ✓ Σε ορισμένες T θέσεις, το Al^{3+} αντικαθιστά το Si^{4+}
- ✓ T-O-T στρώματα αρνητικά φορτισμένα με εμφάνιση φορτίου (-1)
- ✓ Επομένως απαιτούνται μεγάλα μονοσθενή κατιόντα για εξισορρόπηση φορτίου (π.χ. K^+ ή Na^+)
- ✓ Αν η αντικατάσταση είναι 1/1 τότε το τετράεδρο αποκτά τον τύπο $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}^{2-}$
- ✓ Άρα απαιτείται δισθενές κατιόν για εξισορρόπηση φορτίου (π.χ. Ca^{2+})

- Τα ορυκτά αυτής της ομάδας (σμεκτίτες και βερμικουλίτες) αναφέρονται συχνά ως «διογκωμένα» ή «διογκούμενα» αργιλικά ορυκτά.
- Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ή διαλυτοποίησης πολικών μορίων είναι μεγάλη.

Ομάδες Αργιλικών Ορυκτών

T-O-T + c ή 2/1 + c αργιλικά ορυκτά



Ομάδα του Βερμικουλίτη

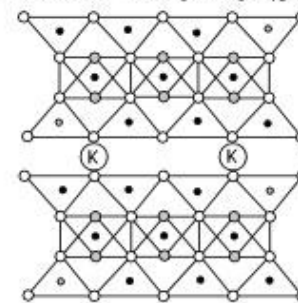
Ομάδα Σμεκτίτη

Ομάδα Βερμικουλίτη

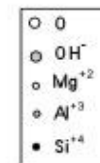
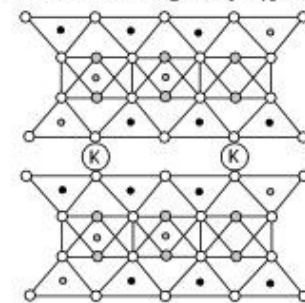
- Batavite
- Cu-vermiculite
- Eastonite
- Lucasite

Ίδια δομή παρουσιάζουν οι μαρμαρυγίες

Trioctahedral
Phlogopite $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$



Diocahedral
Muscovite $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$



Ομάδα Σμεκτίτη

(Διοκταεδρικά)

Ομάδα Μοντμοριλλονίτη

- Μοντμοριλλονίτης
- Μπεϊντελλίτης
- Νοτρονίτης

(Τριοκταεδρικά)

Ομάδα Σαπωνίτη

- Σαπωνίτης
- Στηβενσίτης
- Εκτορίτης

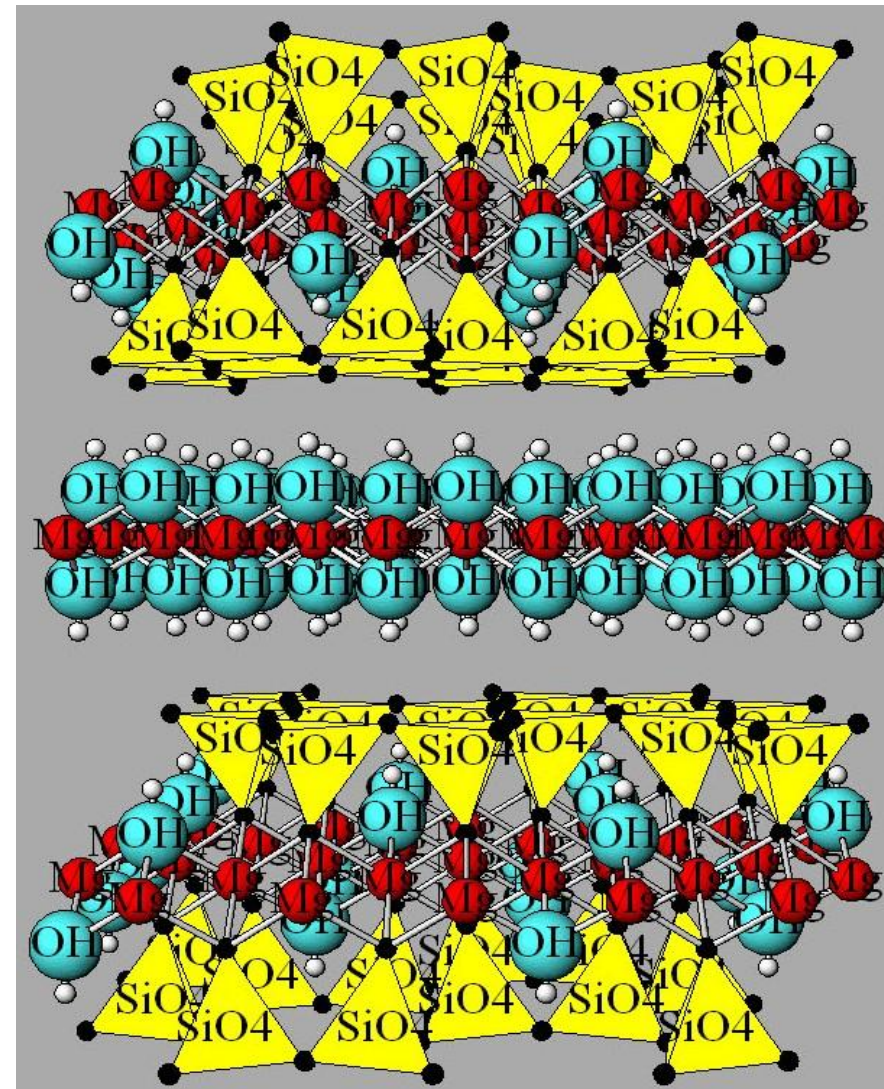
Από εκεί μπορεί να έχουμε ιλλίτη με T-O-T + C

Ομάδες Αργιλικών Ορυκτών

T-O-T + O ή 2/1 + O αργιλικά ορυκτά

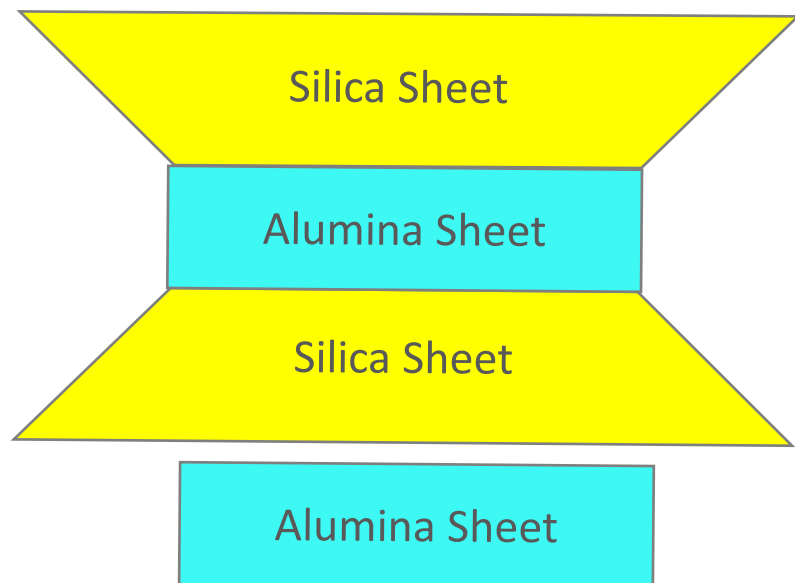
- ✓ Προσθήκη Οκταεδρικού στρώματος μεταξύ των διαδοχικών T-O-T στρωμάτων
- ✓ Τα T-O-T στρώματα έχουν αρνητικό φορτίο λόγω αντικατάστασης Si^{4+} από Al^{3+} (αναλογία $\text{Al}/\text{Si} : 1/3$)
- ✓ Αντίθετα τα διασταυρωμένα Οκταεδρικά στρώματα έχουν θετικό φορτίο λόγω αντικατάστασης των οκταεδρικών, δισθενών κατιόντων από Al^{3+} και σπανιότερα από Fe^{3+}
- ✓ Τα αντίθετα φορτισμένα στρώματα δημιουργούν ισχυρούς δεσμούς ηλεκτροστατικής φύσεως

- Ορυκτά σχετικά σκληρότερα
- Ο χλωρίτης έχει 2-3 φορές μεγαλύτερη σκληρότητα από τους μαρμαρυγίες



Ομάδες Αργιλικών Ορυκτών

T-O-T + O ή 2/1 + O αργιλικά ορυκτά

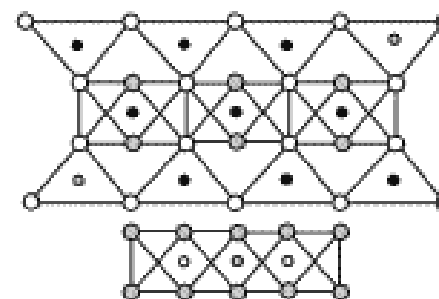


Ομάδα Χλωρίτη

Ομάδα Χλωρίτη

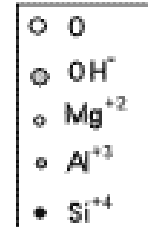
- Χλωρίτες
- Σιδηρούχοι χλωρίτες
- Κλινόχλωρο
- Ντονμπασσίτης

Chlorite $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$



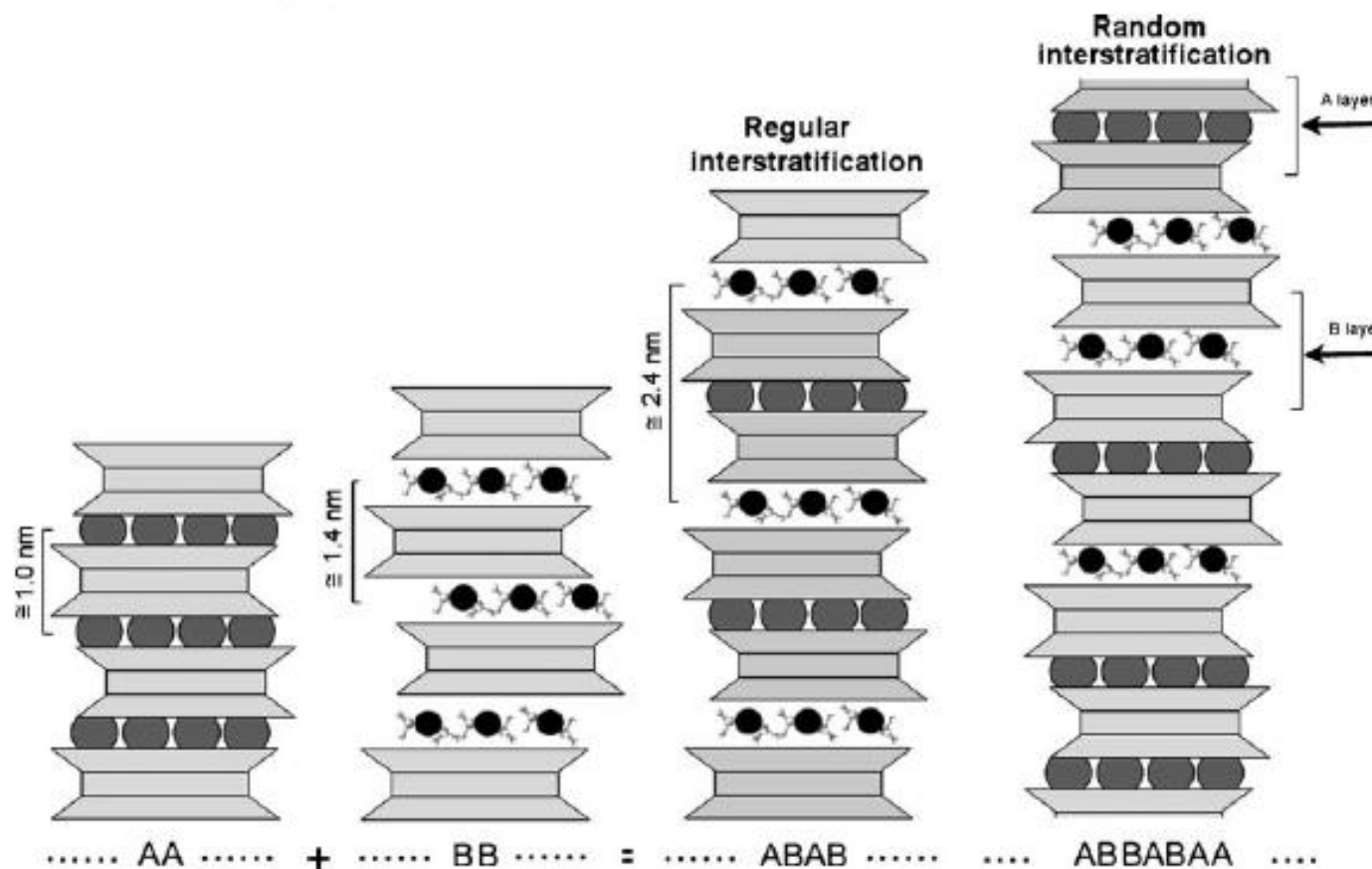
$[\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{-1}$

$[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^{+1}$



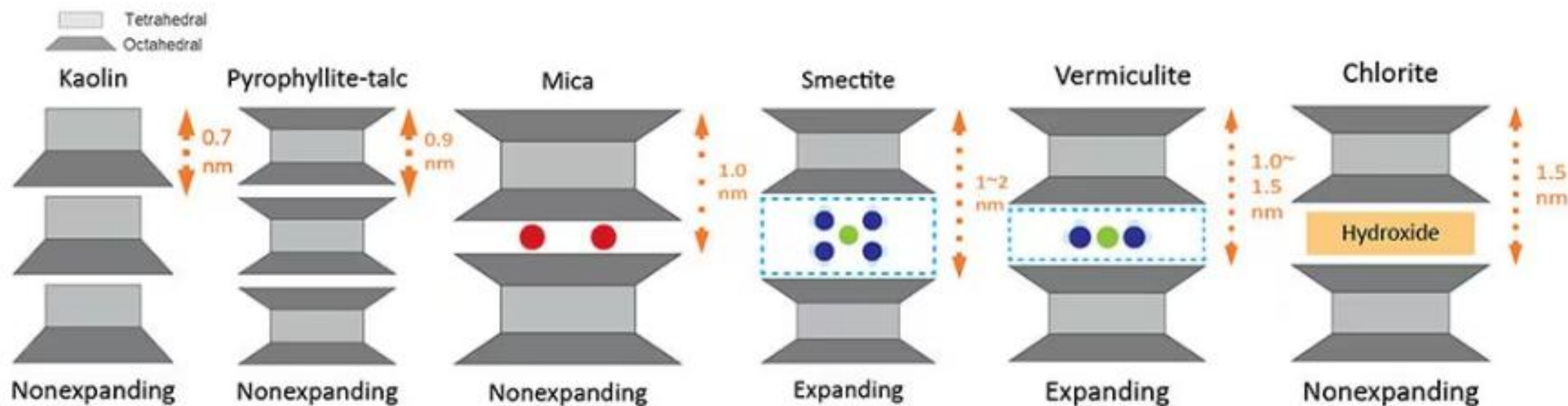
Ομάδες Αργιλικών Ορυκτών

Ομάδα αναμεμιγμένων φύλλων – Mixed layers



Κανονικά και τυχαία διαστρωματοποιημένα φυλλοπηριτικά αργιλικά ορυκτά (Brigatti, Galan & Theng, 2006).

Διογκούμενα ή μη αργιλικά ορυκτά ανάλογα με την ομάδα



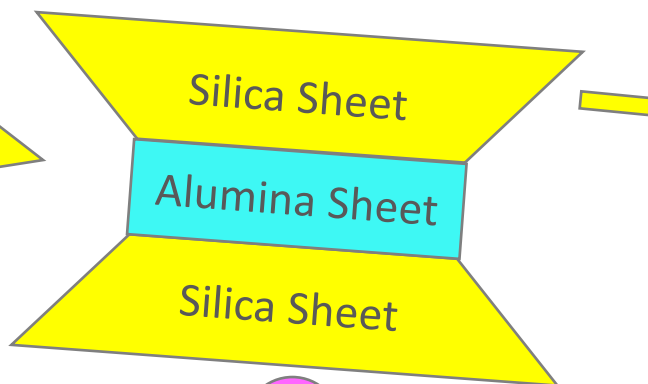
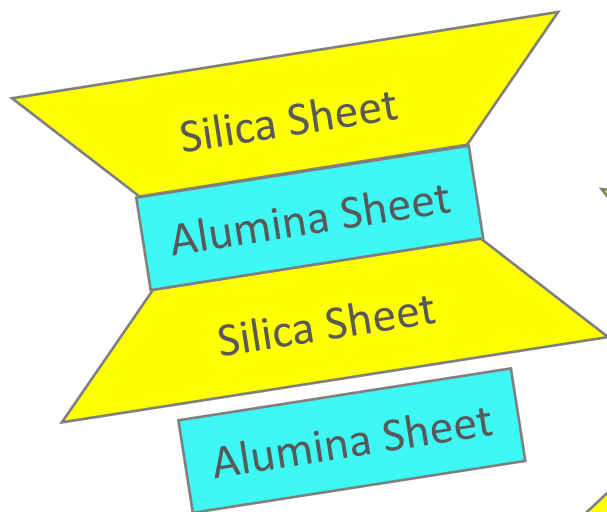
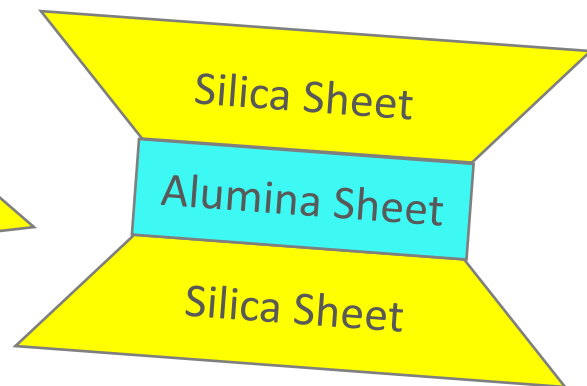
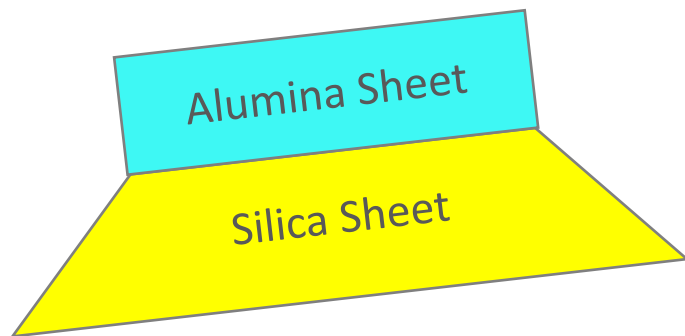
Σχηματική αναπαράσταση της δομής και των ιδιοτήτων διόγκωσης των ομάδων αργιλικών ορυκτών (Hansol et al., 2022).

Περιβαλλοντικές Χρήσεις Αργιλικών Ορυκτών

Μερικές από τις Κύριες Χρήσεις Αργιλικών Ορυκτών



Επιλογή Αργιλικών Ορυκτών ανάλογα με τη Χρήση

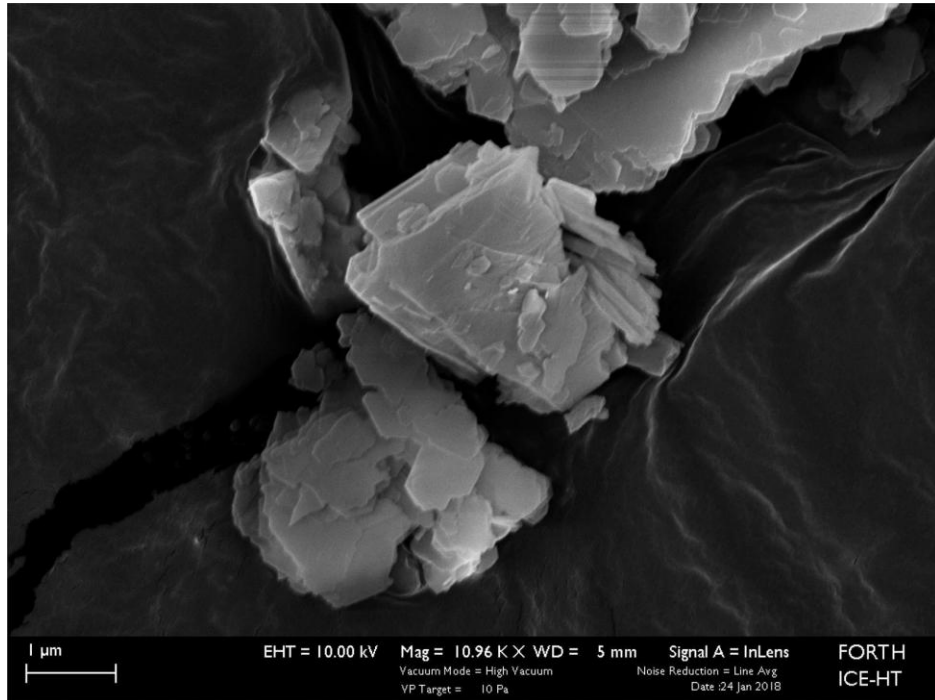


Group of mixed
layers

Εξαρτάται από τη
δομή και τις λοιπές
ιδιότητες που
εμφανίζουν

Κατάλυση

Στην κατάλυση τα αργιλικά ορυκτά χρησιμοποιούνται άλλοτε ως καταλύτες και άλλοτε ως επιμέρους υλικά καταλυτών



Εικόνα καολινίτη σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διελεύσεως (SEM)

Χρησιμοποιείται στη βιομηχανία παραγωγής καταλυτών για διάφορες χημικές αντιδράσεις λόγω ανθεκτικότητας στην υψηλή θερμοκρασία καθώς και χημικής σταθερότητας

Διάφορα αργιλικά ορυκτά χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στην οργανική χημεία και ιδιαίτερα στη χημεία πετρελαίου και στα στάδια της:

- ✓ Διύλισης
- ✓ Επεξεργασίας
- ✓ Καθαρισμού ορυκτελαίων



Είναι πολύ αποτελεσματικοί για μεγάλο εύρος οργανικών αντιδράσεων, ενώ συχνά παρουσιάζουν υψηλή επιλεκτικότητα ως προς κάποιες ουσίες, τη μορφή ή το σχήμα τους

Κατάλυση

Ως υποστυλωτές γνωστών καταλυτών για φωτοκατάλυση

TiO_2

CdS

Ag

Cu_2O ή
 CuO

ZnO

Fe_2O_3

Au

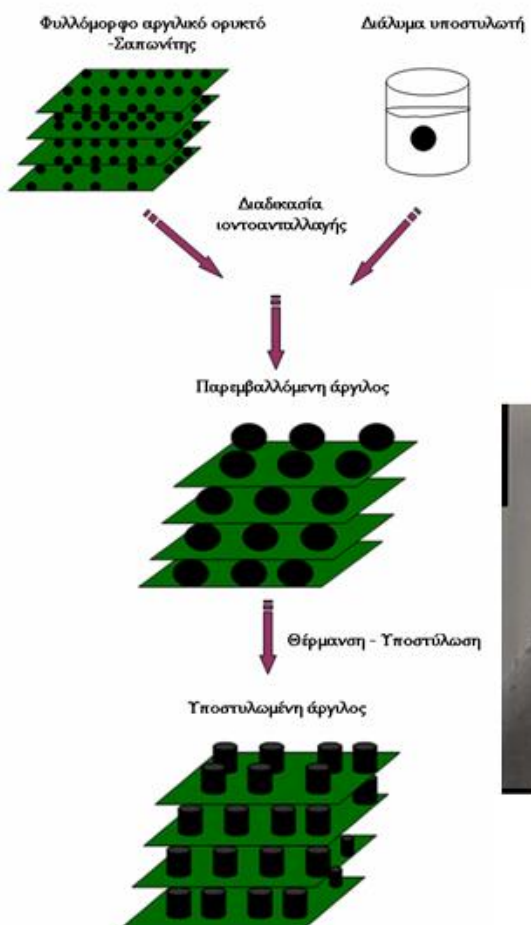
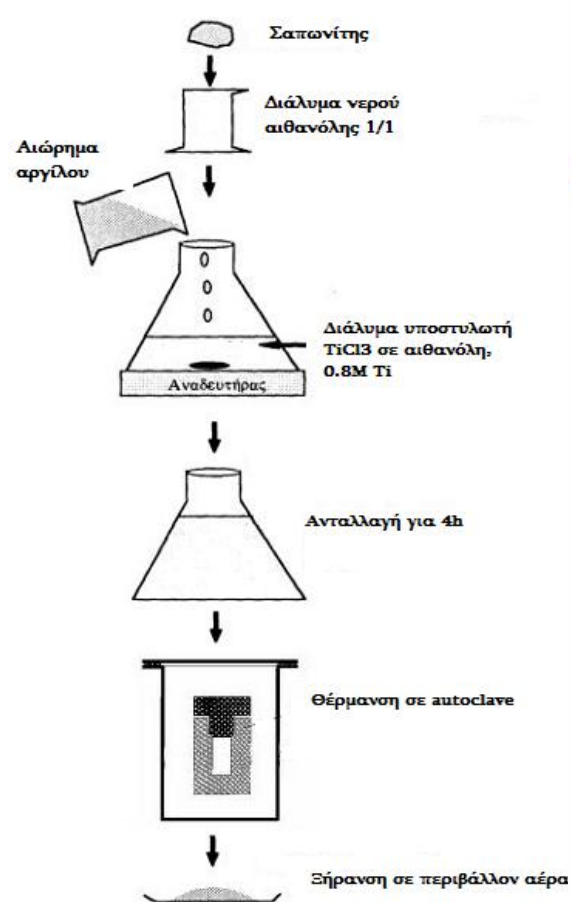
Ενδεικτικές ενώσεις ρύπων που
φωτοκαταλύονται από αργιλικά ορυκτά

Inorganic Air pollutants	VOCs	Antibiotics and other drug components and pesticides	Azo dyes	Organic pollutants and waste waters
NO_x gas	Methanol	Tetracycline	MB	Bilge water
SO_x gas	Acetic acid	Rifamycin	RB	Oily water
	Toluene	4-n-nonylphenol	MO	Hydrogen production
	Phenol	Aniline	CR	hydrogen production
		Ciprofloxacin	Basic Blue 41	
		Chlortetracycline	Gentian violet	
		Tebuconazole Fungicide	Eosin B	
			4-Nitrophenol	

Κατάλυση

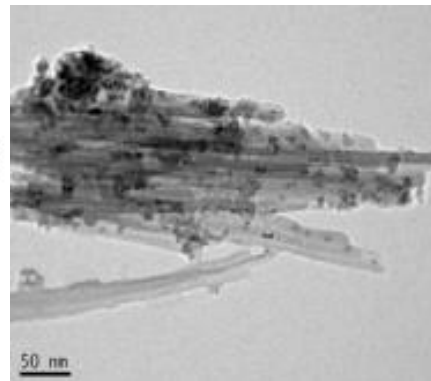
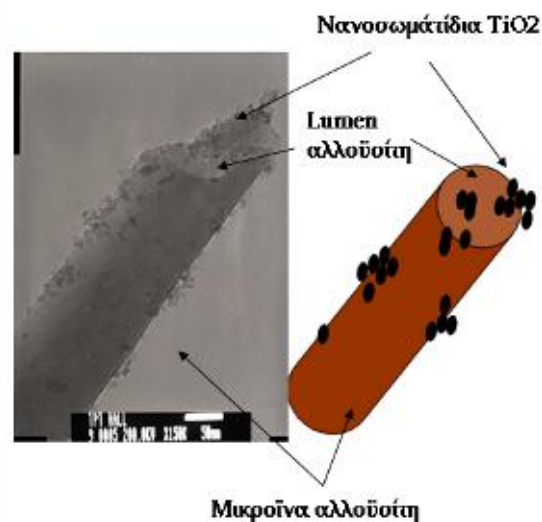
Ως υποστυλωτές γνωστών καταλυτών για φωτοκατάλυση

Φυλλόμορφα αργιλικά ορυκτά

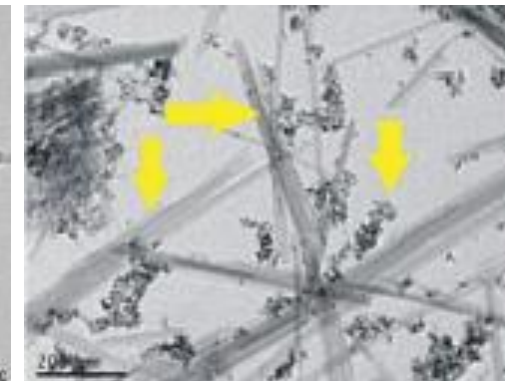


Ποια αργιλικά ορυκτά όμως προτιμώνται;

Τα αργιλικά ορυκτά με μεγάλη ειδική επιφάνεια



Παλυγγοροσκήτης - TiO_2



Zn-Σεπιόλιθος - TiO_2

Αργιλικά ορυκτά με σωληνοειδή ή ινώδης μορφολογία

Εδαφοβελτιωτικά

Και άλλα αργιλικά ορυκτά



Καολινίτης

- ✓ Ειδικά λιπάσματα
- ✓ Εντομοκτόνα

Ικανό να προκαλέσει την αποκροκίδωση της σκόνης

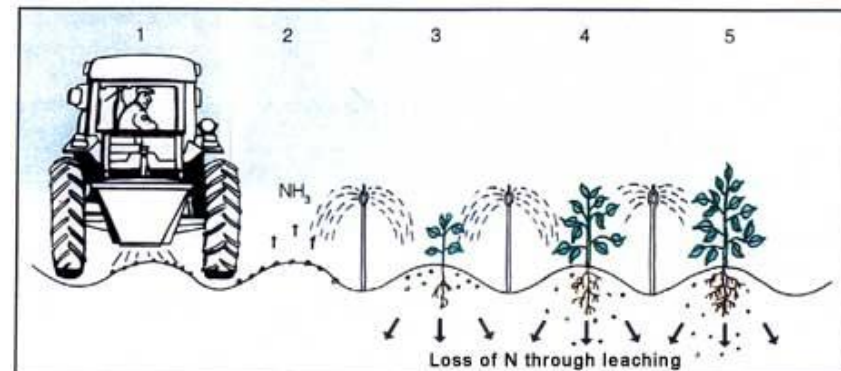


Παλυγορσκήτης

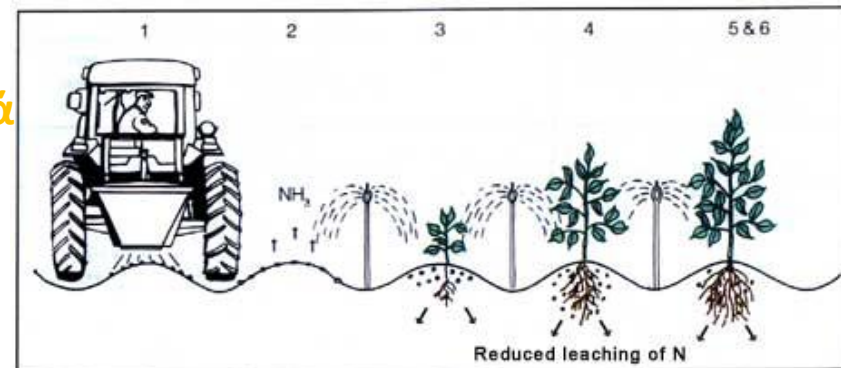
- ✓ Εδαφοβελτιωτικό σε θερμοκήπια και γήπεδα γκολφ
- ✓ Εντομοκτόνα
- ✓ Μυκητοκτόνα

Λόγω της ινώδους μορφολογίας του και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, χρησιμοποιείται ως φορέας αυτών

Χωρίς
αργιλικά
ορυκτά



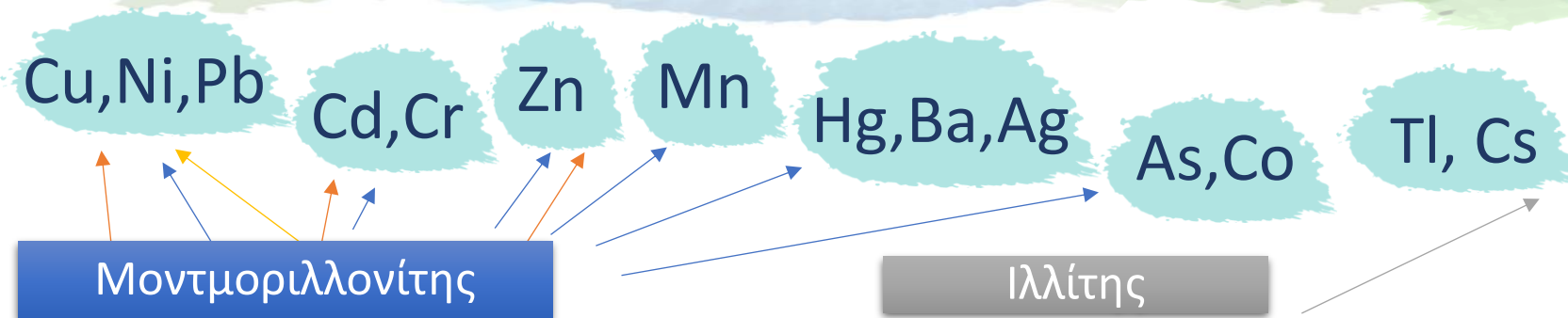
Με αργιλικά
ορυκτά



Βελτίωση εδαφών λόγω:

- ✓ Αύξησης διαβροχής
- ✓ Ικανότητας ανταλλαγής ιόντων
- ✓ Ρύθμισης pH

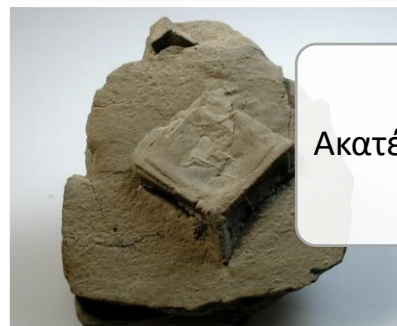
Απορρύπανση από βαρέα μέταλλα



Συνήθως αφορούν απορρύπανση λυμάτων ή υδάτων. Πιο σπάνια και απορρύπανση εδαφών



Ακατέργαστος, Τροποποιημένος (συνήθως με Na ή Ca ή οξύ)



Ακατέργαστος

Ενδεικτικά αναφέρονται

Καολινίτης



Ακατέργαστος, Τροποποιημένος (συνήθως με οξύ)

Παλυγορσκήτης



Ακατέργαστος

Μηχανισμός

Απορρό-
-φηση

+ Αργιλικά ορυκτά με biochar

Απορρύπανση από άλλες ανόργανες ενώσεις



Απορρύπανση από οργανικές ενώσεις

Οι μορφές των σκευασμάτων που χρησιμοποιούνται είναι αντίστοιχες με προηγούμενως

Πληθώρα μηχανισμών δράσης
Εδώ θα πάρουμε ως παράδειγμα την απορρόφηση που αποτελεί οικονομικό και φιλικό προς το περιβάλλον μηχανισμό

Πιθανοί οργανικοί ρύποι που αντιμετωπίζονται με αργιλικά ορυκτά



Χρωστικές



Αντιβιοτικά και Φάρμακα



Φυτοφάρμακα



Έλαια/Υδρογονάνθρακες

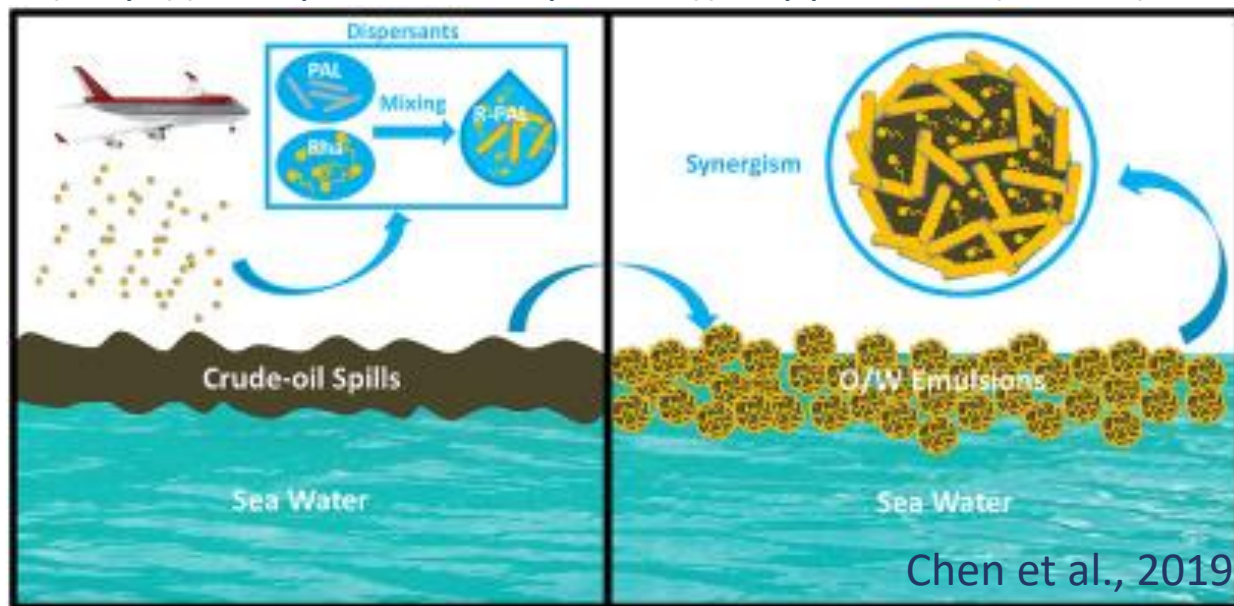
Απορρύπανση από οργανικές ενώσεις



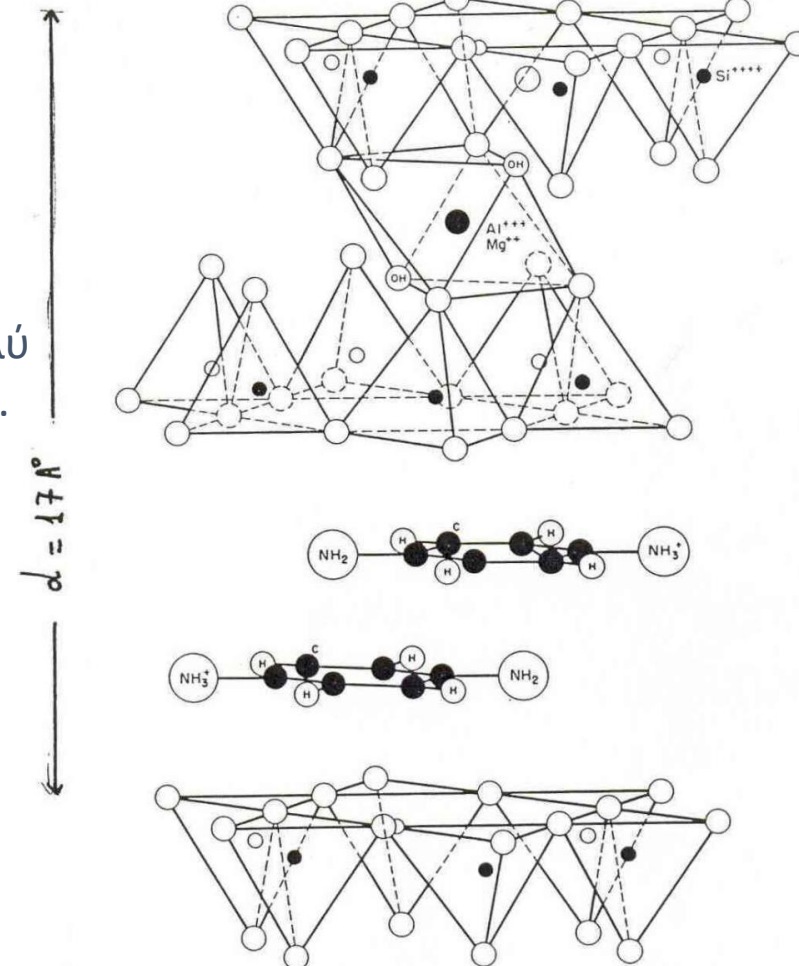
Έλαια/Υδρογονάνθρακες

Παλυγορσκήτης

Παρουσιάζει εξαιρετικές προσροφητικές και διηθητικές ιδιότητες, εξαιτίας της πολύ πορώδους δομής του, με αποτέλεσμα να έχει εμβαδό επιφάνειας κόκκων $150 \text{ m}^2/\text{g}$.



Μοντοριλλονίτης



Προσροφά οργανικών μόρια μεταξύ των στρωμάτων του

Απορρύπανση από οργανικές ενώσεις



Χρωστικές

Και συγκεκριμένα για το Μπλε του Μεθυλίου (η πιο συχνά εξεταζόμενη χρωστική)

Υδρογέλη πολύ (ακρυλαμιδίου-κο-ακρυλικού οξέος) υποστηριγμένης από μοντμοριλλονίτη, η οποία πέτυχε ικανότητα προσρόφησης 717,5 mg/g εντός 20 λεπτών για αρχική απομάκρυνση χρωστικής 200 mg/L

Ο μοντμοριλλονίτης/οξείδιο του γραφενίου πέτυχε επίσης ικανότητα προσρόφησης 641,1 mg/g για αρχική απομάκρυνση χρωστικής 750 mg/L εντός 5 λεπτών μόνο.

Και τα δύο προσροφητικά πέτυχαν υψηλή ικανότητα προσρόφησης και έφτασαν σε ισορροπία σε σύντομο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, η ανακυκλωσιμότητα, η μη-τοξικότητα και η αρχική συγκέντρωση του ρύπου είναι σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν ποιο προσροφητικό μέσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

Απορρύπανση από οργανικές ενώσεις



Αντιβιοτικά και
Φάρμακα



Φυτοφάρμακα

Εξαρτάται:

- ✓ Από τη χημική σύσταση αυτών
- ✓ Τα επιμέρους μορφολογικά χαρακτηριστικά τους
- ✓ Τα μεγέθη των σωματιδίων των ρύπων
- ✓ Το περιβάλλον
- ✓ Το pH

Απορρύπανση από μικροοργανισμούς

Ενδεικτικοί
μικροοργανισμοί που
έχουν μελετηθεί

Aeromonas hydrophila

Pseudomonas putida

Escherichia coli

Staphylococcus aureus

Samonella typhi

Vibrio cholerae

Cryptosporidium parvum

Bacillus megaterium

Μορφές σκευασμάτων που έχουν εξεταστεί



Ακατέργαστα αργιλικά ορυκτά

π.χ. Καολινίτης, Μοντμοριλλονίτης και
Πυροφυλλίτης

Κύριος μηχανισμός: Προσρόφηση

Χρήσεις

- ✓ Εδάφη
- ✓ Υδατικά διαλύματα ως φίλτρα



**Μίγμα υλικών συμπεριλαμβανομένου
κάποιου αργιλικού ορυκτού**

π.χ. ανάμειξη αργιλικών ορυκτών με κάποια μορφή
άνθρακα, με compost, με άμμο, ζεόλιθους, κλπ.

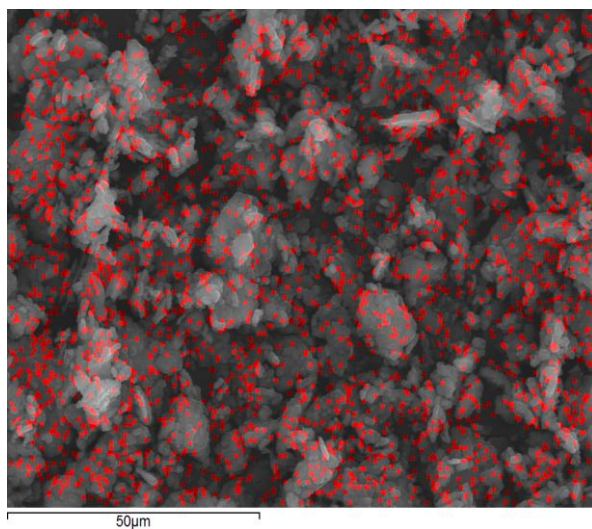
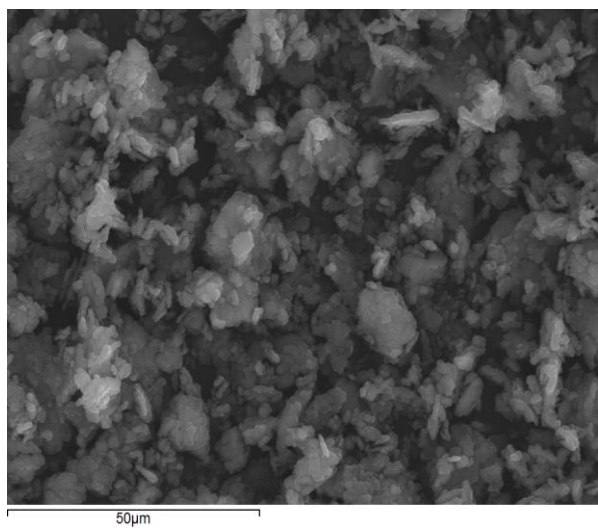
Κύριος μηχανισμός: Συνεργιστική δράση
επιμέρους υλικών

Χρήσεις

- ✓ Εδάφη
- ✓ Λύματα

Απορρύπανση από μικροοργανισμούς

Μορφές σκευασμάτων που έχουν εξεταστεί



Εικόνα SEM μικροσκοπίου καολινίτη τροποποιημένου με χαλκό. Η παρουσία χαλκού επισημαίνεται με κόκκινες κουκίδες (Martsouka et al., 2019).

Τροποποιημένα αργιλικά ορυκτά

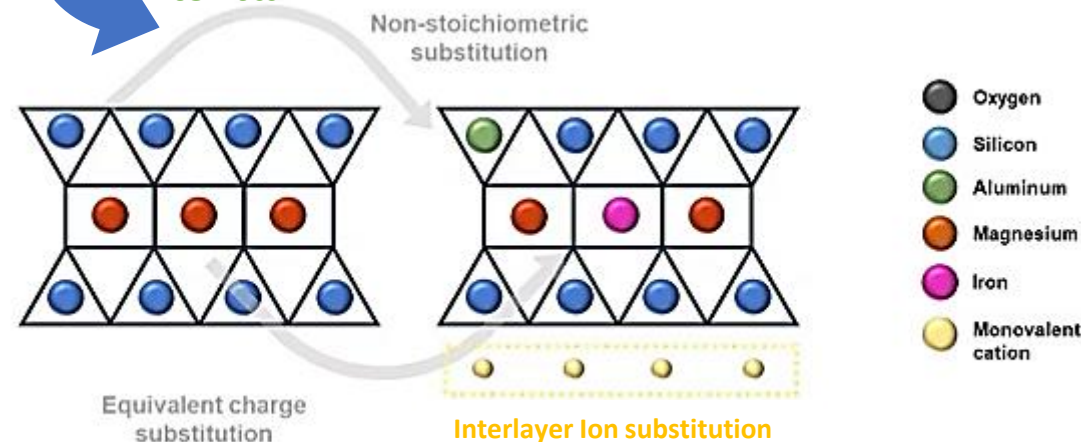
π.χ. τροποποίηση Καολινίτη, Μοντμοριλλονίτη με μεταλλικά στοιχεία που γνωρίζουμε ότι έχουν αντιβακτηριδιακές ιδιότητες

Κύριος μηχανισμός: Καλή διασπορά μεταλλικών στοιχείων στα φύλλα των αργιλικών ορυκτών και δράση της αντιβακτηριδιακής τους ιδιότητας



Χρήσεις

- ✓ Εδάφη
- ✓ Απορρύπανση υδάτων
- ✓ Επούλωση πληγών
- ✓ Συσκευασίες τροφίμων



Σχηματική αναπαράσταση πιθανών θέσεων αντικατάστασης ιόντων (Hansol et al., 2022)

Απορρύπανση από μικροοργανισμούς

Μορφές σκευασμάτων που έχουν εξεταστεί



Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας μηχανισμού ηλεκτροστατικής προσρόφησης βακτηρίων σε Ca-Μοντμοριλλονίτη (Sun & Lei, 2023).

Τροποποιημένα αργιλικά ορυκτά

π.χ. τροποποίηση Καολινίτη, Μοντμοριλλονίτη, Ιλλίτη με κατιόντα ικανά να αποτελέσουν γέφυρες για την ενίσχυση της ηλεκτροστατικής προσρόφησης

Ενδεικτικό παράδειγμα αποτελεί το Ca^{2+} , το οποίο έχει την ικανότητα να γεφυρώσει δύο αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες (δηλαδή έναν ιό και την επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών), προκαλώντας πιο δυνατές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως.

Κύριος μηχανισμός: Ηλεκτροστατική προσρόφηση

Χρήσεις

- ✓ Απορρύπανση εδαφών
- ✓ Απορρύπανση υδάτων/λυμάτων

Απορρύπανση από μικροοργανισμούς

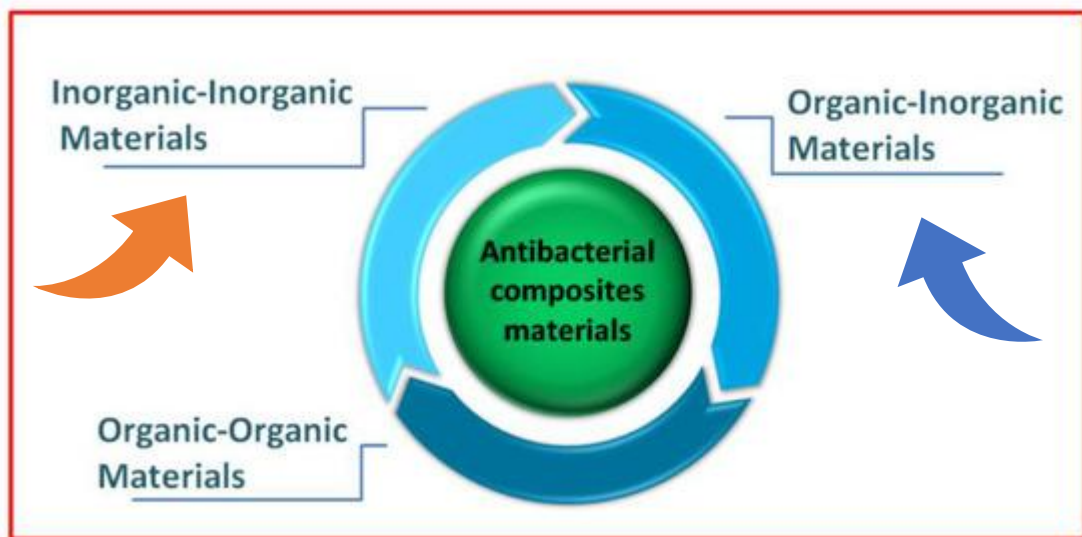
Μορφές σκευασμάτων που έχουν εξεταστεί

Αργιλικά ορυκτά για παρασκευή νανοσύνθετων υλικών

π.χ. Καολινίτης, Μοντμοριλλονίτης, Αλλοϋσίτης, Παλυγορσκήτης

Πολυμερή, Αιθέρια Έλαια, Δραστικές ουσίες, Μυκητοκτόνα ή Παρασιτοκτόνα, Βακτηριοστατικούς οργανικούς παράγοντες

Οξείδια Μετάλλων,
Μαγνητικά σωματίδια



Ταξινόμηση των αντιβακτηριακών σύνθετων υλικών (Mokhtar et al., 2023).

Κύριοι μηχανισμοί: Απορρόφηση, Αποδέσμευση δραστικών καθώς και άλλοι μηχανισμοί ανάλογα με το νανοσύνθετο υλικό

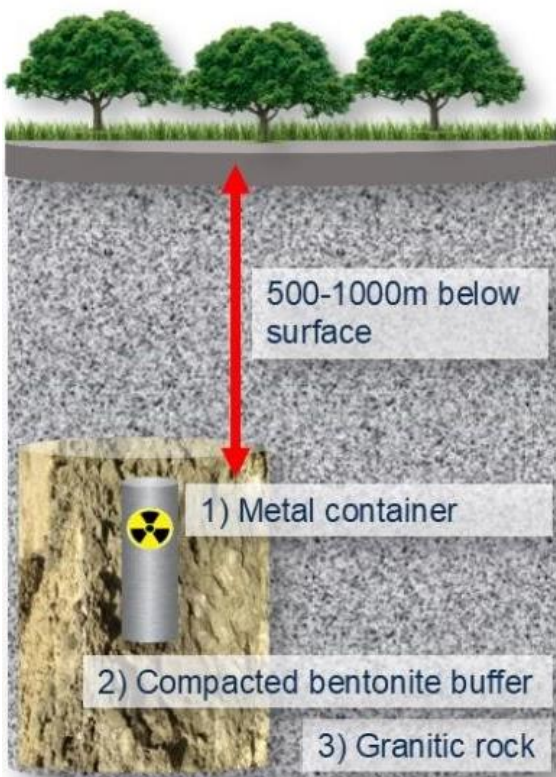
Χρήσεις

- ✓ Απορρύπανση εδαφών, εδαφοβελτιωτικά, λιπάσματα
- ✓ Απορρύπανση υδάτων
- ✓ Επούλωση πληγών, ορθοπεδικά και οδοντικά εμφυτεύματα
- ✓ Συσκευασίες τροφίμων

Ταφή αποβλήτων

Ταφή ραδιενεργών αποβλήτων

Deep geological repository



Χρήση Μοντμοριλλονίτη

- ✓ Παρουσιάζει πυροσυσσωμάτωση
- ✓ Σε χαμηλές θερμοκρασίες προσλαμβάνει ραδιενεργά κατιόντα λόγω ιοντοανταλλαγής
- ✓ Σε υψηλές θερμοκρασίες (900-1000 °C) χάνει αυτή του την ικανότητα διατηρώντας τα κατιόντα που έχει προσλάβει σταθερά στη δομή του
- ✓ Λόγω ιοντοανταλλαγής, αυξάνει το χρόνο που απαιτείται ώστε να διασχίσουν οι ραδιενεργές ουσίες το στρώμα του μπεντονίτη (από 10^4 χρόνια σε 10^6 χρόνια)

Πυροσυσσωμάτωση: Θερμική διαδικασία που προκαλεί τη συγκόλληση των κονιοποιημένων υλικών, χωρίς να παρέλθει τήξη και πλήρης υγροποίηση του υλικού, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός συμπαγούς υλικού με ενισχυμένη αντοχή, ανθεκτικότητα και πυκνότητα

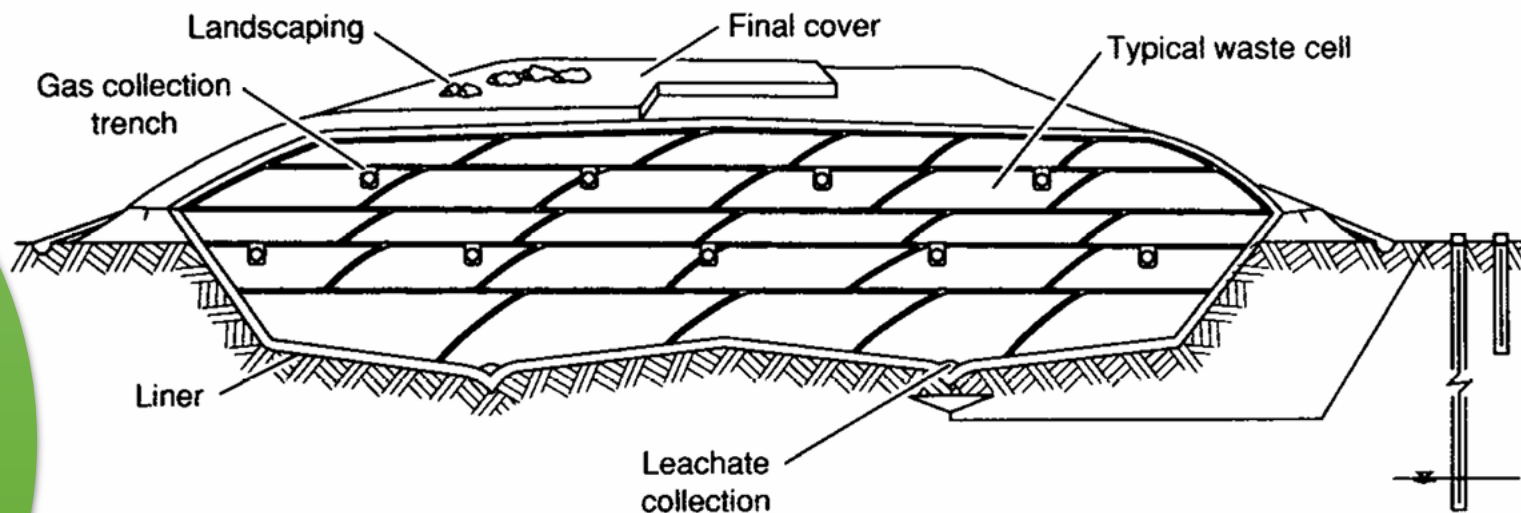
Επίσης:

- ✓ Λόγω πλαστικής παραμόρφωσης, εμποδίζει τη μετάδοση υπερβολικών πιέσεων στα δοχεία με ραδιενεργά απόβλητα
- ✓ Η υδατοστεγανότητά του, περιορίζει την προσβολή των δοχείων που περιέχουν τα ραδιενεργά απόβλητα από το νερό για πάνω από 1000 χρόνια

Ταφή αποβλήτων

Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων

Χρήση αργιλικών τοιχωμάτων ή συμπιεσμένης αργίλου σε επιστρώσεις που να εμποδίζουν τη «μετανάστευση» των παραγόμενων υγρών έτσι ώστε να γίνεται συλλογή και απομάκρυνση τους καθώς και να γίνεται απορρόφηση και συγκράτηση των βαρέων μετάλλων λόγω του υψηλού αρνητικού φορτίου και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας των αργιλικών ορυκτών



Τομή συμπληρωμένης χωματερής σε ΧΥΤΑ (Σύγγραμμα Λυμπεράτου-Τσιλιγιάννη)



Προσοχή!

Εάν στα στραγγίσματα υπάρχουν οργανικοί ρυπαντές σε σημαντικές συγκεντρώσεις, οι χημικές αλληλεπιδράσεις μπορεί να οδηγήσουν στην υποβάθμιση των ιδιοτήτων των αργίλων

Παράμετροι που
επηρεάζουν την
επιλογή υλικού

Οικονομικοί Παράμετροι

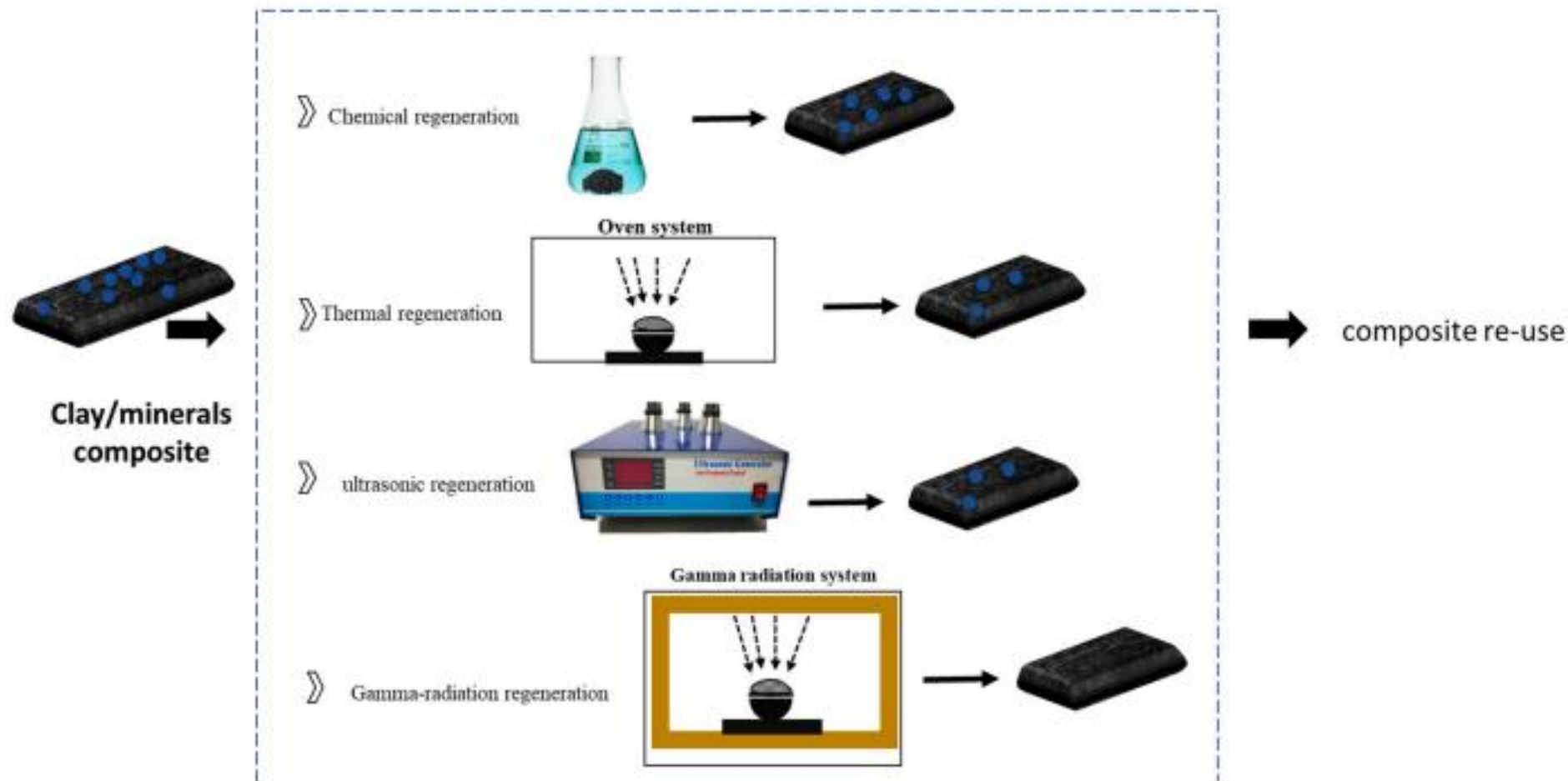
Ενδεικτικό κόστος αργιλικών ορυκτών και υλικών που χρησιμοποιούνται για παρασκευή σύνθετων υλικών, για εμπορικά υλικά διαθέσιμα από την Sigma-Aldrich για το έτος 2022 (Ewis et al., 2022).

Material	Cost (US dollar/g)
Bentonite	0.079
Kaolinite	0.12
Montmorillonite	0.25
Activated carbon	0.35
MWCNTs (98% carbon basis)	202
GO	191
Cellulose triacetate (Polymeric adsorbents)	6.02
Karaya gum (polymeric adsorbent)	0.2
Chitosan (from rom shrimp shells, $\geq 75\%$ (deacetylated)	6.5
Iron oxide nanoparticles	3.36
Titanium dioxide nanoparticles	4.79
Zinc oxide nanoparticles	3.79

Εκτός από την
απόδοση του
υλικού

Δυνατότητα Επαναχρησιμοποίησης

Υπάρχουν αρκετές τεχνικές για την αναγέννηση των βασισμένων σε αργιλικά ορυκτά υλικών που επιτρέπουν τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους σε περισσότερους κύκλους χρήσεων (π.χ. απορρύπανσης)



Οι αποδοτικές μέθοδοι αναγέννησης σύνθετων υλικών βασισμένων σε αργιλικά ορυκτά (Ewis et al., 2022).

Συμπεράσματα

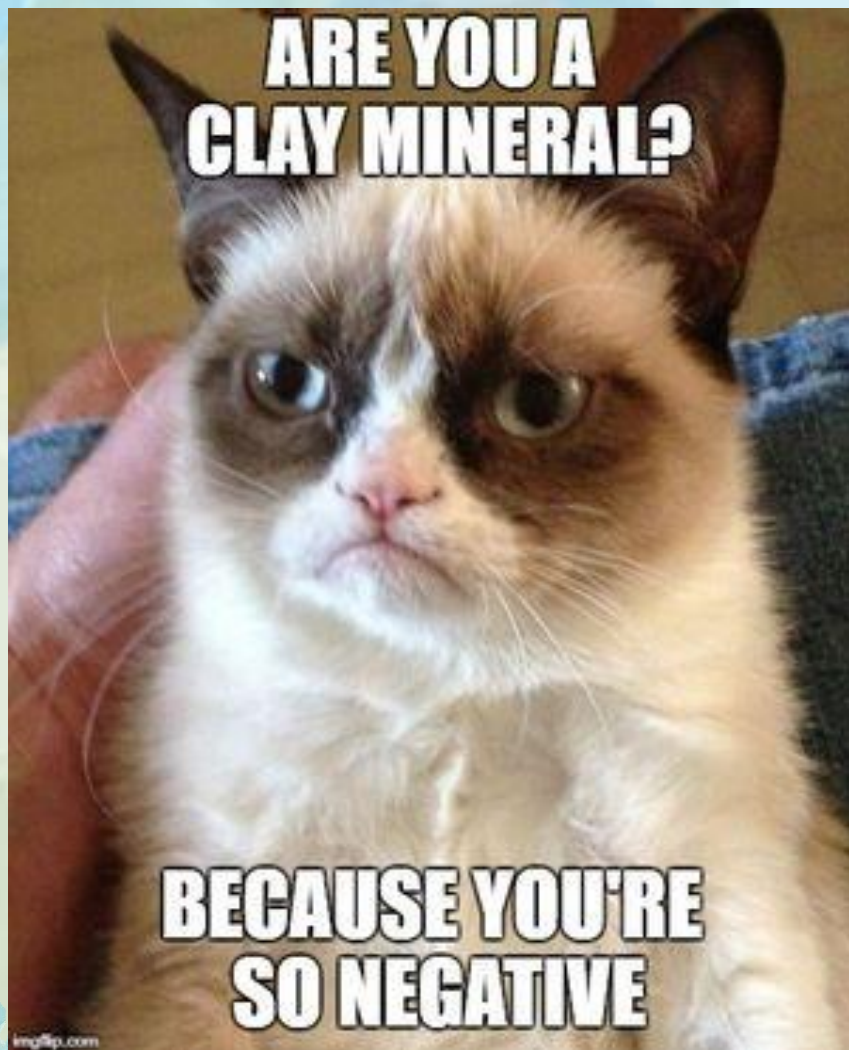
Συμπεράσματα



*Ύπαρξη ενός κατάλληλου
αργιλικού ορυκτού που
ακατέργαστο ή σε
συνδυασμό με άλλα
υλικά μπορεί να επιτύχει
αυτό που ζητάμε!*

Σχετική Βιβλιογραφία

- Zhang, J.Y., Gu, P.F., Li, L.Y., Zong, L.Y., & Zhao, W.J. (2016). Changes of soil particle size fraction along a chronosequence in sandy desertified land: A fundamental process for ecosystem succession and ecological restoration. *Journal of Soils and Sediments*, 16(12), 2651-265
- Murray, H.H. (2006). Chapter 2 Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties, Editor(s): Haydn H. Murray, *Developments in Clay Science*, Elsevier, Volume 2, 7-31.
- Παπούλης, Δ. (2024). Διαλέξεις στο μάθημα: «Αργιλικά Ορυκτά και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές». Τμήμα Γεωλογίας. Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Martsouka, F., Papagiannopoulos, K., Gianni, E., Papoulis, D., & Hatziantoniou, S. (2019). Antibacterial activity of pharmaceutical kaolin modified with copper, 19th International Multidisciplinary Scientific Geoconference & Expo SGEM in Bulgaria, 19(6.1), 27-33.
- Jiang, D., Huang, Q., Cai, P., Rong, X., & Chen, W. (2007). Adsorption of *Pseudomonas putida* on clay minerals and iron oxide, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 54 (2), 217-221, ISSN 0927-7765, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.10.030>.
- Hansol, R., Sungsoon, K., Taehoon, K., Jihong, B., & Wooyoung, S. (2022). *Phyllosilicate Clay Minerals: Principles and Applications*. Material Matters™, 17.1.
- Mokhtar, A., Ahmed, A. B., Asli, B., Boukoussa, B., Hachemaoui, M., Sassi, M., & Abboud, M. (2023). Recent Advances in Antibacterial Metallic Species Supported on Montmorillonite Clay Mineral: A Review. *Minerals*, 13(10), 1268. <https://doi.org/10.3390/min13101268>
- Hu, C.-H., & Xia, M.S. (2006). Adsorption and antibacterial effect of copper-exchanged montmorillonite on *Escherichia coli* K88, *Applied Clay Science*, 31 (3–4), 180-184, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.010>.
- Sun, Y., & Lei, A. (2023). Ca²⁺-Facilitated Adhesion of Bacteria on the Na-Montmorillonite Surface. *ACS Omega*, 8(3), 3385-3395, 10.1021/acsomega.2c07260
- Lopez-Fernandez, M. (2025). Discover bentonites, the heroes of radioactive waste repositories. *Science in school*, 72.
- Papoulis, D. (2019). Halloysite based nanocomposites and photocatalysis: A Review. *Applied Clay Science*, 168, 164-174.
- Edebali, S. (2019). *Advanced Sorption Process Applications*. IntechOpen, pages 218, ISBN 978-1-78984-819-9, Doi10.5772/intechopen.75857.
- Lazaratou, C.V., Vayenas, D.V., & Papoulis, D. (2020). The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review, *Applied Clay Science*, 185, 105377.
- Ewis, D., Ba-Abbad, M.M., Benamor, A., & El-Naas, M.H. (2022). Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review, *Applied Clay Science*, 229, 106686, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106686>.



*Don't be like a clay mineral!
Stay positive!*

Ευχαριστώ πολύ για την προσοχή σας!