

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ  
ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

« Μελέτη της προσρόφησης αρσενικού από Γκαιτίτη »



ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

της

**ΕΛΕΝΗΣ ΝΑΣΙΟΥ**

**Επιβλέπων :** Ανθούλα Δημήρκου

Βόλος, Σεπτέμβριος 2008



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ  
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.: 7087/1  
Ημερ. Εισ.: 10-04-2009  
Δωρεά: Συγγραφέας  
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΦΠΑΠ  
2008  
ΝΑΣ

(Υπογραφή)

ΕΛΕΝΗ ΝΑΣΙΟΥ

Πτυχιούχος Γεωπονικής Σχολής Βόλου

© Copyright 2008 – All rights reserved

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών Βόλου.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουνσα Καθηγήτριά μου Ανθούλα Δημήρκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας για την πολύτιμη βοήθεια και αμέριστη συμπαράσταση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Η συμβολή της υπήρξε καθοριστική στη συγγραφή και επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας προπτυχιακής διατριβής.

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου Νικόλαο Τσιρόπουλο, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής για την πολύτιμη και ουσιαστική βοήθεια που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια με τη διδασκαλία και εκπαίδευση στην Ανόργανη και Οργανική Χημεία.

Θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Ευαγγελία Γκόλια, μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής, Διδάσκουσα με Π.Δ. 407/80 που μου συμπαραστάθηκε και ήταν δίπλα μου σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και η οποία με τις χρήσιμες συμβουλές μου παρείχε πολύτιμη βοήθεια.

Τέλος, ευχαριστώ τους γονείς μου Λάμπρο και Ανάργια Νάσιου για την συνεχή πνευματική και υλική υποστήριξη που μου προσέφεραν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

« ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΑΠΟ ΓΚΑΙΤΙΤΗ » .....	1
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	3
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ .....	5
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	7
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	9
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	11
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	13
<b>1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....</b>	<b>15</b>
1.1 ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ .....	15
1.2 ΑΡΣΕΝΙΚΟ (As) .....	18
1.3 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	32
<b>2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....</b>	<b>41</b>
2.1 ΔΙΑΛΥΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ .....	41
2.2 ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ .....	41
2.3 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ .....	42
2.4 ΑΡΧΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ .....	42
<b>3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>	<b>45</b>
3.1 Μελέτη της προσροφήσης του As από τον Γκαϊτιτή σε σχέση με την αρχική συγκεντρώση του As στο διαλύμα του Γκαϊτιτή .....	45
3.2 Μελέτη προσαρμογής της εξισώσης FREUNDLICH στα πειραματικά δεδομένα .....	58
3.3 Μελέτη προσαρμογής της TEMKIN στα πειραματικά δεδομένα .....	71
<b>4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>81</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>82</b>

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ και ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: Ορυκτό του γκαιτίτη.....	15
Διάγραμμα 3.1: Προσρόφηση ιόντων αρσενικού (As) από γκαιτίτη σε pH 5,65 και χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολόντη.....	46
Διάγραμμα 3.2: Προσρόφηση ιόντων αρσενικού (As) από γκαιτίτη σε pH 4 και ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	47
Διάγραμμα 3.3: Προσρόφηση ιόντων αρσενικού (As) από γκαιτίτη σε pH 5 και ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	48
Διάγραμμα 3.4: Προσρόφηση ιόντων αρσενικού (As) από γκαιτίτη σε pH 6 και ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	50
Διάγραμμα 3.5: Προσρόφηση ιόντων αρσενικού (As) από γκαιτίτη σε pH 6,6 και ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	51
Διάγραμμα 3.6: Προσρόφηση ιόντων αρσενικού (As) από γκαιτίτη σε pH 8 και ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	52
Διάγραμμα 3.7: Η μεταβολή της σταθεράς A (της εξίσωσης προσρόφησης με την αρχική συγκέντρωση) σε συνάρτηση με το pH.....	55
Διάγραμμα 3.8: Η μεταβολή της σταθεράς B (της εξίσωσης προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με την αρχική του συγκέντρωση) σε συνάρτηση με το pH.....	56
Διάγραμμα 3.9: O log της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με τον log της συγκέντρωσης του As στην ισορροπία σε pH 5,65 και απονοσία ηλεκτρολόντη.....	59
Διάγραμμα 3.10: O log της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με τον log της συγκέντρωσης του As στην ισορροπία, σε pH 4 και ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	60
Διάγραμμα 3.11: O log της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με τον log της συγκέντρωσης του As στην ισορροπία σε pH 5 και ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	61
Διάγραμμα 3.12: O log της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με τον log της συγκέντρωσης του As στην ισορροπία σε pH 6 και ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	62
Διάγραμμα 3.13: O log της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με τον log της συγκέντρωσης του As στην ισορροπία σε pH 6,6 και ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	63
Διάγραμμα 3.14: O log της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με τον log της συγκέντρωσης του As στην ισορροπία σε pH 8 και ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	64
Διάγραμμα 3.15: Η σταθερά n της εξίσωσης Freundlich σε συνάρτηση με το pH.....	68
Διάγραμμα 3.16: Η σταθερά B της εξίσωσης Freundlich σε συνάρτηση με το pH.....	69
Διάγραμμα 3.17: Η προσρόφηση του As (X) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH 5,65 και χωρίς ηλεκτρολόντη.....	71
Διάγραμμα 3.18: Η προσρόφηση του As (X) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH 4 και παρουσία ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	72
Διάγραμμα 3.19: Η προσρόφηση του As (X) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH 5 και παρουσία ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	73
Διάγραμμα 3.20: Η προσρόφηση του As (X) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH 6 και παρουσία ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	74
Διάγραμμα 3.21: Η προσρόφηση του As (X) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH 6,6 και παρουσία ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	75
Διάγραμμα 3.22: Η προσρόφηση του As (X) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH 8 και παρουσία ηλεκτρολόντη KCL 0.1N.....	76
Διάγραμμα 3.23: Η σταθερά a της εξίσωσης Temkin σε συνάρτηση με το pH.....	78
Διάγραμμα 3.24: Η σταθερά b της εξίσωσης Temkin σε συνάρτηση με το pH.....	79

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1: Η προσρόφηση του As (X) σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις As (Co) στα pH 4, 5 με ηλεκτρολύτη KCL 0.1N και pH 5,65 χωρίς ηλεκτρολύτη. Η μέγιστη προσρόφηση του As από τον γκαιτίτη είναι μεγαλύτερη του 6368,8 μg As ανά g γκαιτίτη.....	49
Πίνακας 3.2: Η προσρόφηση του As (X) σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις As (Co) στα pH 6, 6,6 και 8 με ηλεκτρολύτη KCL 0.1N. Η μέγιστη προσρόφηση του As από τον γκαιτίτη είναι μεγαλύτερη του 6302,622464 μg As ανά g γκαιτίτη.....	53
Πίνακας 3.3: Οι τιμές A, B και του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2$ ) της εξίσωσης προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης του As στο διάλυμα στα διάφορα pH παρουσία και μη ηλεκτρολύτη.....	57
Πίνακας 3.4: Μετατροπή των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης (X) και συγκέντρωση ισορροπίας (C) σε λογαριθμική και ln μορφή στα pH 4, 5 και 5,65 προκειμένου να βεβαιωθεί η προσαρμογή των εξισώσεων Freundlich και Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα.....	65
Πίνακας 3.5: Μετατροπή των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης (X) και συγκέντρωση ισορροπίας (C) σε λογαριθμική και ln μορφή στα pH 6, 6,66 και 8 προκειμένου να βεβαιωθεί η προσαρμογή των εξισώσεων Freundlich και Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα.....	66
Πίνακας 3.6: Οι τιμές των σταθερών B και n της εξίσωσης Freundlich στα διάφορα pH και παρουσία ή μη KCL 0.1N.....	70
Πίνακας 3.7: Οι τιμές των σταθερών a και b και του συντελεστή συσχέτισης της εξίσωσης Temkin στα διάφορα pH και παρουσία ή μη ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.....	80

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα πτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η συμπεριφορά ορισμένων φυσικών υλικών ως βελτιωτικών ρυπασμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα και συγκεκριμένα από αρσενικό.

Για τον σκοπό αυτό ως φυσικό υλικό χρησιμοποιήθηκε ο γκαιτίτης.

Μελετήθηκε η συμπεριφορά του γκαιτίτη σε πειράματα προσρόφησης- εκρόφησης, σε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων αρσενικού, σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη  $0.1\text{N}$  και σε διαφορετικές τιμές pH. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα με πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις αρσενικού, συγκέντρωση ηλεκτρολύτη  $\text{KCl } 0,1\text{N}$  και πέντε διαφορετικά pH 4, 5, 6, 6.6 και 8. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης με φλόγα.

Μελετήθηκε η προσαρμογή των μοντέλων Langmuir, Freundlich και Temkin στα πειραματικά δεδομένα. Η Freundlich είχε την καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα και ακολούθησε η Temkin. Μελετήθηκε η συσχέτιση της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του As στο διάλυμα του γκαιτίτη και διαπιστώθηκε ότι η μέγιστη προσρόφηση του As από τον γκαιτίτη με τις συγκεντρώσεις As που χρησιμοποιήθηκαν δεν επιτεύχθηκε και επομένως είναι μεγαλύτερη από  $6368,8 \text{ mg As/g γκαιτίτη}$ .

Προσδιορίσθηκαν οι συντελεστές συσχέτισης και οι τιμές των σταθερών των εξισώσεων Freundlich και Langmuir. Τέλος, στο pH 4 παρουσιάζεται η μεγαλύτερη προσρόφηση As από τον γκαιτίτη.

[ σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή.]

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος γιατί τόσο σε μεταλλική κατάσταση όσο και οι ενώσεις αυτών, δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ειδικότερα από τα 70 περίπου μέταλλα που χαρακτηρίζονται σαν βαρέα (στοιχεία με ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από  $6g\ cm^{-3}$ ), αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα 20 από αυτά, τα οποία στην πλειοψηφία τους θεωρούνται απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία σε μικροποσότητες (ιχνοστοιχεία) για τα φυτά και τα ζώα αλλά μπορούν να καταστούν πολύ επικίνδυνα όταν οι συγκεντρώσεις τους ξεπεράσουν μια ανώτατη τιμή.

Ο γκαιτίτης είναι φυσικό υλικό το οποίο απαντάται σε μεγάλη συχνότητα στη φύση τόσο ως ορυκτό όσο και σαν συστατικό του εδάφους. Ο γκαιτίτης στα εδάφη προκύπτει σαν δευτερογενές υλικό της αποσάθρωσης. Μέσω των εδαφογενετικών διεργασιών ο γκαιτίτης μπορεί να σχηματιστεί πάνω στο ζεόλιθο που υπάρχει στο έδαφος με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός συστήματος των δύο υλικών

Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων και γενικά των κατιόντων από ένα υλικό, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του κατιόντος, το pH, την ιοντική ισχύ του διαλύματος καθώς και την φάση του προσροφηθέντος ιόντος. Οι ίδιοι παράγοντες επηρεάζουν και την εκρόφηση των κατιόντων από τα υλικά.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αρσενικού σε διαφορετικά pH και ηλεκτρολύτη συγκέντρωσης 0,1N, με σκοπό την αξιολόγηση του υλικού αυτού ως βελτιωτικό σε εδάφη ρυπασμένων με αρσενικό.

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή

# 1

## *ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ*

### *ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ*

#### **1.1 Γκαιτίτης**

Ο γκαιτίτης (εικόνα 1,2) είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο a-FeOOH ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Πήρε το όνομα του προς τιμήν του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλόσοφο *Johann Wolfgang von Goethe* (1749-1832). Το ορυκτό ανακαλύφθηκε το 1806 σε περιοχές της Γερμανίας ([http<sup>1</sup>](http://)).



**Εικόνα 1.1: Ορυκτό του γκαιτίτη**

Έχει λάμψη αδαμαντώδη, μεταλλική, ημιμεταλλική, μεταξώδη ή θαμπή. Το χρώμα του διαφέρει και μπορεί να πάρει πολλές αποχρώσεις του καστανού μέχρι του μαύρου, του ωχροκίτρινου ή του καστανοκίτρινου. Η σκληρότητα του κυμαίνεται από 5 – 5,5 Mohs ενώ το ειδικό του βάρος από 3,3- 4,3 g/cm<sup>3</sup>. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνιοι, πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις. Είναι προϊόν αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών ενώ αποτελεί μετάλλευμα σιδήρου. Συναφή ορυκτά με τον γκαιτίτη βάση της κατάταξης του Strunz (<http://strunz.com>) είναι τα παρακάτω:

4/F.06-10	Diaspore	AlO(OH)
4/F.06-20	Böhmite	AlO(OH)
4/F.06-25	Tsumgallite	GaO(OH)
4/F.06-40	Lepidocrocite	Fe <sup>γ-3+</sup> O(OH)
4/F.06-50	Akaganéite	Fe <sup>β-3+</sup> O(OH, Cl)
4/F.06-60	Feroxyhyte	Fe <sup>3+</sup> O(OH)
4/F.06-70	Manganite	Mn <sup>3+</sup> O(OH)
4/F.06-80	Groutite	Mn <sup>3+</sup> O(OH)
4/F.06-90	Feitknechite	Mn <sup>3+</sup> O(OH)

Η ύπαρξη γκαιτίτη στο περιβάλλον είναι περιορισμένη όχι όμως στα εδάφη, όπου το ορυκτό αυτό είναι το πιο κοινό οξείδιο του σιδήρου, αλλά επίσης απαντάται σε αποθέσεις μεταλλευμάτων, σε θαλάσσια ιζήματα και σε βιολογικούς ιστούς. Από τα τέσσερα οξείδια του σιδήρου, ο αιματίτης και κυρίως ο λειμωνίτης ευρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από τον γκαιτίτη και τον μαγνητίτη. Τα ορυκτά αυτά απελευθερώνουν σίδηρο και προσδίδουν στον έδαφος χαρακτηριστικές κοκκινοκίτρινες αποχρώσεις (κοκκινόχωμα) (Foreman and Daniel, 1986).

Ο φυσικός γκαιτίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή ( $\alpha$ -FeOOH) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το H<sub>2</sub>O. Για τις περισσότερες προσμίξεις δεν έχει γίνει συστηματική έρευνα και δεν

είναι γνωστό για τα περισσότερα στοιχεία με ποιο ακριβώς τρόπο συγκρατούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του γκαιτίτη. Το αργίλιο μπορεί να προσροφηθεί σε αρκετά μεγάλο ποσοστό ( περισσότερο από 33% ) με ισόμορφη αντικατάσταση του καλίου.

Δεν υπάρχουν συγκεκριμένα δεδομένα σε σχέση με την επικινδυνότητα για την υγεία ή πιθανή τοξικότητα του, παρόλα αυτά δείγματα του ορυκτού θα πρέπει πάντα να μεταχειρίζονται ως πιθανώς τοξικά ή επικινδυνά και να παίρνονται τα κατάλληλα μέτρα.

Μετά από έρευνες έχει βρεθεί ότι στα εδάφη το πλήρως οξειδωμένο σελήνιο αντιδρά κατά προτίμηση με τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου άρα και τον γκαιτίτη. Η προσρόφηση του σεληνίου από τον γκαιτίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς, όταν τα επίπεδα του σεληνίου στο έδαφος είναι υψηλά, συχνά συσσωρεύεται στα φυτά με αποτέλεσμα να δρα τοξικά στα ζώα που θα τα καταναλώσουν( Derek and Sparks, 2002).

Στον ελλαδικό χώρο γκαιτίτης έχει βρεθεί σε ασβεστόλιθους στην Κρήτη. Τα πετρώματα της περιοχής αυτής περιέχουν ασβεστίτη σε ποσοστό που κυμαίνεται από 80% έως 84% ενώ σε μικρότερες αναλογίες περιέχονται ιλλίτης, χαλαζίας, αλβίτης και γκαιτίτης (Μαρκόπουλος et al, 2004) .

Ο γκαιτίτης αποτελεί ένα παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την παρασκευή μεταλλικού ψευδαργύρου. Εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων( Zn, Pb, Ni, Cd, Cu κ. τ. λ ) και της μεγάλης ποσότητας που παράγεται ετησίως, η διάθεση του γκαιτίτη αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που ανεγείρει κοινωνικές και οικονομικές δυσκολίες για τις βιομηχανίες παρασκευής ψευδαργύρου. Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την ανακύκλωση του γκαιτίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά κατάλοιπα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας ( Pelino et al, 1995).

## 1.2 Αρσενικό (As)



Το αρσενικό έχει κακή φήμη λόγω των τοξικών ιδιοτήτων των ενώσεών του. Υπάρχουν μεγάλες διαφορές στην τοξικότητα των διαφορετικών ενώσεών του αλλά τα είδη που συνηθέστερα βρίσκονται στα εδάφη δεν είναι τα πιο τοξικά. Η πρόσληψη του As από πολλά φυτά δεν είναι πολύ μεγάλη έτσι ώστε, ακόμα και η σχετικά υψηλή συγκέντρωση As στα εδάφη δεν προκαλεί προβλήματα.

Οι ενώσεις αρσενικού χρησιμοποιούνται από τους ανθρώπους για αρκετές χιλιάδες έτη. Ο Kipling (1977), δίδει γενική περιγραφή της χρήσης του As και η ανασκόπηση (National Research Council of Canada, 1978; Fowler *et al.*, 1983) των επιπτώσεων στην υγεία και των μεταβολικών αλλαγών στα ζώα, τα φυτά και τους ανθρώπους δίνουν πολλές λεπτομέρειες για τη συμπεριφορά του στοιχείου αυτού. Οι σημαντικότερες χρήσεις του As σήμερα είναι τα φυτοφάρμακα, τα συντηρητικά ξύλου και οι αυξητικοί παράγοντες για τα πουλερικά και τους χοίρους.

Στα εδάφη, τα φυσικά επίπεδα As εξαρτώνται από τον τύπο του πετρώματος με εύρος συγκέντρωσης τα 1- 40 mg As ανά έτος με τα περισσότερα εδάφη να διακρίνονται από χαμηλές συγκεντρώσεις (Berrow και Reaves, 1984; Tanaka, 1988). Τα επίπεδα As μπορούν να αυξηθούν λόγω της μεταλλοποίησης, της ρύπανσης από τη βιομηχανική δραστηριότητα

(ειδικά χυτήρια Cu) και της χρήσης As-βασισμένων φυτοφαρμάκων. Το αρσενικό διαφέρει από πολλά από τα βαρέα μέταλλα δεδομένου ότι η πλειοψηφία των οργανικών As-ενώσεων είναι λιγότερο τοξική από τις ανόργανες As-ενώσεις. Παρά τις πολλές χημικές ομοιότητες με το φώσφορο, η χημεία του As στο έδαφος είναι διαφορετική από αυτή του φωσφόρου, καθώς μπορεί να υπάρξουν περισσότερα από ένα στάδια οξείδωσης.

### 1.2.1 Προέλευση του As στα εδάφη

#### 1.2.1.1 Γεωγημική προέλευση

Πάνω από 200 As-μεταλλεύματα έχουν προσδιοριστεί, με περίπου 60% αυτών ως αρσενικικά άλατα, 20% ως σουλφίδια και τα υπόλοιπα 20% με τη μορφή των αρσενίδιων, των οξειδίων και του στοιχειακού As (Onishi, 1969).

Το πιο συχνά απαντώμενο As-μετάλλευμα είναι ο αρσενοπυρίτης (FeAsSi) και το As εβρισκόμενο συνδεμένο με πολλούς τύπους ορυκτών αποθεμάτων ειδικά εκείνους συμπεριλαμβανομένης της μεταλλοποίησης σουλφιδίου (Boyle, 1973). Η συγκέντρωση δεσμευμένου As μπορεί να κυμανθεί από μερικά μέρη ανά εκατομμύριο μέχρι τις ποσότητες ποσοστού.

Υπάρχει σχετικά μικρή διαφορά στη συγκέντρωση As στα πετρώματα εκτός αν τα επίπεδα αυξηθούν από τη σχετική μεταλλοποίηση. Μέσες τιμές της τάξης των  $2 \text{ mg As kg}^{-1}$  πετρώματος εμφανίζονται να είναι εκείνες που απαντώνται συνηθέστερα στα ηφαιστειακά και ιζηματογενή πετρώματα αλλά τα λεπτόκοκκα αργιλικά πετρώματα και οι φωσφορίτες διακρίνονται από μέση τιμή συγκέντρωσης τα  $10-15 \text{ mg As kg}^{-1}$  πετρώματος. Το περιεχόμενο των μεταμορφωμένων πετρωμάτων σε αρσενικό αντικατοπτρίζει εκείνο των αρχικών πυριγενών ή ιζηματογενών πετρωμάτων.

Το αρσενικό σχηματίζει συχνά τις πιο πτητικές και διαλυτές φάσεις από τα περισσότερα στοιχεία με τα οποία συνδέεται και επομένως δεδομένου ότι είναι ευρύτερα

διασκορπισμένο, εναίσθητες μέθοδοι ανάλυσης έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό του. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για τα αποθέματα Au και Ag αλλά συνδέεται επίσης με τα στοιχεία Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb και Pt καθώς και με τα αποθέματα W και Zn.

Ενώ τα περισσότερα As-ορυκτά όπως ο αρσενοπυρίτης, ο  $As_2S_3$ , ο AsS και ο εναργίτης θεωρούνταν οι κύριες πηγές αρσενικού, σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστό του αρσενικού παράγεται ως υποπροϊόν της εξαγωγής Cu, Pb, Au και Ag από τα μεταλλεύματά τους.

### 1.2.1.2 Μητρικό υλικό

Τα ιζηματογενή πετρώματα (σχιστόλιθοι) περιέχουν σημαντικά υψηλότερα επίπεδα As (<1-900 mg As kg<sup>-1</sup> πετρώματος) από τους ψαμμίτες και τους ασβεστολίθους (<1-20 mg As kg<sup>-1</sup> πετρώματος). Τα πετρώματα των φωσφορικών αλάτων περιέχουν αρσενικό της τάξης των 1-200 mg As kg<sup>-1</sup> πετρώματος.

Μέση τιμή συγκέντρωσης του στοιχείου αυτού σε 2691 μη ρυπασμένα εδάφη ήταν τα 10 mg As kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους (Berrow, 1984). Στην Πολωνία, 127 εδάφη (Dudka και Market, 1992) χαρακτηρίστηκαν από γεωμετρικό μέσο όρο συγκέντρωσης αρσενικού τα 2,63 mg As kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους (εύρος 0,5-15 mg As kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους), με τα αμμώδη εδάφη να έχουν τη χαμηλότερη μέση συγκέντρωση (1,99 mg As kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους) και τα ιλιωδή εδάφη να διακρίνονται από τις υψηλότερες συγκεντρώσεις (4,62 mg As kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους).

Παρόμοιες χαμηλές τιμές συγκεντρώσεως As (1,1 mg kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους) έχουν βρεθεί σε αμμώδη εδάφη στη Γερμανία (Severson *et al.*, 1992). Τα αποτελέσματα από 2982 εδάφη στην ηπειρωτική Κίνα, συμπεριλαμβανομένου του Θιβέτ, έδωσαν τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων As (9,2 mg As kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους).

Τα lithosols (terra rossa και purplish) και τα εδάφη των κρύων-ορεινών περιοχών (felic inceptisol) είχαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις γεωμετρικού μέσου όρου (16-17 mg As kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους) και τα alfisols τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις (4,95 mg As kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους) (Chen *et al.*, 1991). Οι τιμές αυτές μπορούν να συγκριθούν με εκείνες σε

μια μεταλλοποιημένη περιοχή και τα περίχωρά της όπου τα εδάφη σε βάθος 0-5 cm. είχαν μέσες συγκεντρώσεις As τα  $424 \text{ mg kg}^{-1}$  ξηρού εδάφους (Culbard και Johnson, 1984).

#### 1.2.1.3 Λιπάσματα και φυτοφάρμακα

Οι ενώσεις αρσενικού έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως φυτοφάρμακα για χρονική διάρκεια εκατό ετών, αλλά η χρήση τους τείνει να μειωθεί, (υποδιπλασιάστηκε στη δεκαετία 1970-1980). Παρατηρείται ανησυχία για τη συγκέντρωση υπολειμμάτων αρσενικού στα εδάφη και στα ιζήματα λιμνών που έχει εμφανιστεί μετά από τη χρήση μεγάλων ποσοτήτων ανόργανων αρσενικούχων ενώσεων.

Η παγκόσμια χρήση ανέρχεται σε 8000 τόννους αρσενικού το έτος ως ζιζανιοκτόνο, σε 12000 τόννους αρσενικού το έτος ως αποφυλλωτικό βαμβακιού και σε 16000 τόννους αρσενικού το έτος ως συντηρητικά ξύλων (Chilvers και Peterson, 1987). Το ποσοστό εφαρμογής των φυτοφαρμάκων είναι γενικά της τάξης των  $2-4 \text{ kg As ha}^{-1}$ , αλλά μεγαλύτερες ποσότητες διμεθυλ-αρσενικικού οξέος μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τα ποσοστά εφαρμογής να είναι μέχρι τρεις φορές μεγαλύτερα (National Academy of Science, 1977).

Επιπλέον, οι μικρές ποσότητες οργανικών ενώσεων του αρσενικού χρησιμοποιούνται ως πρόσθετες ουσίες ζωικών τροφών, σε ποσοστό  $10-50 \text{ mg As kg}^{-1}$  τροφής, για να προωθήσουν την αύξηση των κοτόπουλων και των χοίρων. Οι ενώσεις εικρίνονται γρήγορα, συχνά με μικρή χημική μετατροπή που έχει φαινομενικά πραγματοποιηθεί.

Τα εδάφη έχουν επηρεαστεί λιγότερο από τη συγκέντρωση αρσενικού από ότι τα υδρόβια ιζήματα (Woolson, 1983). Η έλλειψη μακροχρόνιας συγκέντρωσης αρσενικού στα εδάφη εξηγείται με την πτητικότητα των αρσενικικών ενώσεων από τους μικροοργανισμούς και τη διύλιση. Η κινητικότητα στα υδρόβια ιζήματα εμφανίζεται μειωμένη από την παρουσία άφθονων ενυδατωμένων οξειδίων και σουλφιδίου του σιδήρου (Siami *et al.*, 1987).

Τα λιπάσματα φωσφορικού άλατος είναι μια πιθανή πηγή εισροής As στα εδάφη. Η συγκέντρωση As στα λιπάσματα ποικίλει ανάλογα με την πηγή του πετρώματος του φωσφορικού άλατος που χρησιμοποιείται για να παραχθεί το λίπασμα, αλλά οι εκτιμήσεις για το UK, (Αγγλία), δείχνουν ένα μέσο φορτίο  $7,7 \text{ mg As kg}^{-1}$  πετρώματος φωσφορικού άλατος (Hutton και Symon, 1986).

Αυτό δείχνει ότι, χρησιμοποιώντας ένα μέσο ποσοστό λιπάσματος,  $54,5 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ , η ετήσια προσθήκη As σε καλλιεργήσιμο έδαφος στο UK είναι περίπου  $0,12 \text{ mg As m}^{-2}$ . Αυτό είναι ισοδύναμο με μια αύξηση As συγκέντρωσης μικρότερη από 0,005%.

Τα επίπεδα αρσενικού στα λιπάσματα αζώτου και καλίου είναι ασήμαντα και οι ποσότητες προστιθέμενου αρσενικού μέσω της ασβέστωσης είναι επίσης μικρές, απεικονίζοντας τις μικρές συγκεντρώσεις αρσενικού που γενικά απαντώνται στους ασβεστολίθους.

Οι συγκεντρώσεις αρσενικού στην κοπριά αντανακλούν το είδος της τροφής των ζώων από τα οποία προέρχεται. Υπάρχει γενικά χαμηλό επίπεδο αρσενικού στα χόρτα εκτός από την περίπτωση προσθήκης αρσενικού στους παράγοντες αυξήσεως.

Σε αυτές τις περιπτώσεις η συγκέντρωση αρσενικού στην κοπριά κυμαίνεται από 30 μέχρι  $40 \text{ mg As kg}^{-1}$  ξηρού βάρους, αλλά δε φαίνεται να υπάρχει σημαντική αύξηση στη συγκέντρωση As στους καρπούς που προέρχονται από εδάφη που έχουν δεχθεί κοπριά (Woolson, 1983).

#### 1.2.1.4 Ατμοσφαιρικές αποθέσεις

Η σχετικά υψηλή εξάτμιση των αρσενικών ενώσεων έχει ως αποτέλεσμα ο γεωχημικός κύκλος του αρσενικού να περιέχει σημαντικά συστατικά που φτάνουν στο έδαφος μέσω της ατμόσφαιρας. Η αέρια φάση έχει υπολογιστεί ότι αποτελεί μόνο το 7% του ατμοσφαιρικού φορτίου, με το υπολειμματικό αρσενικό να συνδέεται με τη μοριακή φάση.

Εκτίμηση της ατμοσφαιρικής ροής προτείνει μια τιμή εισροής As της τάξης των 73540 τόννων ανά έτος με μια αναλογία 60:40 μεταξύ των φυσικών και ανθρωπογενών πηγών (Chilvers και Peterson, 1987).

Οι μετρήσεις των αποθέσεων αρσενικού στις διάφορες αγροτικές περιοχές στην Αγγλία έχουν δώσει τιμές συγκεντρώσεως As της τάξεως των  $0,8\text{-}5,5 \text{ mg m}^{-2} \text{ έτος}^{-1}$  (Cawse, 1980).

Σε παγκόσμια κλίμακα, το μέσο ποσοστό αύξησης της συγκεντρώσεως του As θα ήταν περίπου 0,05% για το βόρειο ημισφαίριο και 0,02% για το νότιο ημισφαίριο, εάν τα μέσα ποσοστά απόθεσής του είναι  $0,44\text{-}0,50 \text{ mg As m}^{-2} \text{ έτος}^{-1}$  για το βόρειο ημισφαίριο και  $0,16\text{-}0,21 \text{ mg As m}^{-2} \text{ έτος}^{-1}$  για το νότιο ημισφαίριο.

Η ηφαιστειακή δράση είναι η σημαντικότερη φυσική πηγή εισροής αρσενικού μετά τη χαμηλή θερμοκρασία εξάτμισης και σε μια τοπική κλίμακα θα είναι η κυρίαρχη ατμοσφαιρική πηγή. Η τήξη του Cu είναι η μεγαλύτερη εισροή, που αντιπροσωπεύει περίπου το 40% ανθρωπογενούς προελεύσεως, με την καύση άνθρακα να είναι η επόμενη σημαντικότερη.

Μια εκτίμηση για τις εκπομπές As στην Ευρώπη το 1979 (Pacyna, 1983), έδωσε μια συνολική εκπομπή As της τάξεως των 6500 τόννων από 28 χώρες, με το 65% του συνόλου να προέρχεται από τρεις χώρες (ΕΣΣΔ, Δυτ. Γερμανία και Πολωνία) με τρεις άλλες χώρες (Βέλγιο, Ισπανία και Γαλλία) να αποτελούν το υπόλοιπο 14% της συνολικής εκπομπής.

#### 1.2.1.5 Ιλύς βιολογικού καθαρισμού

Τα επίπεδα αρσενικού στην ιλύ βιολογικού καθαρισμού εξαρτώνται από το βαθμό εκβιομηχάνισης της περιοχής που εξυπηρετείται από το σύστημα βιολογικού καθαρισμού. Το αρσενικό προέρχεται κυρίως από την επιφανειακή απορροή και τα υπολείμματα από τη χρήση φυτοφαρμάκων. Τα απορρυπαντικά φωσφορικού άλατος προσθέτουν μικρές ποσότητες στα εδάφη και τα βιομηχανικά απόβλητα αποχέτευσης, ιδιαίτερα από τη βιομηχανία επεξεργασίας μετάλλων, μπορούν να προσθέσουν σημαντικές ποσότητες.

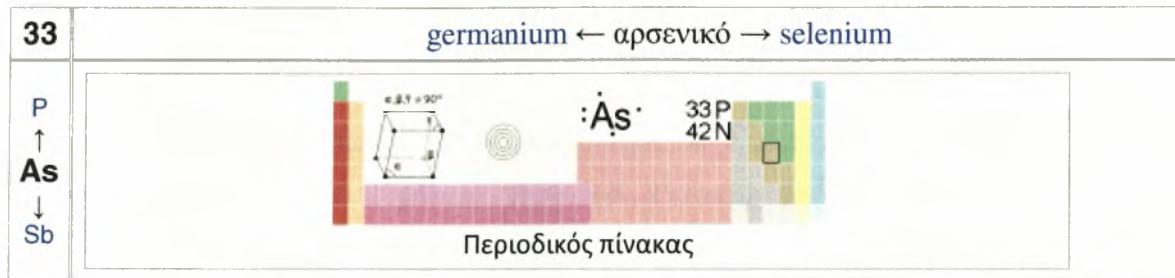
Συγκεντρώσεις As της τάξεως των  $0\text{-}188 \text{ mg As kg}^{-1}$  ξηρού βάρους έχουν αναφερθεί (Woolson, 1983) και για την Αγγλία με μέσο όρο τα  $8 \text{ mg As kg}^{-1}$  ξηρού βάρους στην ιλύ βιολογικού καθαρισμού που προέρχεται από ένα γεωργικό έδαφος, έναντι  $10 \text{ mg As kg}^{-1}$  ξηρού βάρους στο σύνολο των βρετανικών ποσοτήτων ιλύος από βιολογικό καθαρισμό (Hutton και Symon, 1986).

Σε χαρακτηριστικό ποσοστό προσθήκης 5 τόννων ιλύος εκτάριο $^{-1}$ , το ποσοστό προσθήκης As είναι τα  $4 \text{ mg m}^{-3}$ . Αυτό είναι πάνω από 30 φορές μεγαλύτερο από αυτό για την προσθήκη από λίπασμα φωσφορικού άλατος, και αντιπροσωπεύει μια αύξηση περίπου 0,15% στα ανώτερα 20 cm του εδάφους.

Επειδή η περιοχή που χρησιμοποιείται για τη διάθεση της ιλύος βιολογικού καθαρισμού είναι πολύ μικρότερη από αυτή στην οποία εφαρμόζονται τα λιπάσματα φωσφορικού άλατος, περίπου 2,5 τόννοι As έτος $^{-1}$  προστίθεται με την εφαρμογή ιλύος και 6,1 τόννοι As έτος $^{-1}$  με την εφαρμογή λιπάσματος φωσφορικού άλατος στην Αγγλία.

Μια εκτίμηση (Alloway και Jackson, 1991), της συνολικής εισαγωγής αρσενικού στα εδάφη από την ιλύ βιολογικού καθαρισμού δίνει μια τιμή  $0,01\text{-}0,25 \times 10^6 \text{ kg As έτος}^{-1}$ . Η αποδεκτή συγκέντρωση αρσενικού στην ιλύ βιολογικού καθαρισμού που προστίθεται στο έδαφος ποικίλει από  $10 \text{ mg As kg}^{-1}$  ιλύος (Νορβηγία, Βέλγιο) σε  $75 \text{ mg As kg}^{-1}$  ιλύος (Καναδάς).

### 1.2.2 Χημική συμπεριφορά του As στο έδαφος



Το αρσενικό έχει εξωτερική ηλεκτρονική διαμόρφωση  $4s^2 4p^3$  και βρίσκεται στην ομάδα του αζώτου (N, P, As, Sb, Bi). Η μείωση της ηλεκτροαρνητικότητας αυτής της ομάδας δεν είναι επαρκής για να δώσει μεταλλικό χαρακτήρα στο αρσενικό ή για να παραγάγει απλά κατιόντα. Το αρσενικό περιγράφεται συχνά ως μεταλλοειδές, αλλά για τους σκοπούς της περιγραφής της χημικής συμπεριφοράς του στο έδαφος μπορεί να θεωρηθεί ως αμέταλλο που σχηματίζει ομοιοπολικές ενώσεις ή βρίσκεται ως ανιόν.

Υπάρχει μια προφανής ομοιότητα μεταξύ της χημείας του αρσενικού και του φωσφόρου δεδομένου ότι και τα δύο διαμορφώνουν συνήθως άλατα (αρσενικικό και φωσφορικό άλας) στο πέμπτο στάδιο οξείδωσης στα εδάφη. Το αρσενικό βρίσκεται επίσης στο τρίτο στάδιο οξείδωσης στα εδάφη σχηματίζοντας σύμπλοκα με το φωσφόρο.

Οι οξειδωτικές συνθήκες στη γήινη επιφάνεια κάτω από την οποία πραγματοποιείται η διάβρωση, οδηγούν στο σχηματισμό οξυ-ανιόντων ευρισκόμενα στο πέμπτο στάδιο οξείδωσης. Τα εύρη των κανονικών δυναμικών οξειδοαναγωγής (Eh) και της τιμής του pH στα εδάφη μπορούν να οδηγήσουν είτε σε πεντασθενές As(V) είτε σε τρισθενές As(III) με τη μικροβιακή δραστηριότητα να προκαλεί τη μεθυλώση, διμεθυλώση και αλλαγή στο στάδιο οξείδωσης ως και στην παρουσία μορφών του θείου. Εάν η οξειδοαναγωγική ικανότητα είναι αρκετά χαμηλή, μπορεί να ευνοήσει το σχηματισμό ορυκτών S-As (Moore *et al.*, 1988). Η παρουσία ορυκτών της αργίλου, οξειδίων Fe-Al και οργανικής ουσίας ενδέχεται να επηρεάσει τη διαλυτότητα του As και το ποσοστό οξείδωσής του.

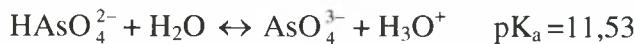
Οι χημικές ισορροπίες για το αρσενικώδες (As(III)) και το αρσενικικό οξύ (As(V)) σε υδατικά διαλύματα παρουσιάζονται κατωτέρω. Οι τιμές pKa δείχνουν ότι τα είδη που

πρέπει να είναι θερμοδυναμικά σταθερότερα πέρα από τις κανονικές τιμές του pH στο έδαφος 4-8, θα είναι τα:

- $H_3AsO_3$  (τιμή pH= 9),
- $H_2AsO_4^-$  (τιμή pH =2-7)
- $HAsO_4^{2-}$  (τιμή pH > 7)

### Σταθερές χημικής ισορροπίας pKa

#### Αρσενικό οξύ



#### Αρσενικώδες οξύ



Όταν η τιμή του κανονικού δυναμικού οξειδοαναγωγής, Eh είναι + 300mV σε τιμή pH=4 και -100mV σε τιμή pH=8, το αρσενικώδες οξύ,  $H_3AsO_3$ , γίνεται θερμοδυναμικά η σταθερότερη ένωση As (National Research Council of Canada, 1978). Το ποσοστό αλλαγής στο στάδιο οξειδωσης με την αλλαγή στη σχέση Eh-pH δεν είναι πολύ αντιπροσωπευτικό στα υδάτινα συστήματα. Επομένως, το ποσοστό του As στις διάφορες ενώσεις που βρίσκεται στους εδαφικούς πόρους μπορεί να μην αντιστοιχεί στην αναμενόμενη κατανομή.

Αλλαγή στην αναλογία πεντασθενούς και τρισθενούς As, As(V) σε As (III), μπορεί να επέλθει άμεσα από τις αλλαγές στις τιμές κανονικού δυναμικού οξειδοαναγωγής και τιμών pH του εδάφους, (Eh-pH), με την παρουσία μικροοργανισμών να επηρεάζει επίσης την πορεία της αντίδρασης.

Οι αντιδράσεις βιομεθυλίωσης του As, εξαρτώνται και από τους μικροοργανισμούς και τις παρούσες ενώσεις As (National Research Council of Canada, 1978). Κάποιοι μικροοργανισμοί μπορούν πλήρως να μεθυλίωσουν ενώσεις As πέρα από ένα ευρύ φάσμα τιμών του pH, ενώ πολλοί άλλοι μικροοργανισμοί διακρίνονται από μικρό βαθμό μεθυλίωσης.

Οι εδαφικοί πόροι που συλλέχθηκαν στην περιοχή της κοιλάδας Tamar, στη νοτιοδυτική Αγγλία, όπου υπάρχουν φυσιολογικά υψηλά επίπεδα As που συνδέονται με υδροθερμικές αποθέσεις Sn-Cu-As περιείχαν το αρσενικό άλας, αρσενίτη και περιστασιακά το μονομεθυλαρσενικό οξύ (Haswell *et al.*, 1985).

Το αρσενικό άλας αποτέλεσε περίπου το 90% των διαλυτών ενώσεων As σε καλά αεριζόμενα εδάφη και το 15-40% σε αναερόβιες συνθήκες (κατακλυσμένα με ύδωρ εδάφη). Στα κατακλυσμένα εδάφη οι σημαντικότερες αρσενικικές ενώσεις ήταν ενώσεις τρισθενούς As, As(III), με ίχνη μόνο μονονεθυλο-αρσενικού οξέος. Γενικά, το ποσοστό τρισθενούς As, As(III) και μονονεθυλο-αρσενικού οξέος ήταν σχετικά σταθερό. Η μείωση του αρσενικού άλατος στον αρσενίτη μπορεί να επέλθει είτε από τη δράση των μικροοργανισμών είτε από μια αλλαγή στους φυσικοχημικούς όρους ανεξάρτητα από τη μικροβιακή δραστηριότητα.

Ο σχηματισμός του μονονεθυλο-αρσενικού οξέος δείχνει ότι μικροβιακή αντίδραση συμβαίνει σε κάποια εδάφη. Εδάφη στα οποία έχουν εφαρμοστεί αρσενικικά ζιζανιοκτόνα εχουν ως κυριότερο είδος μεθυλίωσης το διμεθυλοαρσενικό οξύ.

Η έκπλυση του αρσενικού στα εδάφη εμποδίζεται από την παρουσία ένυδρων οξειδίων του σιδήρου, του αργιλίου, του ποσοστού της αργύλου και της οργανικής ουσίας.

Έρευνα των Pierce και Moore (1980), έδειξε ότι η προσρόφηση του αρσενικού και του αρσενίτη στα άμορφα οξείδια του σιδήρου καταδεικνύει την ύπαρξη δύο διαδικασιών. Η άμεση προσρόφηση θα μπορούσε να περιγραφεί με την ισόθερμη καμπύλη του Langmuir.

Οι Elkhatib *et al.* (1984), βρήκαν ότι η παρουσία του αρσενίτη στους εδαφικούς ορίζοντες A και B σε πέντε εδάφη στη Virginia των H.P.A. περιγραφόταν καλύτερα από την ισόθερμη του Freundlich. Οι διαφορές στο ποσοστό προσρόφησης εξηγήθηκαν λόγω των διαφορών στις τιμές pH των εδάφους και στην περιεκτικότητα σε  $Fe_2O_3$  και σε άνθρακα.

Το ποσό της εκρόφησης του As(III) ήταν χαμηλό αλλά συσχετίστηκε με το pH και το  $Fe_2O_3$ .

Η κατανομή του αρσενικού σε ορισμένα όξινα εδάφη στον Καναδά (εξαιτίας της παρουσίας του θειικού οξέος), που συλλέχθηκαν από τις ανώτερες καλά-αποστραγγιζόμενες περιοχές και από τις κακώς αποστραγγιζόμενες επικλινείς περιοχές παρουσιάζεται από τους Dudas *et al.*, (1987, 1988).

Η συγκέντρωση As στα καλώς-αποστραγγιζόμενα εδάφη ήταν της τάξης των 5-10 mg As kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους στον A ορίζοντα και αυξήθηκε σε 30-50 mg As kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους στο B και C ορίζοντα. Αυτό το εδαφικό προφίλ ήταν παρόμοιο με αυτό σε άλλα δασικά εδάφη του γ τύπου Grey Luvisol, εκτός από τα όξινα εδάφη θειικού άλατος που περιέχουν περίπου 10 φορές περισσότερο αρσενικό. Κακώς αποστραγγιζόμενα εδάφη Gleysolic περιέχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις αρσενικού με τα υψηλότερα γειτονικά εδάφη, ένδειξη μιας έλλειψης μεταφοράς κατά την κλίση του εδάφους.

Οι πλούσιοι σε οργανική ουσία ορίζοντες των εδαφών Gleysolic περιείχαν μικρή συγκέντρωση αρσενικού. Αυτό αποτέλεσε την απόδειξη ότι η μικροβιακή δραστηριότητα που παρήγαγε πτητικά αρσενικικά συστατικά ήταν υπεύθυνη για την απώλεια αρσενικού μέσω εξάτμισης. Η αύξηση της συγκέντρωσης του αρσενικού στον ορίζοντα B έναντι του C ήταν μικρή, αποδεικνύοντας ότι η μετακίνηση του στοιχείου αυτού από τον A ορίζοντα ήταν μικρή.

### 1.2.3 Σχέση φυτού-εδάφους

Η περιεκτικότητα σε As των εδώδιμων φυτών είναι γενικά χαμηλή, προσεγγίζοντας συχνά το όριο ανίχνευσης, ακόμα και όταν αυξάνονται οι εισροές As στα εδάφη (Ministry of

Agriculture, Fisheries and Food, 1982). Πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι σε διάφορους εδαφολογικούς τύπους με το ίδιο ποσοστό αρσενικού, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του στοιχείου αυτού παρατηρήθηκαν στα φυτά που αναπτύχθηκαν σε αργιλώδη και ίλινδη εδάφη και οι υψηλότερες τιμές σε εδάφη που περιείχαν ορυκτά της αργίλου και οξείδια Fe-Al.

Η συγκέντρωση του As στα μονοκότυλα και δικοτυλήδονα φυτά δε διαφέρει σημαντικά στα εδάφη.

Οι ρίζες περιέχουν υψηλότερα επίπεδα αρσενικού από τους μίσχους, τα φύλλα ή τους καρπούς. Από αποτελέσματα πειραμάτων στις όχθες των ποταμών Rhône και Meuse, βρέθηκε η υψηλότερη συγκέντρωση As στα ραδίκια ίση με  $0.8\text{-}21 \text{ mg As kg}^{-1}$  ξηρής μάζας.

Η διαθεσιμότητα αρσενικού στα εδάφη επηρεάζεται από τις μεταβολές στις τιμές του pH του εδάφους. Γενικά υπάρχει μια αύξηση της τοξικής δράσης του αρσενικού στα φυτά με την αύξηση της οξύτητας των εδαφών, ιδιαίτερα σε τιμές  $\text{pH} < 5$  καθόσον οι ενώσεις του αρσενικού με το σίδηρο και το αργίλιο γίνονται πιο διαλυτές. Παρόλα αυτά, η πρόσληψη αρσενικού από τα φυτά μπορεί να αυξηθεί στα εδάφη με υψηλότερες τιμές pH (Campbell *et al.*, 1985).

Η τοξική δράση του αρσενικού στα φυτά αυξάνει με παρατεταμένες συνθήκες ξηρασίας, όπως αποδεικνύεται από τον αποχρωματισμό της ρίζας που ακολουθείται από τη νέκρωση των ακρών των φύλλων. Η ευαισθησία των φυτών στο αρσενικό εξαρτάται από την ικανότητά τους να προσλαμβάνουν και να μεταφέρουν ή όχι το στοιχείο αυτό στα φυτικά τους μέρη. Το φασόλια και τα άλλα όσπρια είναι μεταξύ των πιο ευαίσθητων φυτών στην τοξικότητα του αρσενικού σύμφωνα με την έκθεση του NRCC (National Research Council of Canada, 1978).

Το "διαθέσιμο" αρσενικό στο έδαφος είναι πιο αξιόπιστος δείκτης της φυτοτοξικότητας από ότι η συνολική συγκέντρωση αρσενικού.

Στα πηλώδη και αργιλώδη εδάφη η προσθήκη φωσφορικού άλατος βελτίωσε την παραγωγή των καλλιεργούμενων φυτών. Στα περισσότερα αμμώδη εδάφη καμία βελτίωση δεν παρατηρήθηκε παρά μόνο αύξηση της τοξικής δράσης του As (παρατηρήθηκε επίσης

μια αύξηση στο "διαθέσιμο" αρσενικό στο έδαφος). Οι ανωτέρω διαφορές οφείλονται στην ανταγωνιστική δράση του φωσφορικού και του αρσενικικού άλατος.

Τα δυσμενή αποτελέσματα στα φυτά από την παρουσία As στα επιφανειακά εδάφη δύναται να μειωθούν με βαθιές αρόσεις μέσω: (I) της διάλυσης (II) της ύπαρξης επιφανειών προσρόφησης (ειδικά με την παρουσία οξειδίων Fe-Al στον Β εδαφικό ορίζοντα) και (III) μετακίνησης του αρσενικού κάτω από τη ζώνη του ριζικού συστήματος.

Η πρόσληψη αρσενικικών ενώσεων από τα φυτά με διαφυλλικά ζιζανιοκτόνα είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτή από εδάφους. Τα υπολείμματα από την εφαρμογή αυτών των ζιζανιοκτόνων οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού στο έδαφος και κατά συνέπεια σε εμφάνιση τοξικών συμπτωμάτων στα φυτά.

Επειδή οι συγκεντρώσεις αρσενικού στα φυτά είναι γενικά χαμηλές η λήψη αυτού από τα ζώα είναι επίσης χαμηλή. Εντούτοις, η άμεση κατάποση εδάφους από τα ζώα είναι μια σημαντική πηγή αρσενικού για το ζωικό κεφάλαιο (Thornton και Abrahams, 1983).

#### 1.2.4 Ρυπασμένα εδάφη

Στην νοτιοδυτική Αγγλία 722 km<sup>2</sup> (7,9% της έκτασης του εδάφους που μελετήθηκε) έχουν περιγραφεί ως ρυπασμένες εκτάσεις βάσει των συσχετισμών μεταξύ των συγκεντρώσεων του αρσενικού στο έδαφος και των συγκεντρώσεων του αρσενικού στα ιζήματα των ρευμάτων (Abrahams και Thornton, 1987). Η ρύπανση αυτή οφείλεται κατά κύριο λόγο στη φυσική ανοργανοποίηση του As παρά σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Η τήξη μετάλλων, ειδικά του χαλκού και η καύση ορυκτών καυσίμων, ιδιαίτερα εάν υπάρχουν χαμηλές καπνοδόχοι, μπορούν να οδηγήσουν στη ρύπανση των εδαφών και των καλλιεργειών στις περιβάλλουσες περιοχές.

Στην Πολωνία, η συγκέντρωση αρσενικού στα λαχανικά ποικίλει σε σχέση με την απόσταση των καλλιεργήσιμων εκτάσεων από τις βιομηχανικές πηγές (Grajeta, 1987). Ο μέσος όρος συγκέντρωσης αρσενικού σε 16 είδη λαχανικών σε μη-ρυπασμένη περιοχή

βρέθηκε ίση με  $0,05 \text{ mg As kg}^{-1}$  χλωρής μάζας. Για την ίδια λαχανικά η μέση τιμή της συγκέντρωσης As ήταν:

- $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$  χλωρής μάζας πλησίον σταθμών παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος με ορυκτά καύσιμα,
- $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$  χλωρής μάζας πλησίον βιομηχανιών υπερφωσφορικών λιπασμάτων και
- $0,18 \text{ mg kg}^{-1}$  χλωρής μάζας πλησίον χυτηρίων.

Το αρσενικό στην ατμόσφαιρα προέρχεται από τους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος με κάρβουνα, όπως επίσης και από την ιπτάμενη τέφρα (fly-ash). Το ποσοστό του αρσενικού που είναι υδατοδιαλυτό ποικίλλει, και η τιμή που εξαρτάται από τη μέθοδο προσδιορισμού. Το 1% του αρσενικού που προέρχεται από την ιπτάμενη τέφρα του άνθρακα από 3 εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας στη Μεγάλη Βρετανία ήταν υδατοδιαλυτό, ενώ η ιπτάμενη τέφρα στις ΗΠΑ περιείχε 4% αρσενικού σε υδατοδιαλυτή μορφή. Η χρήση της τέφρας από καύσιμα σε έδαφος στο UK δεν έχει αναφερθεί να δημιουργεί πρόβλημα τοξικότητας στα καλλιεργούμενα φυτά.

Η ρύπανση των εδαφών από την τήξη των μη σιδηρούχων μετάλλων είναι πολύ σημαντική, η δε μέση υπολογιζόμενη συγκέντρωση As στην ατμόσφαιρα είναι περίπου  $1,5 \text{ kg As t}^{-1}$  παραγόμενου χαλκού,  $0,4 \text{ kg As t}^{-1}$  παραγόμενου μολύβδου και  $0,65 \text{ kg As t}^{-1}$  παραγόμενου ψευδαργύρου (Chilvers και Peterson, 1987).

Τα ρυπασμένα με αρσενικό εδάφη στην Ιαπωνία βρέθηκαν να περιέχουν αρσενικικό άλας, όξινο και διμεθυλο-αρσενικικό οξύ στο κλάσμα του εκχυλίσιμου αρσενικού, μικρότερο από το 50% του συνόλου του αρσενικού (Takamatsu *et al.*, 1982). Το ποσοστό του διμεθυλο-αρσενικικού οξέος αυξήθηκε καθώς το ποσοστό του μονομεθυλ-αρσενικικού οξέος μειώθηκε.

Η Ευρωπαϊκή Κοινότητα καθόρισε ως ανώτατη αποδεκτή συγκέντρωση αρσενικού στα καλλιεργούμενα εδάφη στα οποία γίνεται εφαρμογή ιλύος βιολογικού καθαρισμού τα  $20 \text{ mg As kg}^{-1}$  ξηρού εδάφους.

### 1.3 Ισόθερμες και μοντέλα προσρόφησης

Η προσρόφηση ιόντων σε ανόργανα κολλοειδή (φυσικά ή όχι) επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Από τους πιο σημαντικούς είναι η συγκέντρωση του προσροφημένου ιόντος, το pH του διαλύματος, η ιοντική ισχύς του διαλύματος, η θερμοκρασία, η φύση του προσροφημένου ιόντος και του ηλεκτρολύτη.

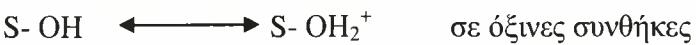
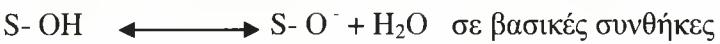
#### A. Συγκέντρωση προσροφημένου ιόντος

Γενικά αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος, την προσρόφηση του οποίου μελετάμε, στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης του. Η αύξηση αυτή όμως αυτή, δεν ακολουθεί τον ίδιο ρυθμό σε όλη το εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιούνται.

#### B. pH του διαλύματος

Το pH του διαλύματος είναι ένας από τους πλέον σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν και ρυθμίζουν την προσρόφηση. Τα στερεά που χρησιμοποιούνται στις μελέτες προσρόφησης φέρουν στις επιφάνειες τους εκτός από το μόνιμο αρνητικό φορτίο λόγω δομής, και φορτία το είδος των οποίων εξαρτάται από το pH του διαλύματος.

Έτσι αν μια επιφάνεια μπορούσε να παρασταθεί ως S- OH τότε αυτή θα έφερε φορτίο ανάλογα με το pH ( pH- depended charge).



Με βάση λοιπόν τις δύο παραπάνω αντιδράσεις είναι προφανές το συμπέρασμα ότι το κατά πόσο ένα κατιόν ή ανιόν είναι δυνατόν να προσροφηθεί από μια επιφάνεια εξαρτάται και από το pH του διαλύματος. Βέβαια για τις επιφάνειες αυτές η έννοια βασικές ή όξινες συνθήκες δε σχετίζεται άμεσα με τη διάκριση pH> 7 ή pH<7, αντίστοιχα. Η διάκριση σε

αυτή την περίπτωση γίνεται με βάση το σημείο μηδενικού φορτίου, την τιμή δηλαδή του pH του διαλύματος στην οποίο το συνολικό φορτίο της επιφάνειας είναι μηδενικό. Έτσι για pH μεγαλύτερο από το σημείο μηδενικού φορτίου οι συνθήκες θεωρούνται βασικές, ενώ για μικρότερο pH θεωρούνται όξινες.

Γενικά η προσρόφηση ενός κατιόντος αυξάνεται όσο αυξάνει η τιμή του pH του διαλύματος, ενώ ενός ανιόντος όσο το pH ελαττώνεται.

### Γ. Ιοντική ισχύς του διαλύματος

Η συγκέντρωση και η φύση του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στη μελέτη της προσρόφησης επηρεάζουν το φαινόμενο κυρίως όσον αφορά τη συγκέντρωση του ιόντος που προσροφάται.

Ο ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται στα πειράματα προσρόφησης με σκοπό να εξασφαλισθεί ότι σε όλη τη σειρά των δειγμάτων θα έχουμε την ίδια ιοντική ισχύ. Πολλές φορές ο ηλεκτρολύτης συμμετέχει ανταγωνιστικά στη διαδικασία της προσρόφησης. Για παράδειγμα σε πειράματα προσρόφησης Cu από ζεόλιθο παρουσία KCl ως ηλεκτρολύτη, διαπιστώθηκε ότι συγχρόνως με τη δέσμευση του Cu, λαμβάνει χώρα και δέσμευση K και μάλιστα σε ποσοστό 12,4% όταν ο ηλεκτρολύτης έχει συγκέντρωση 0.1N.

Όμως η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, στα πραγματικά συστήματα, γενικά προκαλεί ελάττωση στην προσρόφηση του ιόντος που μελετάμε.

Αυτό συμβαίνει γιατί η αύξηση της ιοντικής ισχύος έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα και μάλιστα ιόντων του ηλεκτρολύτη. Στο μεγαλύτερο ποσοστό των περιπτώσεων προσρόφησης που έχουν μελετηθεί, δεν μπορούμε να αποκλείσουμε την ύπαρξη ανταγωνιστικής προσρόφησης των ιόντων του ηλεκτρολύτη πάνω στην επιφάνεια. Καθώς λοιπόν η παρουσία των ιόντων του ηλεκτρολύτη γίνεται εντονότερη ( με την αύξηση της ιοντικής ισχύος) αυτά ανταγωνίζονται και επικρατούν έναντι των ιόντων που μελετάμε τα οποία συνήθως βρίσκονται σε πολύ μικρή συγκέντρωση στο διάλυμα.

Εκτός από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κατέχει και το είδος του κατιόντος ή ανιόντος που φέρει ο ηλεκτρολύτης, καθώς και η ικανότητα αυτών να προσροφώνται στην εξεταζόμενη επιφάνεια.

#### **Δ. Φάση του προσροφημένου ιόντος**

Η έκταση της δέσμευσης ενός ιόντος από μία επιφάνεια εξαρτάται από τη σταθερά σύνδεσης του ιόντος με την επιφάνεια. Όλα τα ιόντα δεν προσροφώνται και δεν συγκρατούνται από μια επιφάνεια με τον ίδιο τρόπο. Έτσι τα  $\text{PO}_4^{3-}$  προσροφώνται σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση και πιο ισχυρά από τα  $\text{SO}_4^{2-}$  αλλά και από τα αλογόνα. Από τα αλογόνα, το ιώδιο λόγω του μεγάλου μεγέθους του προσροφάται πιο δύσκολα από τα άλλα.

Για τα μέταλλα η έκταση δέσμευσης τους σε κάποιο προσροφητή εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες των μετάλλων όσο και από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του προσροφητή.

#### **Ισόθερμες προσρόφησης**

Μετά την αρχική επαφή του στερεού προσροφητικού και της προ προσρόφηση ουσίας και με την πάροδο του χρόνου επέρχεται ισορροπία μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας και της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί από το στερεό. Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται με τον όρο προσροφητική ισορροπία, όρος που δηλώνει την δυναμική ισορροπία μεταξύ προσροφημένης και μη προσροφημένης ουσίας που υφίσταται μεταξύ των δύο φάσεων.

Η ισορροπία αυτή γενικά παριστάνεται με το σχήμα

Προσροφημένη ουσία  $K_a / K_d$ . Μη προσροφημένη ουσία, όπου  $K_a$  και  $K_d$  οι σταθερές προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα.

Στη συνέχεια εξετάζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της προσρόφησης. Οι πιο γνωστές από αυτές είναι οι εξισώσεις Langmuir, Freundlich και Temkin.

### Εξίσωση Langmuir

Αν ένα αέριο A προσροφάται πάνω σε μια επιφάνεια S σύμφωνα με τη σχέση:

$$A + S \frac{K_d}{K_a} A \dots S$$

τότε ισχύει  $R_a = k_a P(1 - \theta)$  και  $R_d = k_d \theta$ ,

όπου P είναι η πίεση του αερίου,  $1 - \theta$  το ακάλυπτο κλάσμα της επιφάνειας,  $\theta$  το κλάσμα της επιφάνειας που έχει καλυφθεί με το προσροφούμενο υλικό σε μονομοριακό στρώμα,  $R_a$  η ταχύτητα προσρόφησης του υλικού A πάνω στην επιφάνεια S και  $R_d$  η ταχύτητα εκρόφησής του:

Από την εξίσωση Arhenius έχουμε:

$$k_a = A_a e^{-E_a/RT}$$

$$k_d = A_d e^{-E_d/RT}$$

Στην κατάσταση ισορροπίας όπου οι ταχύτητες των δύο αντίθετων φαινομένων, της προσρόφησης και της εκρόφησης είναι ίσες ισχύει:

$$R_a = R_d \Rightarrow k_a P(1 - \theta) = k_d \theta \Rightarrow A_a e^{-E_a/RT} (1 - \theta) = A_d e^{-E_d/RT}$$

$$\theta \Rightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a e^{-E_a/RT}}{A_d e^{-E_d/RT}} \Leftrightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a}{A_d} e^{(E_d - E_a)/RT} \Rightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a}{A_d} e^{-\Delta H_a / RT}$$

,όπου  $\Delta H_a$  είναι η θερμότητα προσρόφησης.

Η θεωρία Langmuir στη συνέχεια κάνοντας την παραδοχή ότι  $\Delta H_a = \sigma \alpha \theta$  καταλήγει στην σχέση μόνον Κ σταθερά.

Προκύπτει λοιπόν ότι:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K P$$

Έστω ότι  $V$  ο όγκος του αερίου που έχει προσροφηθεί σε πίεση  $P$  στην ισορροπία ανά μονάδα μάζας στερεού και  $V_m$  ο όγκος του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας στερεού στην ίδια πίεση  $P$ , ώστε να καλυφθεί πλήρως το μονομοριακό στρώμα ( η μέγιστη προσρόφηση), τότε:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{V/V_m}{1-V/V_m} = KP \Rightarrow V = \frac{V_m KP}{1+KP} \Rightarrow \frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{KV_m}$$

Ο αριστερός όρος της παραπάνω εξίσωσης εκφράζει το ποσοστό επιφανείας που μπορεί να καλυφθεί από προσροφημένο υλικό. Η γραφική παράσταση του όρου  $P/V$  σε συνάρτηση με την  $P$  θα πρέπει να δώσει ευθεία γραμμή με κλίση  $1/V_m$  και τομή με τον άξονα  $P/V$  ίση με  $1/KV_m$ .

Σε χαμηλές πιέσεις όπου το  $P$  τείνει στο μηδέν η Langmuir παίρνει τη μορφή  $V = V_m KP$ . Αυτή η εξίσωση είναι γνωστή ως ισόθερμος Henry.

Σε υψηλές πιέσεις, η επιφάνεια του στερεού τείνει να καλυφθεί πλήρως από το μονομοριακό στρώμα και τότε  $V = V_m$ .

Η μορφή της ισόθερμης σε ενδιάμεσες από τις οριακές τιμές πίεσης, εξαρτάται από την τιμή της σταθεράς  $K$  και συνεπώς από την θερμοκρασία. Όπως αναφέρθηκε η θεωρία Langmuir προϋποθέτει σταθερή θερμότητα προσρόφησης. Η προϋπόθεση αυτή σήμερα θεωρείται λανθασμένη. Πάντως για αρκετά συστήματα αερίου- στερεού αλλά και υγρού- στερεού, η Langmuir δίνει πολύ καλά αποτελέσματα.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εξίσωση Langmuir (Metcalf & Eddy, 1991):

- Ισχύει με την προϋπόθεση ότι σχηματίζεται μονομοριακό στρώμα προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια.
- Ισχύει με την προϋπόθεση ότι η θερμότητα προσρόφησης  $\Delta H_a$  διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου και είναι ανεξάρτητη από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από προσροφημένη ουσία.
- Δεν λαμβάνει υπόψη τυχόν μετατροπές της προσροφημένης ουσίας, συνέπεια αντιδράσεων, πάνω στην επιφάνεια.

- Η προσρόφηση περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές της επιφάνειας (εντοπισμένη προσρόφηση).

Μορφές ισόθερμης Langmuir που περιγράφει την προσρόφηση υγρού από στερεό υπόστρωμα.

Η εξίσωση Langmuir προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης υγρού από στερεό παίρνει τη μορφή:

$$\frac{x}{m} = \frac{(x/m)_{\max} KC}{1 + KC} \Leftrightarrow X = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC}$$

όπου  $x/m$  η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας στερεού δείγματος η οποία στη συνέχεια παριστάνεται ως  $X$ ,  $C$  η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας (Sawyer, McCarty & Parkin, 1994). Η εξίσωση Langmuir με αυτή την μορφή έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης. Έχει επίσης γίνει αντικείμενο κριτικής για την ορθότητα χρησιμοποίησή της στα συστήματα υγρού- στερεού όσον αφορά τουλάχιστον την περίπτωση που το στερεό είναι εδαφικό δείγμα ή ένα ορυκτό. Κάνοντας μετατροπές στην παραπάνω εξίσωση, προκύπτει:

$$X = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC} \Leftrightarrow X + XKC = X_{\max} KC \Leftrightarrow \frac{C}{X} = \frac{1 + KC}{X_{\max} K} \Leftrightarrow \frac{C}{X} = \frac{1}{X_{\max} K} + \frac{C}{X_{\max}}$$

Η παραπάνω εξίσωση στις περισσότερες περιπτώσεις δεν δίνει ευθεία όπως αναμένεται και αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι η θεωρία αναπτύχθηκε για να περιγράψει την προσρόφηση αερίων από στερεά. Στην προσρόφηση αερίου από στερεό, τα μόρια του αερίου προσροφώνται σε ενεργές θέσεις του στερεού (πόρους). Αντίθετα στην προσρόφηση υγρού από στερεό, η προσρόφηση σωματιδίων( μορίων ή ατόμων) συνεπάγεται την αντικατάσταση ενός άλλου σωματιδίου που βρίσκεται στην επιφάνεια του στερεού και το

οποίο περνά στο διάλυμα. Πρόβλημα στην χρησιμοποίηση της Langmuir παρατηρείται στον υπολογισμό της μέγιστης ποσότητας που μπορεί να προσροφηθεί από το υπόστρωμα. Η μέγιστη αυτή ποσότητα που υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης C/X σε συνάρτηση με το C, δεν συμπίπτει (σε πολλές περιπτώσεις) με την πειραματικά προσδιοριζόμενη. Για το λόγο αυτό η  $X_{max}$  υπολογίζεται συνήθως από την γραφική παράσταση  $X = f(C)$  -ισόθερμη συστήματος (Metcalf & Eddy, 1991).

### **Εξίσωση Freundlich**

Η εξίσωση Freundlich ορίσθηκε αρχικά ως εμπειρική σχέση, κατόπιν όμως ερμηνεύτηκε θεωρητικά, με τη χρήση ενός μοντέλου προσρόφησης στο οποίο η θερμότητα προσρόφησης μεταβάλλεται εκθετικά με το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας-υποστρώματος. Η εξίσωση Freundlich σε αντίθεση με την Langmuir, δεν θεωρεί ύπαρξη ανώτατου ορίου προσρόφησης ( $X_{max}$ ).

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή:

$$\theta = AP^\beta \quad \text{ή} \quad V = AP^\beta \quad \text{όπου } A \text{ σταθερά και } \beta \text{ δίνεται από τη σχέση:}$$

$$\beta = \frac{RT}{\Delta H_a^0}$$

Η εξίσωση Freundlich δέχεται ότι η  $\Delta H_a$  μεταβάλλεται και μάλιστα ελαττώνεται με την προσρόφηση, δηλαδή με την κάλυψη της επιφάνειας λόγω προσρόφησης, άρα εξαρτάται από το θ σύμφωνα με τη σχέση : -  $\Delta H_a = \Delta H_a^0 \ln \theta$  όπου  $\Delta H_a^0$  η αρχική θερμότητα προσρόφησης όταν το θ τείνει στο μηδέν.

Έτσι:

$$\beta = \frac{RT}{\Delta H_a / \ln \theta} \quad \text{όπου } \ln \theta < 0, \text{ διότι } \theta < 1.$$

Η εξίσωση Freundlich προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης υγρού από στερεό υπόστρωμα τροποποιείται ως εξής:

$$\frac{x}{m} = AC^\beta \Leftrightarrow X = AC^\beta \Leftrightarrow \log X = \log A + \beta \log C \quad \text{με } 0 < \beta < 1.$$

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην λογαριθμοποιημένη μορφή της παραπάνω εξίσωση δίνει ευθείες με κλίση  $\beta$  και τομή με τον άξονα  $\log X$  ίση με  $\log A$ . Η εξίσωση Freundlich έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή διαφόρων συστημάτων, με επιτυχία.

### Εξίσωση Temkin

Η ισόθερμος αυτή είναι μια παραλλαγή της ισόθερμης Langmuir και δέχεται ότι  $\Delta H_a = f(\theta)$ , και έχει για την προσρόφηση υγρού από στερεό, τη μορφή:

$$X = a + b \ln C$$

,όπου  $a = RT X_{max} \ln(A/B)$ ,  $b = RT X_{max} / B$ , όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία,  $A = e^{a/b}$  και B σταθερές. Οι σταθερές A και B ενέχουν όρους που καθορίζουν το σύστημα, δηλαδή την  $\Delta H_a$  καθώς και τις σταθερές Arhenius  $A_d$  και  $A_a$  (Ιωάννου Α. 2001).



# 2

## *ΥΛΙΚΑ και ΜΕΘΟΔΟΙ*

### **2.1 Διάλυμα ηλεκτρολύτη**

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα ηλεκτρολύτη KCl συγκέντρωσης 0,1 N. Για την παρασκευή του διαλύματος αρχικά ζυγίστηκαν 7,453gr στερεού KCl. Η ποσότητα στη συνέχεια προστέθηκε σε μια ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου και συμπληρώθηκε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό. Στη συνέχεια μεταφέρουμε το διάλυμα σε πέντε επιμέρους φιάλες των 200ml όπου ρυθμίζονται τα επιθυμητά pH 4, 5, 6, 7 και 8. Αρχικά γίνεται μέτρηση του pH με τη βοήθεια πεχαμέτρου. Η ρύθμιση του pH γίνεται με τη χρήση KOH σε περίπτωση που το pH είναι μικρότερο από το επιθυμητό και με χρήση HCl σε περίπτωση που το pH είναι μεγαλύτερο.



### **2.2 Διαλύματα αρσενικού**

Σε 5 ογκομετρικές φιάλες των 100ml προσθέτουμε 4,8,16,32 και 64ml αντίστοιχα από πρότυπο διάλυμα αρσενικού με συγκέντρωση 1000ppm. Στη συνέχεια συμπληρώνουμε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό.

## 2.3 Διαδικασία του πειράματος

### 2.3.1 Μελέτη προσρόφησης

Αρχικά ζυγίζουμε 0,2 gr γκαιτίτη και τα τοποθετούμε σε πλαστικά φιαλίδια των 100ml. Στην συνέχεια προστίθεται ο ηλεκτρολύτης με pH 4, 5, 6, 7 και 8 σε 5 εξάδες φιαλιδίων αντίστοιχα. Σε κάθε εξάδα φιαλιδίων προστίθενται ανά φιαλίδιο 2ml αρσενικού από τις πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις με τη χρήση σιφωνίου πλήρωσης. Στο πρώτο φιαλίδιο κάθε εξάδας δεν προσθέτουμε αρσενικό αλλά 2ml απεσταγμένο νερό. Τα φιαλίδια αυτά αποτελούν το τυφλό δείγμα. Τα φιαλίδια ανακινούνται για 48h και στη συνέχεια αφήνονται 12h για να ισορροπήσει το μείγμα. Μετά από αυτό το διάστημα τα δείγματα διηθούνται. Στο διήθημα προσδιορίζεται η ποσότητα του κατιόντος που απέμεινε μετά την προσρόφηση. Ο προσδιορισμός γίνεται με ατομική απορρόφηση. Το πείραμα επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές.

## 2.4 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής απορρόφησης

Η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης είναι μια τεχνική προσδιορισμού διαφόρων στοιχείων βασιζόμενη στα ατομικά φάσματα των στοιχείων αυτών. Παρατηρείται απορρόφηση κατάλληλης εξωτερικής ακτινοβολίας από τα άτομα που βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση και μετάβαση αυτών σε διεγερμένη.

Για ένα προκαθορισμένο μήκος κύματος, που εξαρτάται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο και από τις πειραματικές συνθήκες, η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα που ατομοποιείται.

Τα όργανα της ατομικής απορρόφησης γενικά περιλαμβάνουν τα εξής μέρη :

- ❖ Το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας (λυχνίες).
- ❖ Το σύστημα ατομοποίησης (ψεκαστήρας- λύχνος-φλόγα).

- ❖ Το οπτικό σύστημα (φίλτρα- μονοχρωμάτορες)
- ❖ Το φωτομετρικό σύστημα (φωτοανιχνευτές- ενισχυτές-ποτενσιόμετρο)

Το σπουδαιότερο τμήμα στα όργανα της ατομικής απορρόφησης είναι το τμήμα στο οποίο το δείγμα , αφού έχει διαλυτοποιηθεί, πρέπει να μετατραπεί σε νέφος ατόμων. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ατομοποίηση και είναι υπεύθυνη για την ευαισθησία και την επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Όταν το διάλυμα του δείγματος με μορφή μικρών σταγονιδίων βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία, αρχικά παρατηρείται εξάτμιση του διαλύτη αφήνοντας σωματίδια άλατος και στην συνέχεια ένα μέρος από αυτά διασπώνται σε ελεύθερα άτομα. Επομένως, απαιτείται υψηλή θερμική ενέργεια, η οποία μπορεί να επιτευχθεί είτε από την καύση μίγματος αερίων (ατομική απορρόφηση φλόγας), είτε από τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας (ατομική απορρόφηση θερμαινόμενου γραφίτη).

Επειδή η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης στηρίζεται στο πλήθος των ατόμων που σχηματίζονται στο χώρο της φλόγας, ο ρυθμός αναρρόφησης και ψεκασμού του διαλύματος στο θάλαμο προανάμιξης θα πρέπει να παραμένει σταθερός. Το μέγεθος των σταγόνων που σχηματίζονται κατά τον ψεκασμό είναι καθοριστικό για την τιμή της απορρόφησης που λαμβάνεται από τα άτομα του στοιχείου που περιέχονται μέσα σε αυτές.



# 3

## *ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ και ΣΥΖΗΤΗΣΗ*

### **3.1 Μελέτη της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του As στο διάλυμα του γκαιτίτη**

Στα διαγράμματα 3.1 έως 3.6 εμφανίζονται οι γραφικές παραστάσεις της προσρόφησης (X) του As σε μg As ανά γραμμάριο γκαιτίτη σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση (Co) του As σε μg As ανά ml διαλύματος του γκαιτίτη με H<sub>2</sub>O ή ηλεκτρολύτη KCL (0.1N) και σε pH 4, 5, 5.65, 6, 6.6 και 8.

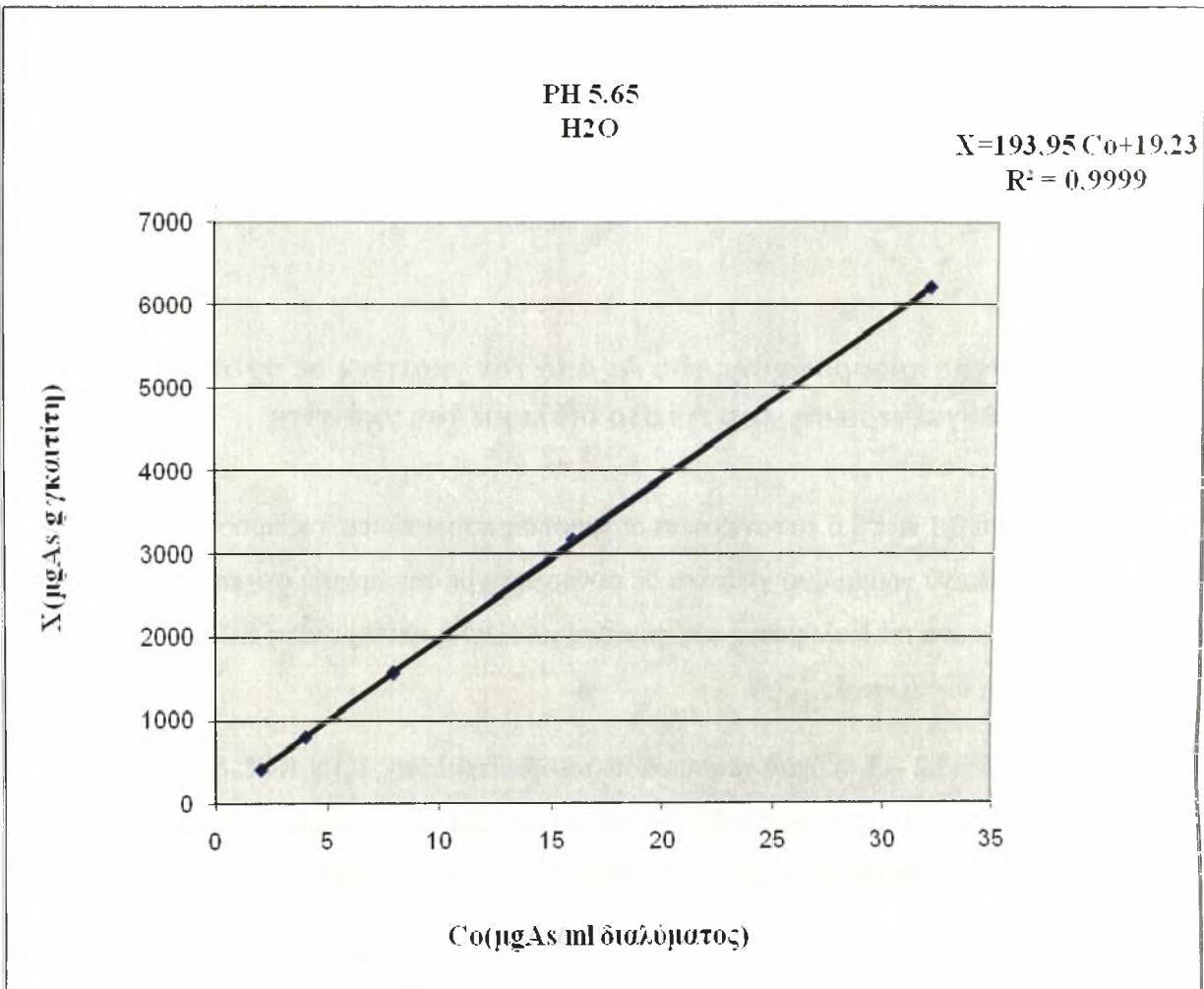
Όλες οι γραφικές (3,2 – 3,6) όπου χρησιμοποιείται ηλεκτρολύτης 0,1N KCL δίνουν ευθεία με την μικρότερη κλίση στο pH 8 (191,85) και την μεγαλύτερη στο pH 4. Αυτό σημαίνει ότι στο pH 4 είχαμε την μεγαλύτερη προσρόφηση As από τον γκαιτίτη.

Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με το ότι η προσρόφηση ενός ανιόντος αυξάνεται όσο το pH ελαττώνεται καθότι το As προσροφάται ως ανιόν από τον γκαιτίτη.

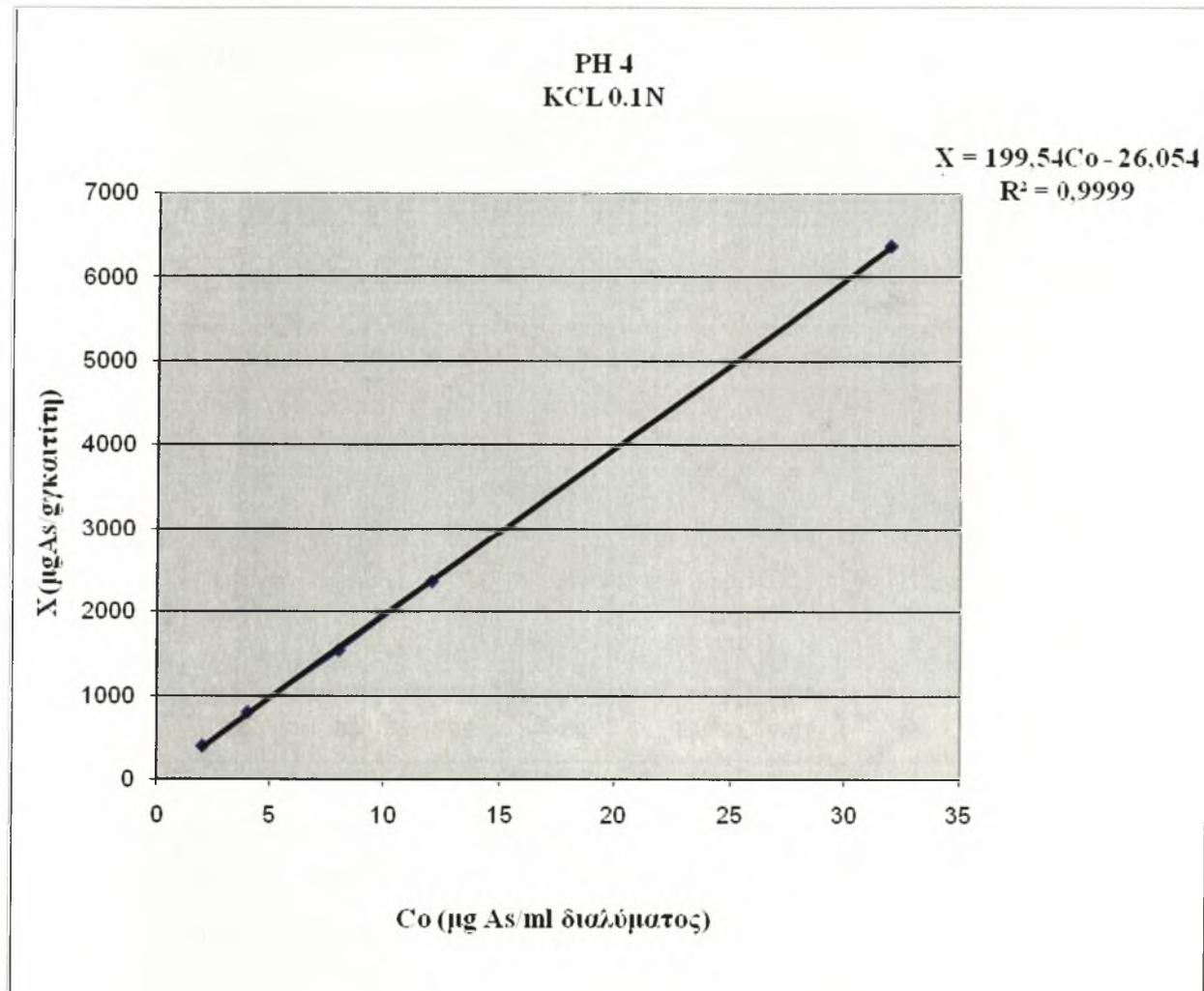
Στον πίνακα 3.1 και 3.2 δίδονται τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη στα διάφορα pH και διάφορες συγκεντρώσεις (Co) As.

Επίσης από ότι δείχνουν όλα τα διαγράμματα δεν έχουμε πετύχει την μέγιστη προσρόφηση του As από τον γκαιτίτη και επομένως χρειάζεται αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του As στο διάλυμα πέραν του 32 µg As/ml.

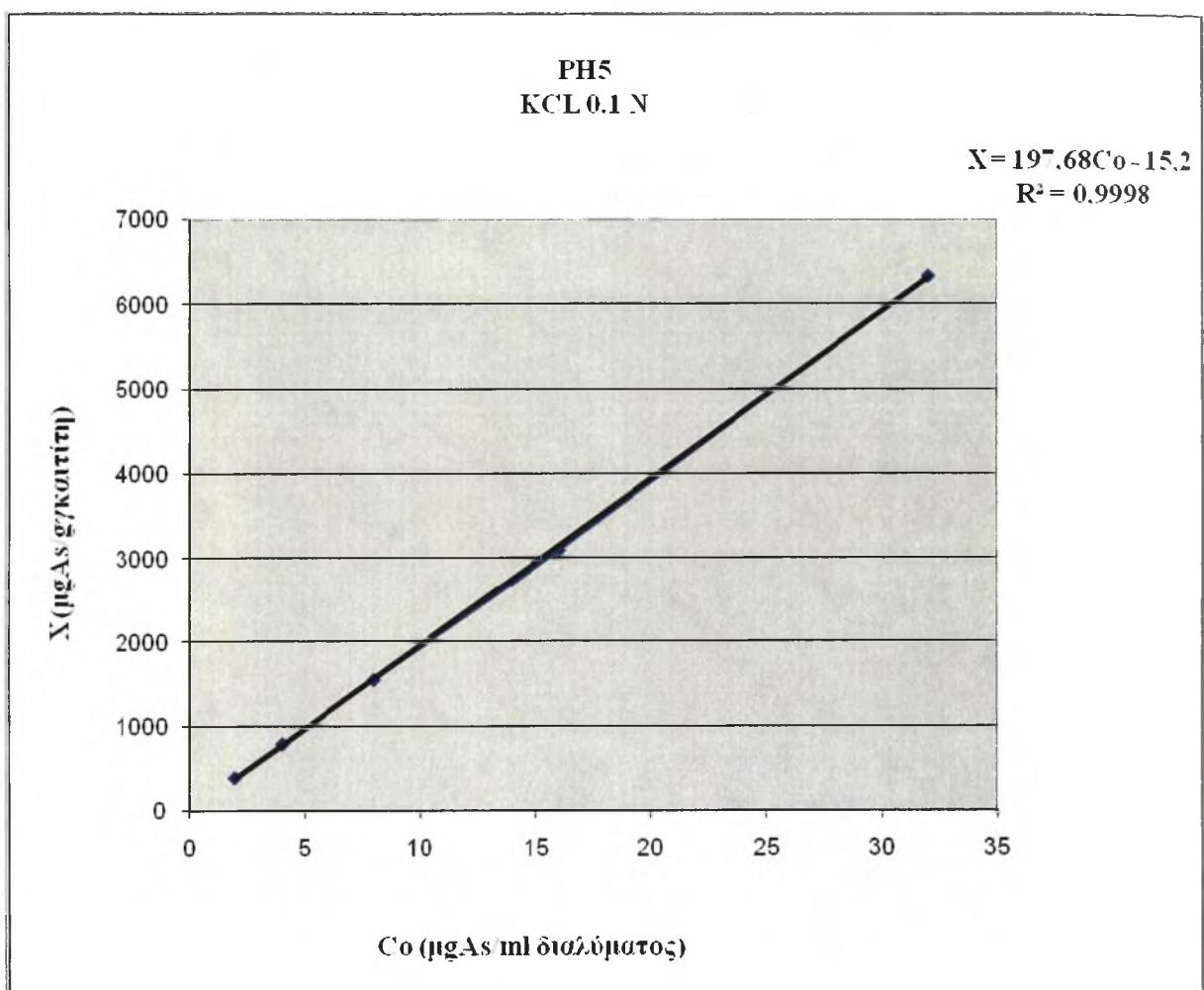
Αυτό φαίνεται από τα διαγράμματα 3.1 έως 3.6.



**Διάγραμμα 3.1:** Προσρόφηση ιόντων αρσενικού (As) από γκαιτίτη σε pH 5,65 και χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη.



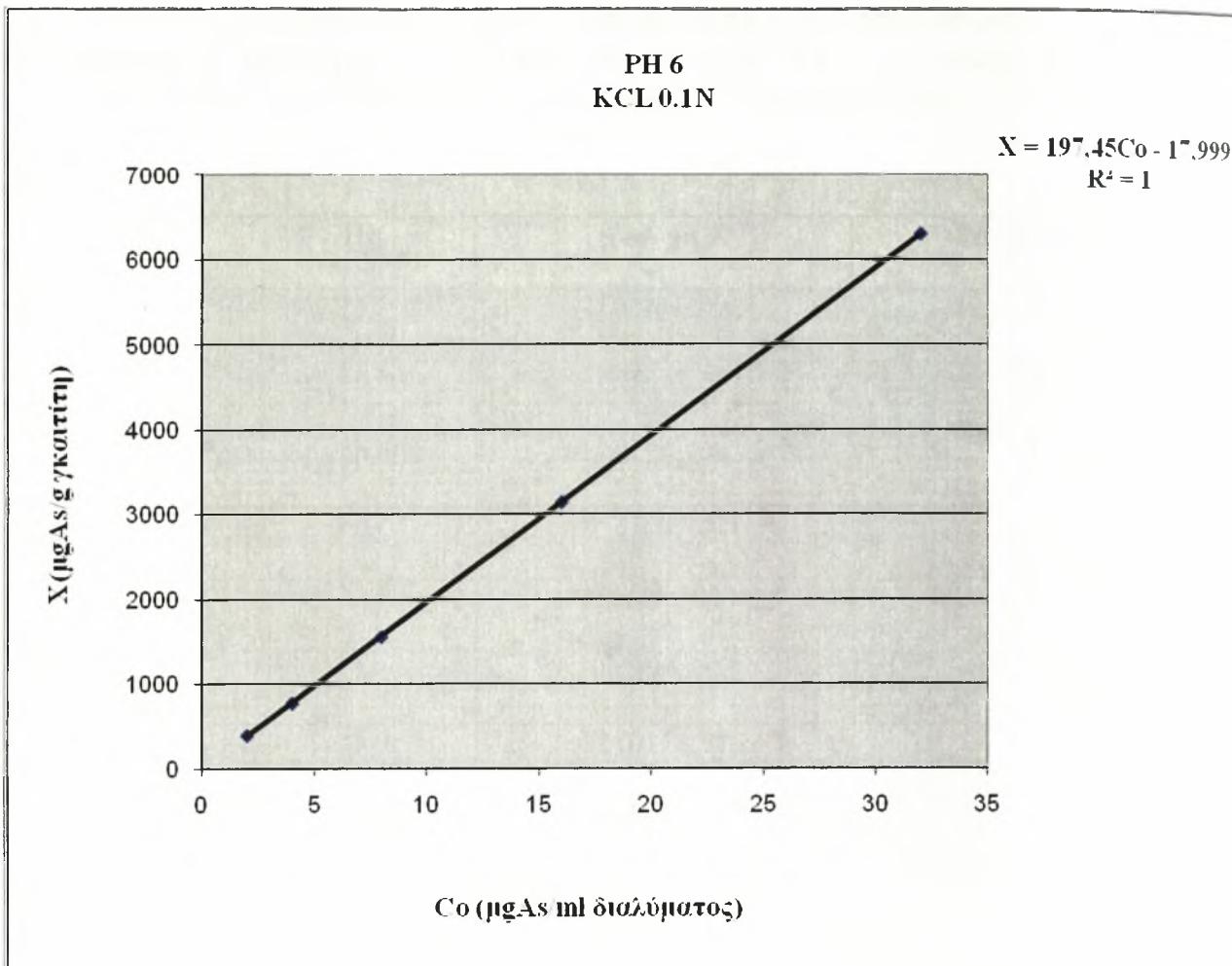
**Διάγραμμα 3.2:** Προσρόφηση ιόντων αρσενικού (As) από γκαιτίτη σε pH 4 και ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.



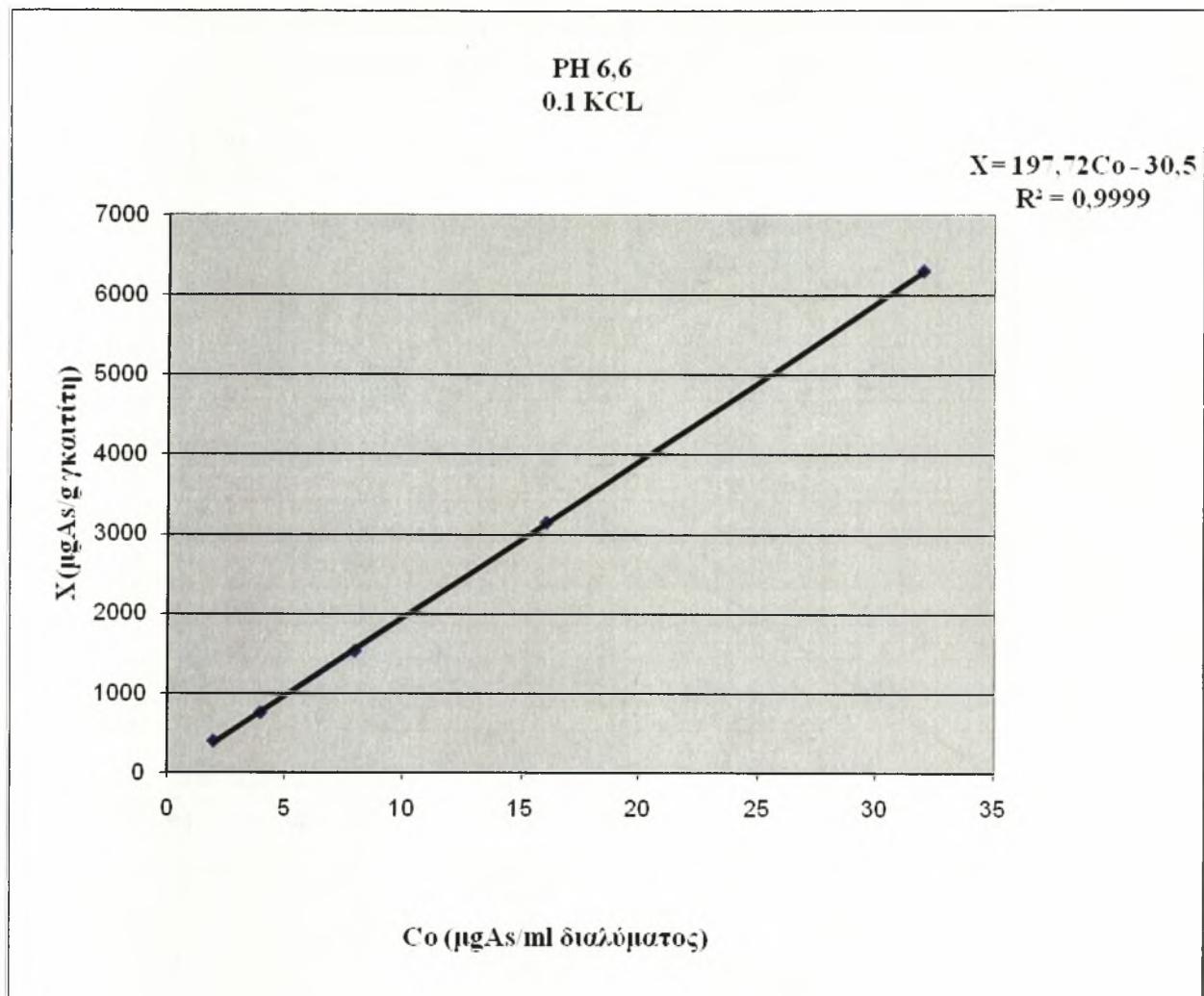
**Διάγραμμα 3.3:** Προσρόφηση ιόντων αρσενικού (As) από γκαιτίτη σε pH 5 και ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.

**Πίνακας 3.1:** Η προσρόφηση του As (X) σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις As (Co) στα pH 4, 5 με ηλεκτρολύτη KCL 0.1N και pH 5,65 χωρίς ηλεκτρολύτη. Η μέγιστη προσρόφηση του As από τον γκαιτίτη είναι μεγαλύτερη του 6368,8 μg As ανά g γκαιτίτη.

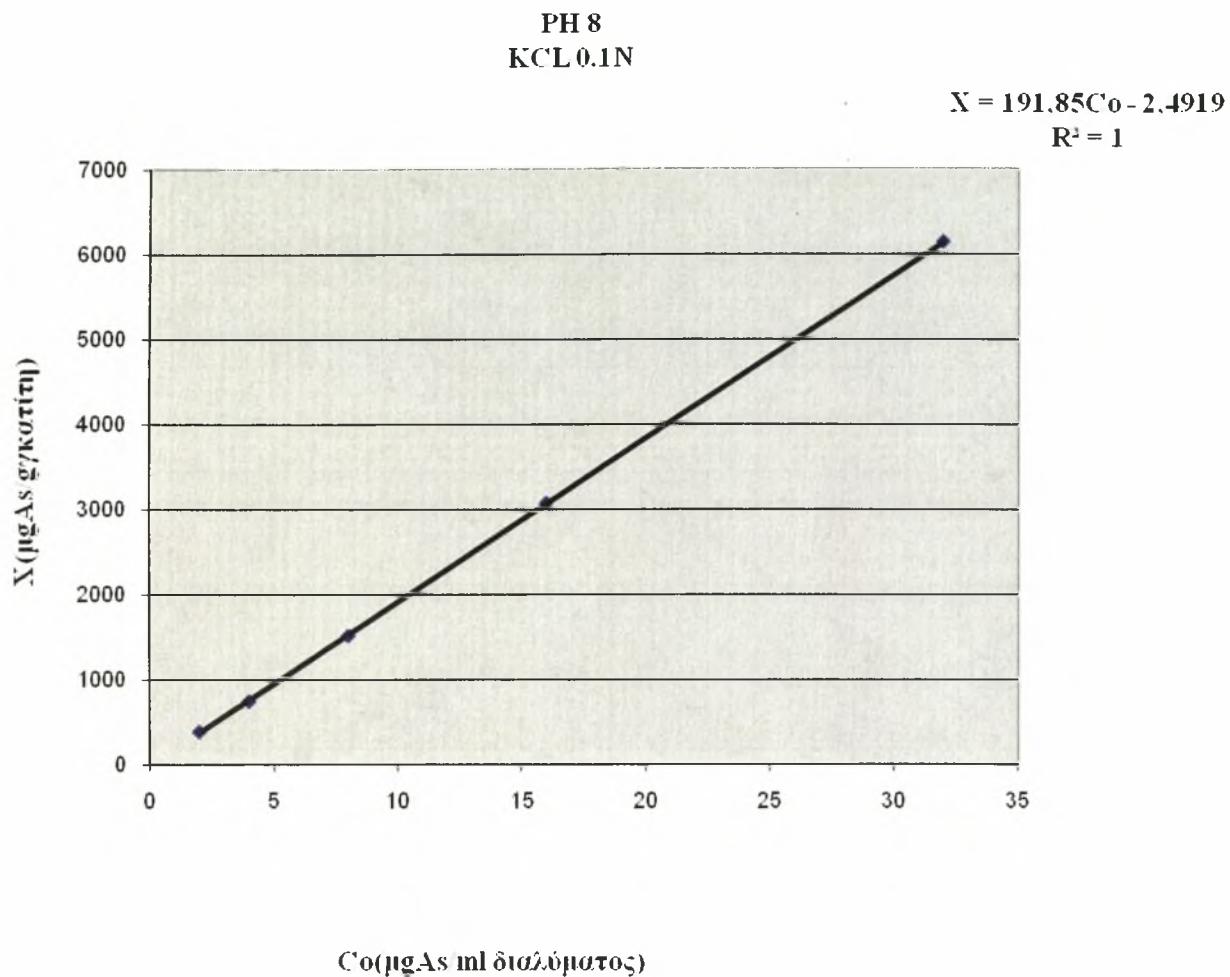
Co $\mu\text{g As/ml}$	X $\mu\text{g As/g}$	pH
2	396,9445831	5,65
4	786,7457962	5,65
8	1562,121963	5,65
16	3169,061876	5,65
32	6206,13736	5,65
2	390,340069	4
4	792,2310757	4
8	1534,973468	4
16	2356,547619	4
32	6368,8	4
2	397,0074813	5
4	794,2057942	5
8	1554,657467	5
16	3100,831296	5
32	6333,56539	5



**Διάγραμμα 3.4:** Προσρόφηση ιόντων αρσενικού (As) από γκαιτίη σε pH 6 και ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.



Διάγραμμα 3.5: Προσρόφηση ιόντων αρσενικού (As) από γκαιτίτη σε pH 6,6 και ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.



Διάγραμμα 3.6: Προσρόφηση ιόντων αρσενικού (As) από γκαιτίτη σε pH 8 και ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.

**Πίνακας 3.2:** Η προσρόφηση του As (X) σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις As (Co) στα pH 6, 6.6 και 8 με ηλεκτρολύτη KCL 0.1N. Η μέγιστη προσρόφηση του As από τον γκαιτίτη είναι μεγαλύτερη του 6302,622464 µg As ανά g γκαιτίτη.

Co µg As/ml	X µg As/g	pH
2	387,7847794	6
4	768,4007707	6
8	1551,945525	6
16	3141,357107	6
32	6302,622464	6
2	392,3038974	6,66
4	748,8169966	6,66
8	1525,423729	6,66
16	3140,733399	6,66
32	6298,911968	6,66
2	395,6175299	8
4	753,1811559	8
8	1521,73913	8
16	3076,504854	8
32	6135,260116	8

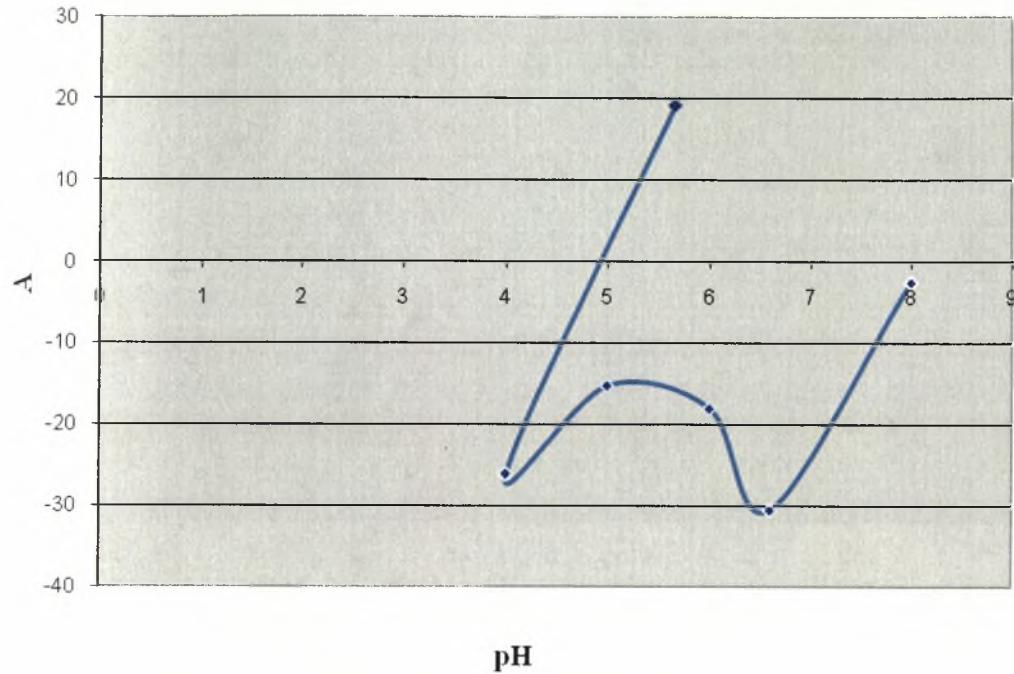
Το διάγραμμα 3.7 παριστάνει την μεταβολή της σταθεράς A (της εξίσωσης της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με την αρχική του συγκέντρωση) με το pH. Οι τιμές της A αντιστοιχούν στο σημείο τομής της ευθείας της εξίσωσης με τον áξονα y.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα (3.7) και τον πίνακα 3.3, οι τιμές A αυξάνονται καθώς το pH αυξάνεται από το 4 στο 5, μειώνεται καθώς το pH αυξάνεται από το 5 στο 7 και αυξάνεται καθώς το pH αυξάνεται από το 7 στο 8.

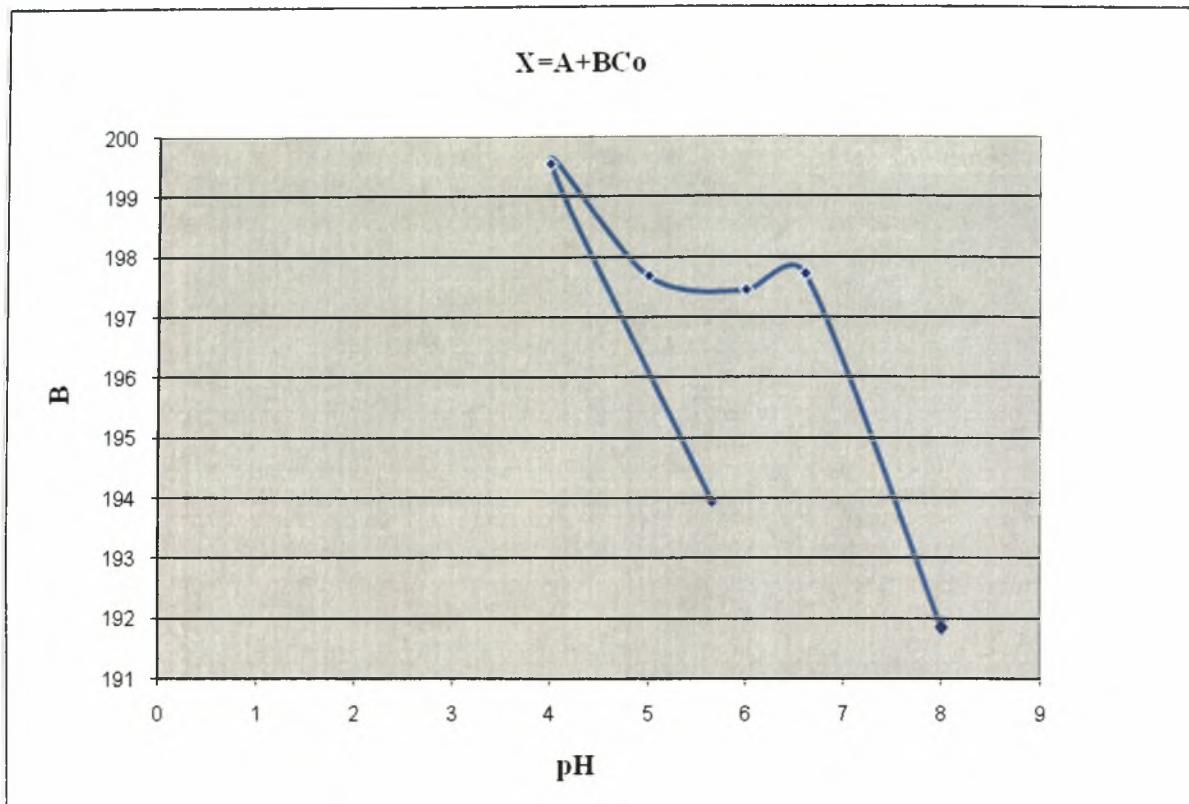
Το διάγραμμα (3.8) παριστάνει την μεταβολή της σταθεράς B (της εξίσωσης της προσρόφησης σε συνάρτηση με την αρχική του συγκέντρωση) με το pH. Οι τιμές της B αντιστοιχούν στην κλίση της ευθείας της εξίσωσης.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα (3.8) και τον πίνακα 3.3, οι τιμές B μειώνονται καθώς το pH αυξάνεται και αυτό όπως και προηγουμένως επισημάναμε συμφωνεί με ότι η προσρόφηση ανιόντος μειώνεται όσο το pH αυξάνεται καθώς το As βρίσκεται στο διάλυμα υπό μορφή ανιόντος.

$$X = A + BC_0$$



Διάγραμμα 3.7: Η μεταβολή της σταθεράς  $A$  (της εξίσωσης προσρόφησης με την αρχική συγκέντρωση) σε συνάρτηση με το pH.



**Διάγραμμα 3.8:** Η μεταβολή της σταθεράς B (της εξίσωσης προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με την αρχική του συγκέντρωση) σε συνάρτηση με το pH.

**Πίνακας 3.3:** Οι τιμές A, B και του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2$ ) της εξίσωσης προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης του As στο διάλυμα στα διάφορα pH παρουσία και μη ηλεκτρολύτη.

		<b>X= A+BC0</b>		
	<b>pH</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>A</b>	<b>B</b>
H <sub>2</sub> O	5,65	0,9999	19,23	193,95
KCL 0,1N	4	0,9999	-26,054	199,54
KCL 0,1N	5	0,9998	-15,2	197,68
KCL 0,1N	6	1	-17,999	197,45
KCL 0,1N	6,6	0,9999	-30,5	197,72
KCL 0,1N	8	1	-2,4919	191,85

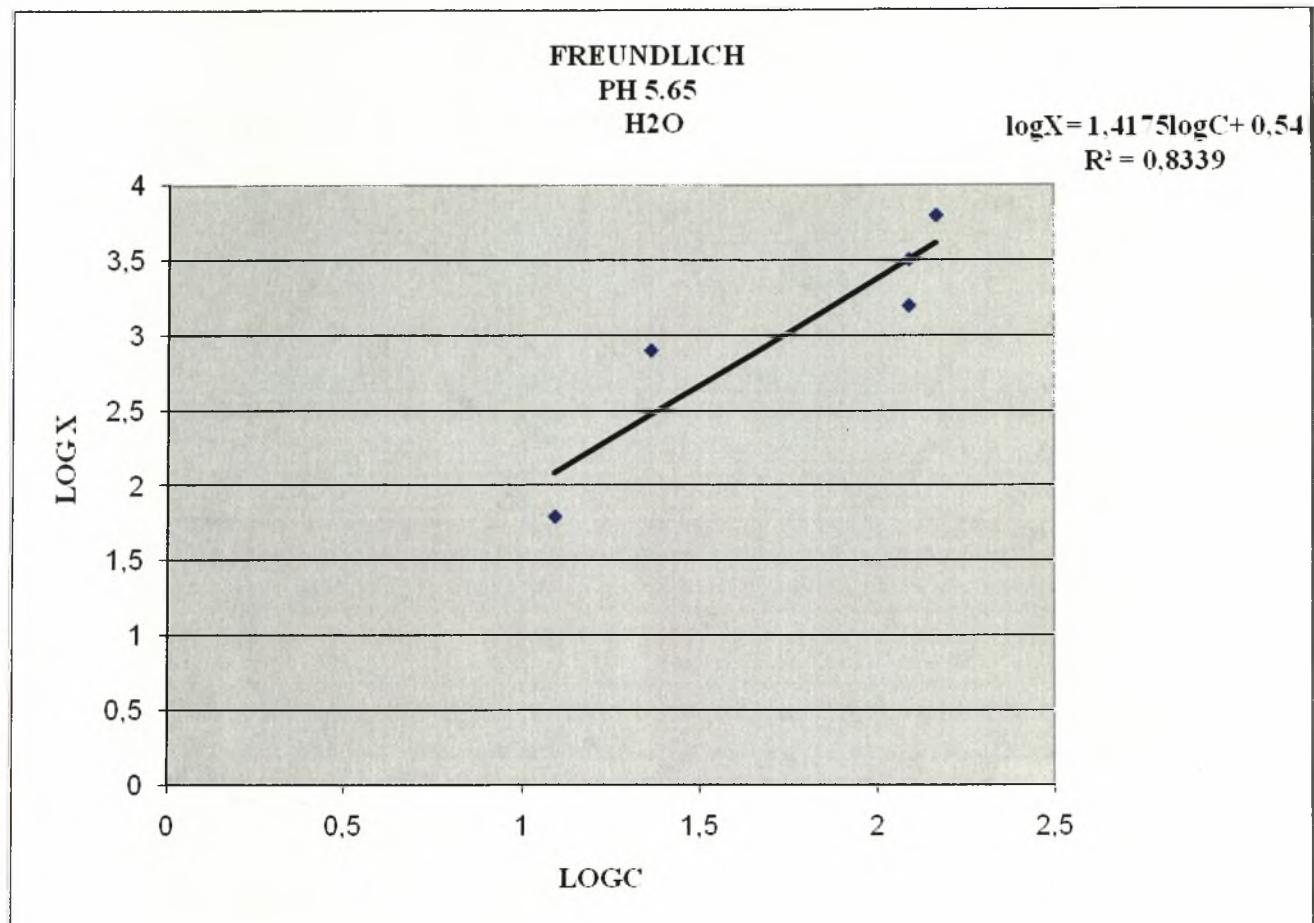
### 3.2 Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Freundlich στα πειραματικά δεδομένα

Στους πίνακες 3.4 και 3.5 έχουν μετατραπεί σε λογαριθμική μορφή η προσρόφηση του As από τον γκαιτίτη και η συγκέντρωση ισορροπίας στα διάφορα pH παρουσία KCL 0.1N ως ηλεκτρολύτη προκειμένου να διευκολυνθεί η προσαρμογή της εξίσωσης Freundlich στα πειραματικά μας δεδομένα. Στους παρακάτω πίνακες η συγκέντρωση ισορροπίας έχει μετατραπεί και σε ln μορφή προκειμένου να δοκιμασθεί η προσαρμογή της εξίσωσης Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα.

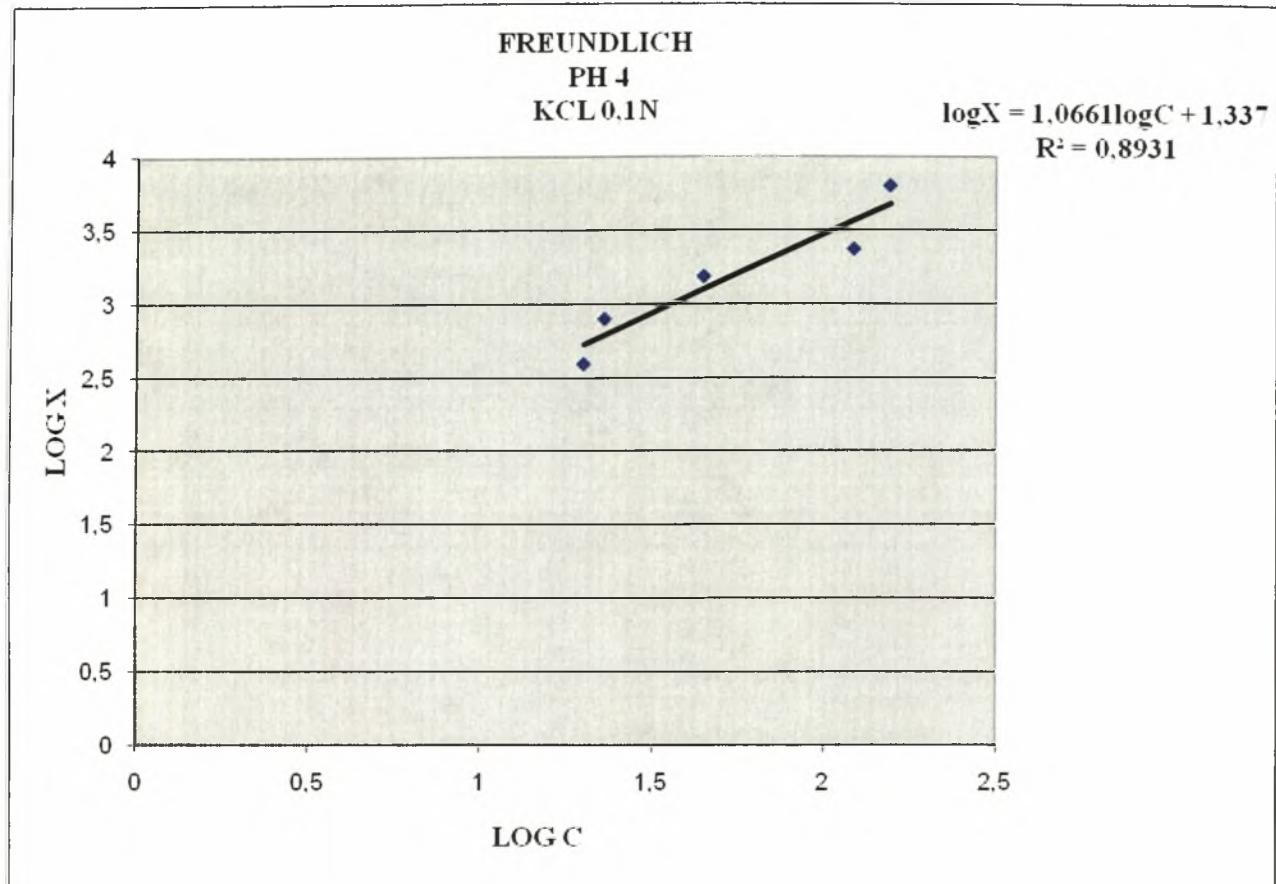
Στα διαγράμματα 3.9 έως 3.14 εμφανίζεται η προσαρμογή του μοντέλου Freundlich στα πειραματικά μας δεδομένα.

Όπως δείχνουν και τα διαγράμματα ο συντελεστής συσχέτισης ( $R^2$ ) κυμαίνεται από 0,848 στο pH 8 έως 0,8931 στο pH 4. Οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης αποδεικνύουν και την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά μας δεδομένα. Όπως φαίνεται στο pH 4 έχουμε την καλύτερη προσαρμογή του μοντέλου Freundlich στα πειραματικά μας δεδομένα.

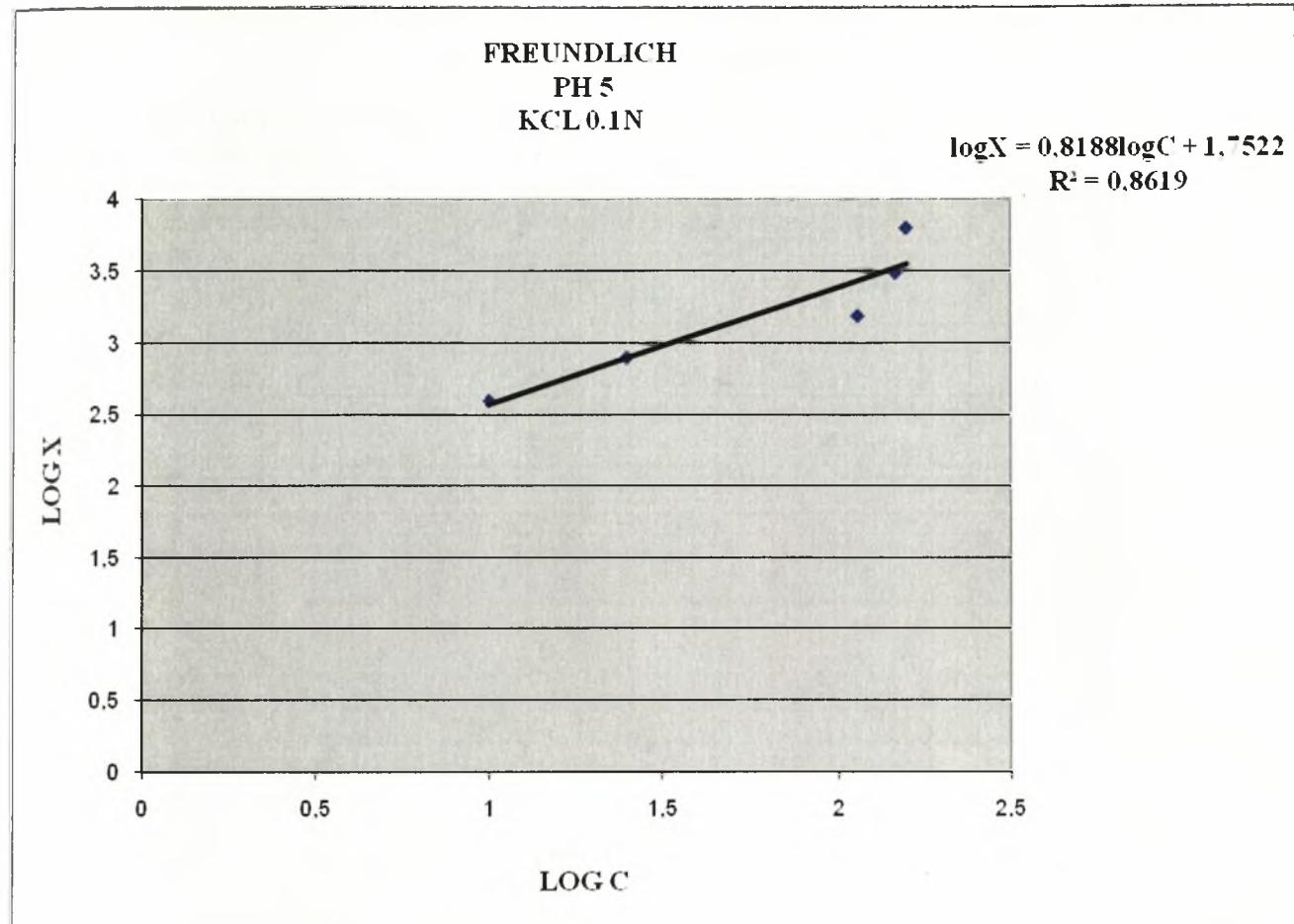
Αυτό το μοντέλο μας βοηθά ώστε γνωρίζοντας την συμπεριφορά της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη στα pH μελέτης, μπορούμε να υπολογίσουμε την ποσότητα As που έχει προσροφηθεί από τον γκαιτίτη γνωρίζοντας την συγκέντρωση του As στο διάλυμα.



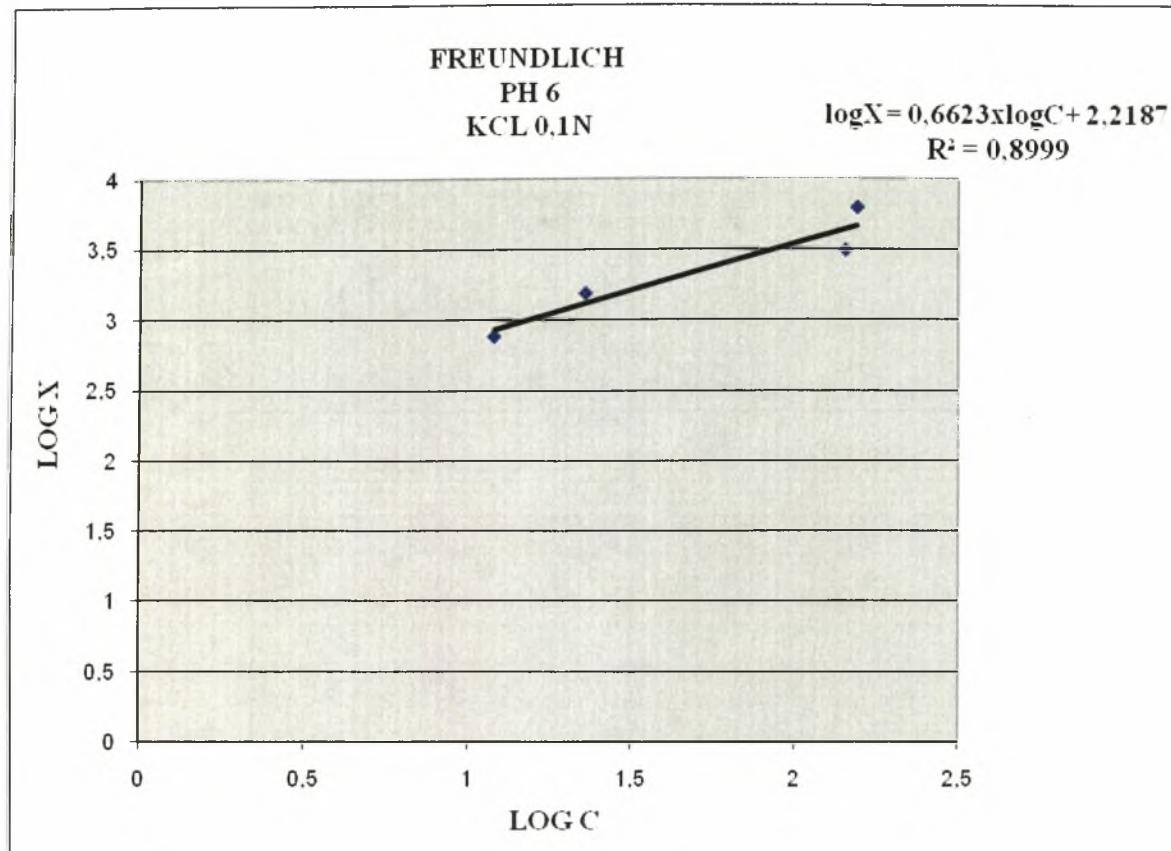
**Διάγραμμα 3.9:** Ο log της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με τον log της συγκέντρωσης του As στην ισορροπία σε pH 5,65 και απουσία ηλεκτρολύτη.



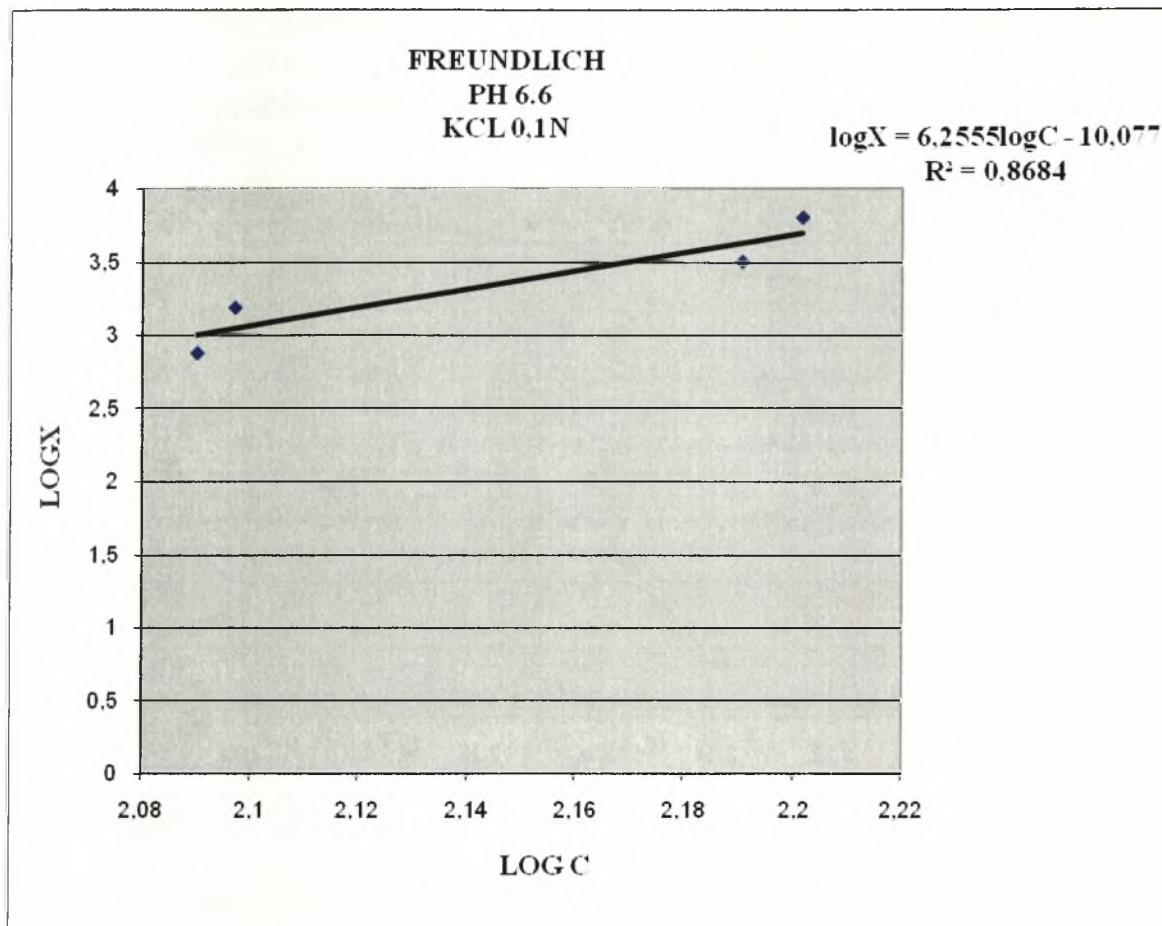
Διάγραμμα 3.10: Ο log της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με τον log της συγκέντρωσης του As στην ισορροπία, σε pH 4 και ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.



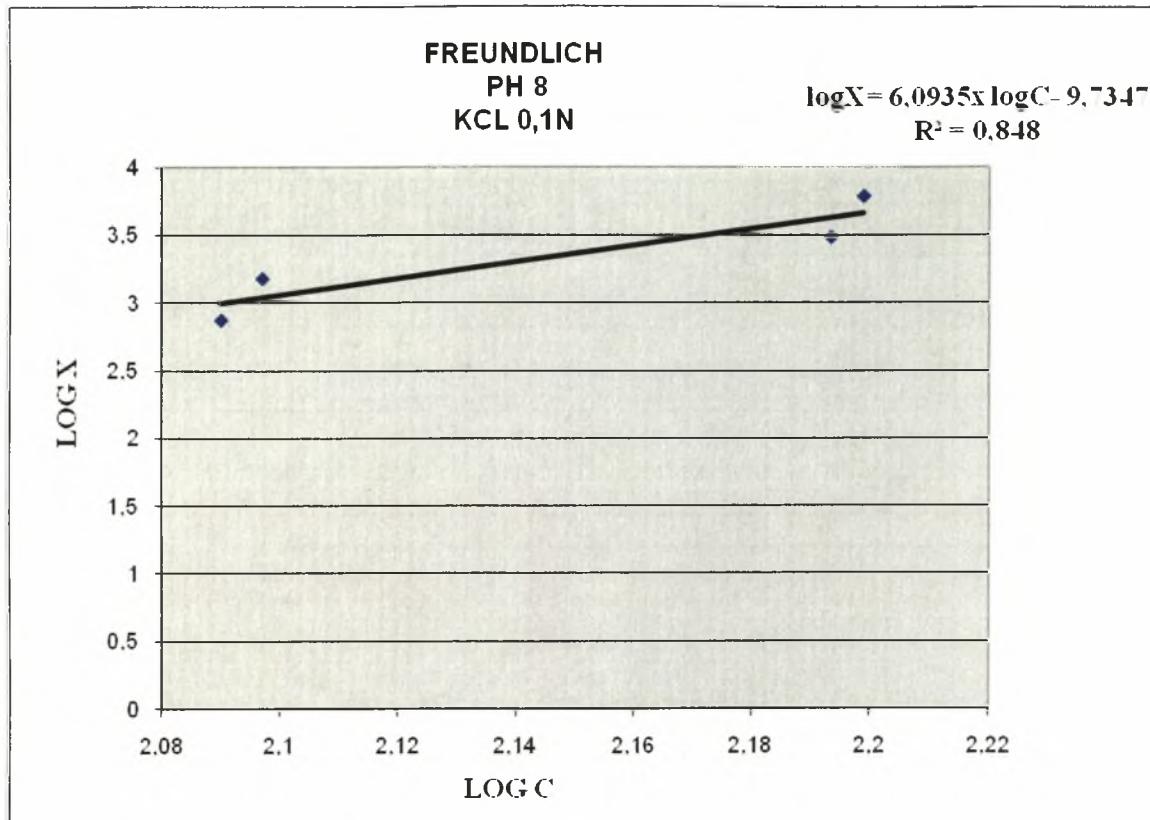
Διάγραμμα 3.11: Ο log της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με τον log της συγκέντρωσης του As στην ισορροπία σε pH 5 και ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.



**Διάγραμμα 3.12:** Ο log της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με τον log της συγκέντρωσης του As στην ισορροπία σε pH 6 και ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.



**Διάγραμμα 3.13:** Ο log της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με τον log της συγκέντρωσης του As στην ισορροπία σε pH 6,6 και ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.



**Διάγραμμα 3.14:** Ο log της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με τον log της συγκέντρωσης του As στην ισορροπία σε pH 8 και ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.

**Πίνακας 3.4:** Μετατροπή των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης (X) και συγκέντρωση ισορροπίας (C) σε λογαριθμική και ln μορφή στα pH 4, 5 και 5,65 προκειμένου να βεβαιωθεί η προσαρμογή των εξισώσεων Freundlich και Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα.

X	LOG X	LOG C	LNC	pH
396,9445831	1,789055	1,089905111	2,509599262	5,65
786,7457962	2,895834	1,361727836	3,135494216	5,65
1562,121963	3,193715	2,089905111	4,812184355	5,65
3169,061876	3,500931	2,089905111	4,812184355	5,65
6206,13736	3,792821	2,167317335	4,990432587	5,65
390,340069	2,591443	1,301029996	2,995732274	4
792,2310757	2,898852	1,361727836	3,135494216	4
1534,973468	3,186101	1,653212514	3,80666249	4
2356,547619	3,372276	2,089905111	4,812184355	4
6368,8	3,804058	2,193124598	5,049856007	4
397,0074813	2,598799	1	2,302585093	5
794,2057942	2,899933	1,397940009	3,218875825	5
1554,657467	3,191635	2,056904851	4,736198448	5
3100,831296	3,491478	2,167317335	4,990432587	5
6333,56539	3,801648	2,198657087	5,062595033	5

**Πίνακας 3.5:** Μετατροπή των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης (X) και συγκέντρωση ισορροπίας (C) σε λογαριθμική και ln μορφή στα pH 6, 6,66 και 8 προκειμένου να βεβαιωθεί η προσαρμογή των εξισώσεων Freundlich και Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα.

X	LOG X	LOG C	LNC	pH
768,4007707	2,885588	1,361727836	2,48490665	6
1551,945525	3,190876	2,158362492	3,135494216	6
3141,357107	3,497117	2,193124598	4,9698133	6
6302,622464	3,799521	1,079181246	5,049856007	6
392,3038974	2,593623	1,079181246	2,48490665	6,66
748,8169966	2,874376	2,089905111	4,812184355	6,66
1525,423729	3,18339	2,096910013	4,828313737	6,66
3140,733399	3,497031	2,190331698	5,043425117	6,66
6298,911968	3,799266	2,201397124	5,068904202	6,66
395,6175299	2,597276	1,146128036	2,63905733	8
753,1811559	2,876899	2,089905111	4,812184355	8

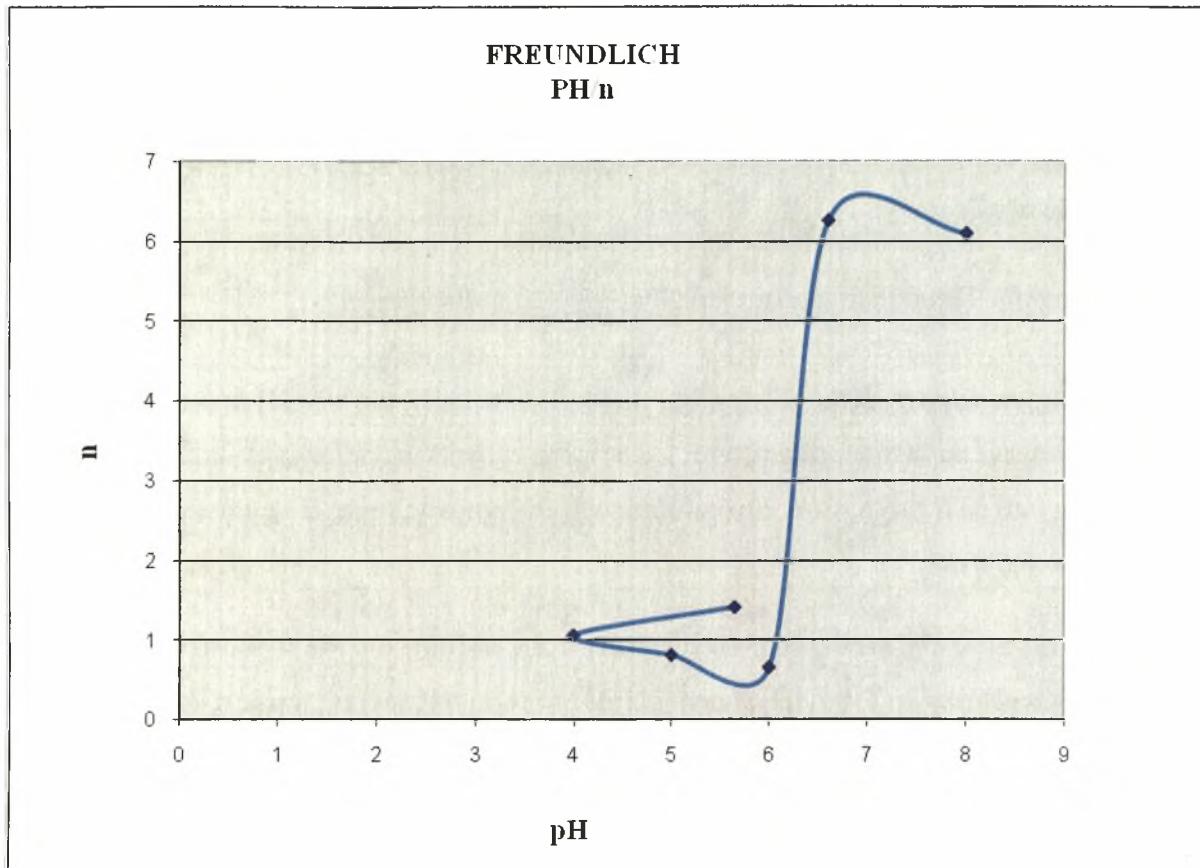
Τα διαγράμματα 3.15 και 3.16 παριστάνουν την συμπεριφορά των σταθερών B και n της εξίσωσης Freundlich συνάρτηση του pH.

Το B αντιστοιχεί και στην κλίση της ευθείας που προκύπτει από την γραφική παράσταση του logX σε συνάρτηση με logC ενώ το n (n=logA) αντιστοιχεί στην τομή της παραπάνω ευθείας με τον áξονα του y.

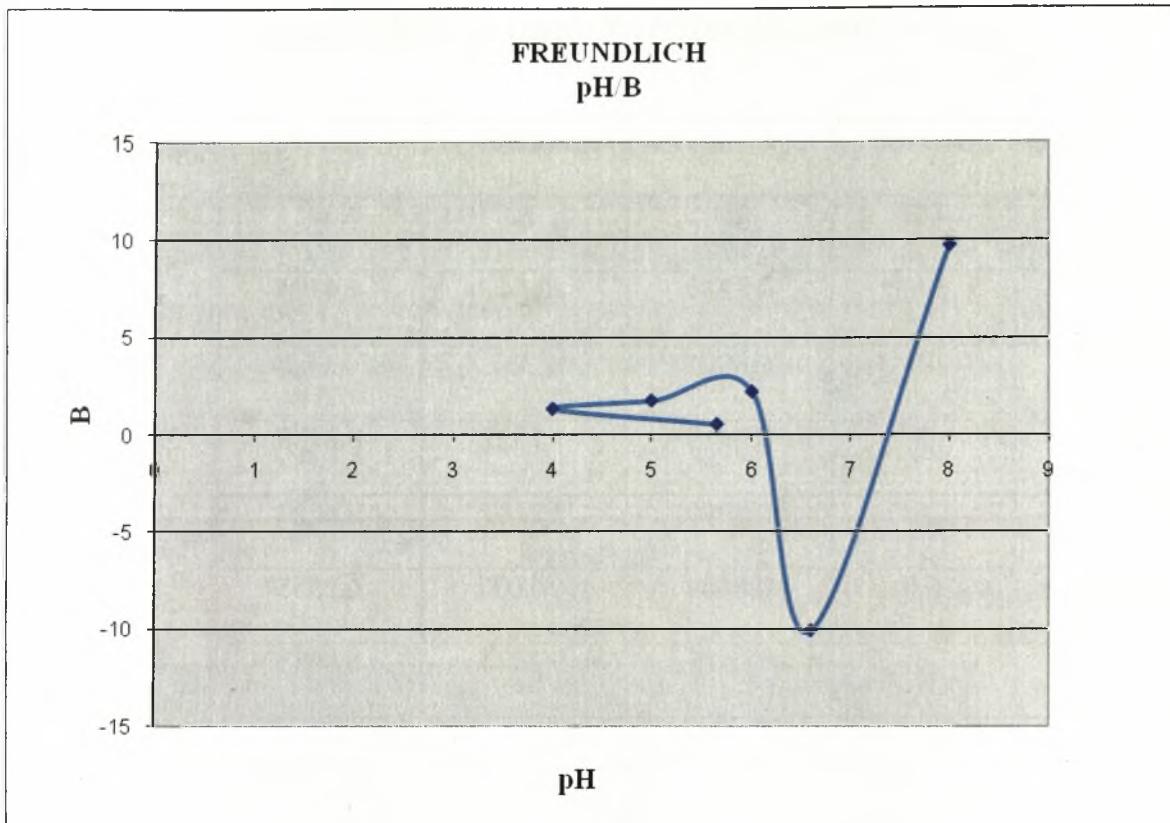
Το B της εξίσωσης Freundlich ισούται και  $B = \frac{RT}{\Delta H\alpha / \ln \theta}$  ή  $B = \ln \theta \frac{RT}{\Delta H\alpha}$ .

Από το διάγραμμα παρατηρείται αύξηση της τιμής B με την αύξηση του pH από το 4 έως το 6, στην συνέχεια παρατηρείται απότομα μείωση της τιμής B με την αύξηση καθώς το pH αυξάνεται από το 6 στο 6,6 και κατόπιν απότομη αύξηση της τιμής B με την αύξηση του pH από το 6,6 στο 8.

Όσον αφορά τις τιμές της σταθεράς n αυξάνονται με την αύξηση του pH το 4 στο 6, μετά την αύξηση του pH από το 6 στο 6,6 παρατηρείται απότομη αύξηση της τιμής n και συνεχίζεται η αύξηση καθώς η τιμή του pH αυξάνεται από το 6,6 στο 8.



Διάγραμμα 3.15: Η σταθερά  $n$  της εξίσωσης Freundlich σε συνάρτηση με το pH.



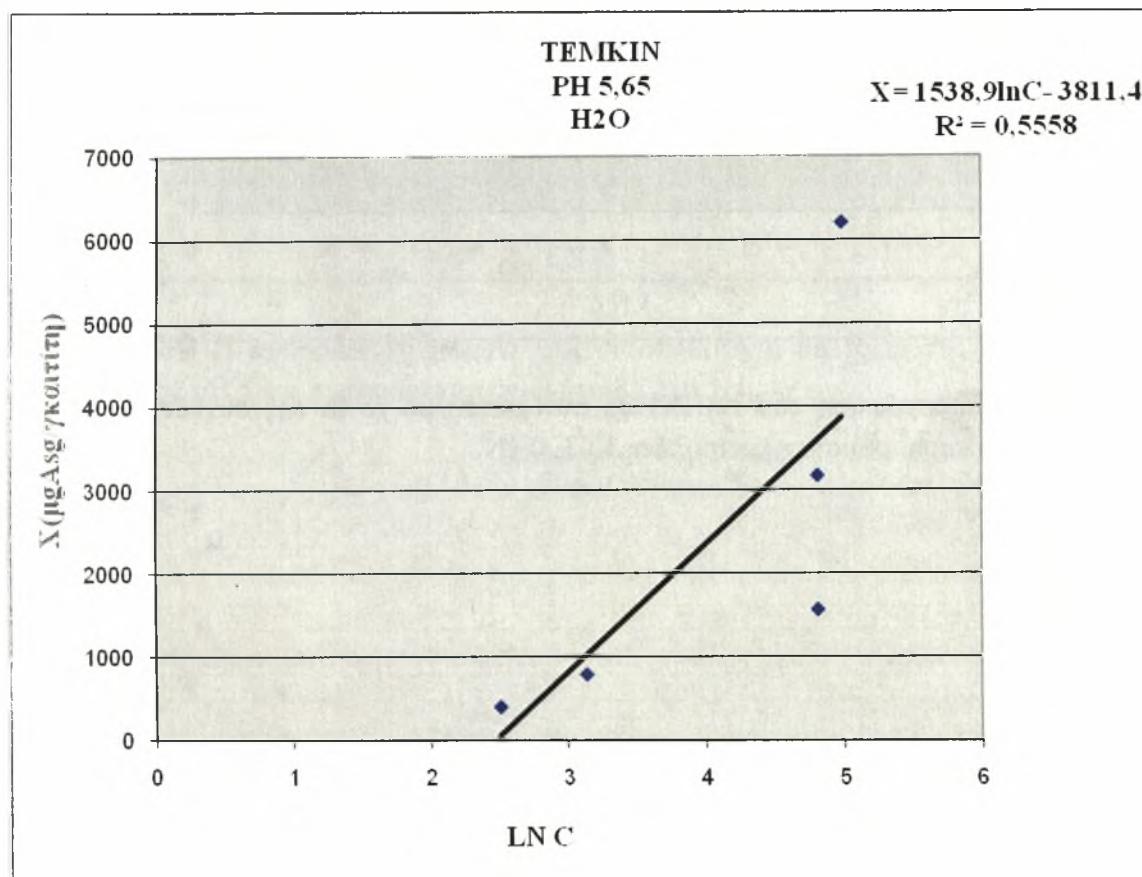
Διάγραμμα 3.16: Η σταθερά B της εξίσωσης Freundlich σε συνάρτηση με το pH.

**Πίνακας 3.6:** Οι τιμές των σταθερών B και η της εξίσωσης Freundlich στα διάφορα pH και παρουσία ή μη KCL 0.1N.

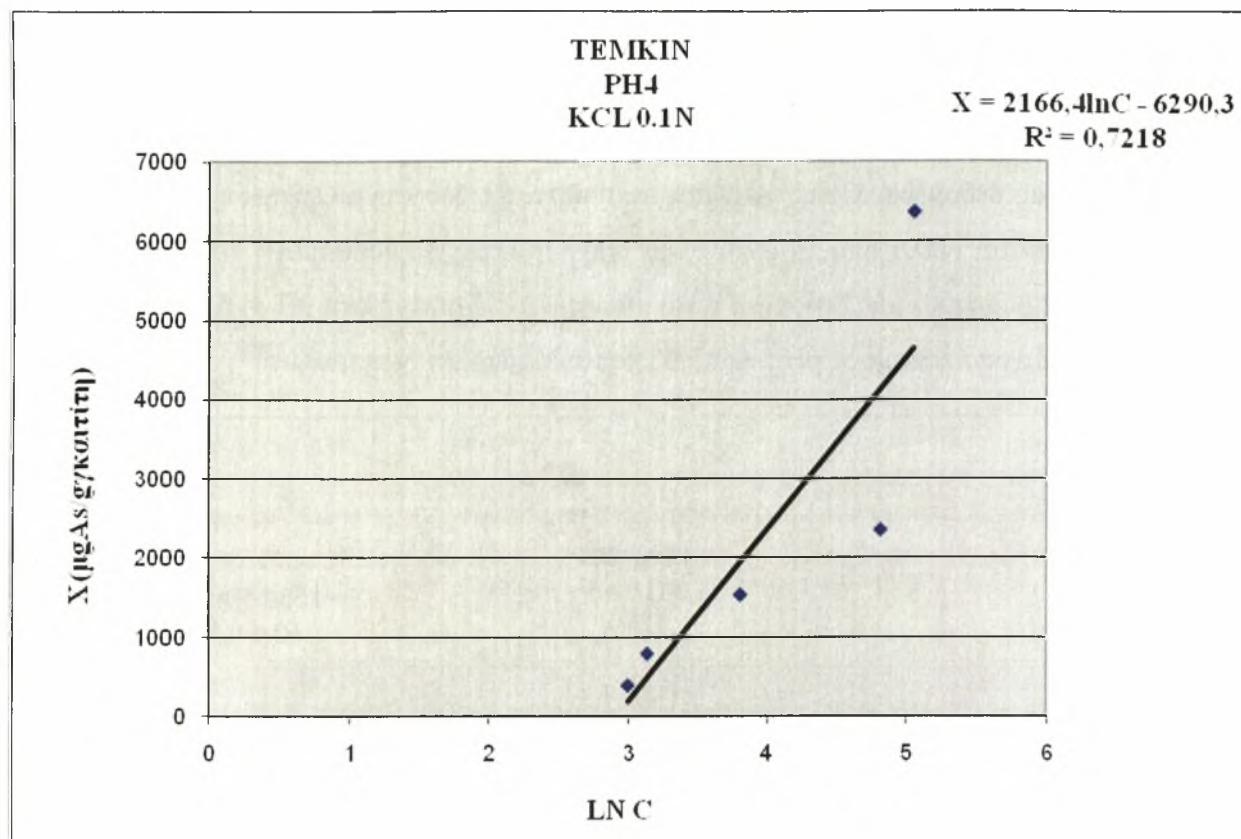
		Freundlich		
	pH	R <sup>2</sup>	B	n
H <sub>2</sub> O	5,65	0,8339	0,54	1,4175
KCL 0,1N	4	0,8931	1,337	1,066
KCL 0,1N	5	0,8619	1,7522	0,8188
KCL 0,1N	6	0,8999	2,2187	0,6623
KCL 0,1N	6,6	0,8684	-10,077	6,2555
KCL 0,1N	8	0,845	9,7374	6,0935

### 3.3 Μελέτη προσαρμογής της Temkin στα πειραματικά δεδομένα

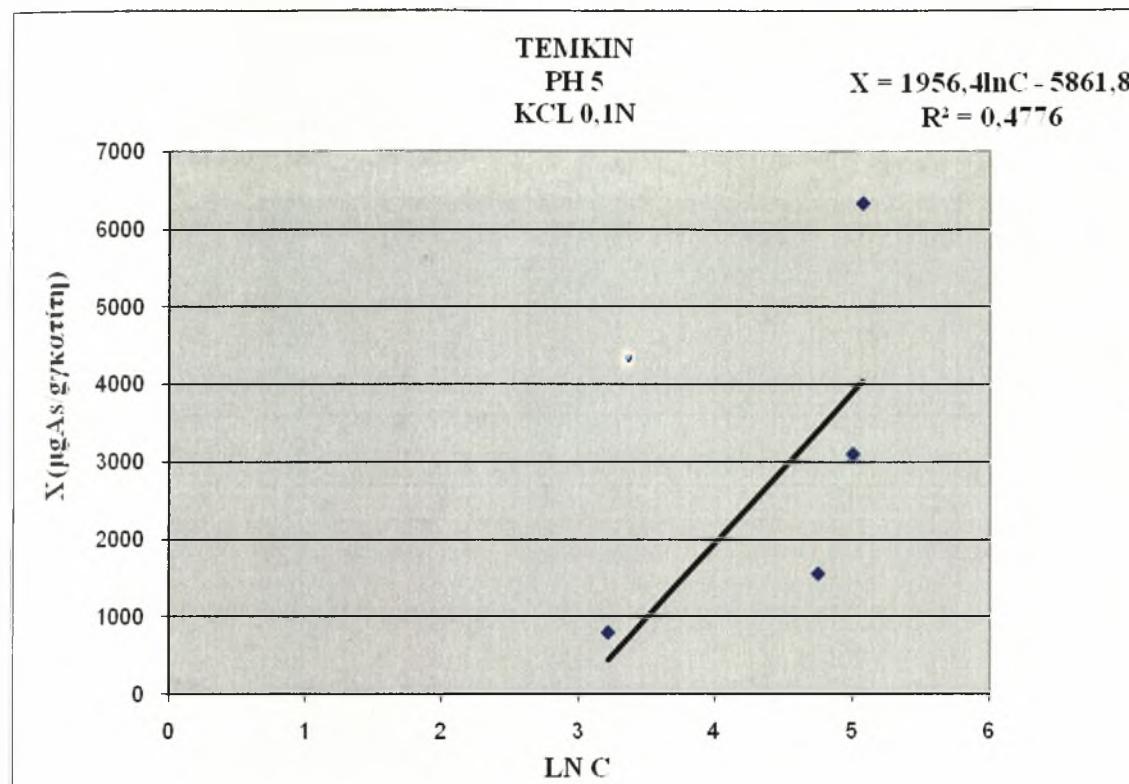
Στα διαγράμματα 3.17 έως 3.22 εμφανίζεται η προσαρμογή της εξίσωσης Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα. Όπως φαίνεται από τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης, ο οποίος αναγράφεται δίπλα από τα αντίστοιχα διαγράμματα, η προσαρμογή της εξίσωσης Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα είναι κάπως ικανοποιητική στα pH 4, 6, 6,66 και 8 και καθόλου ικανοποιητική στα pH 5 και 5,65 παρουσία και μη ηλεκτρολύτη.



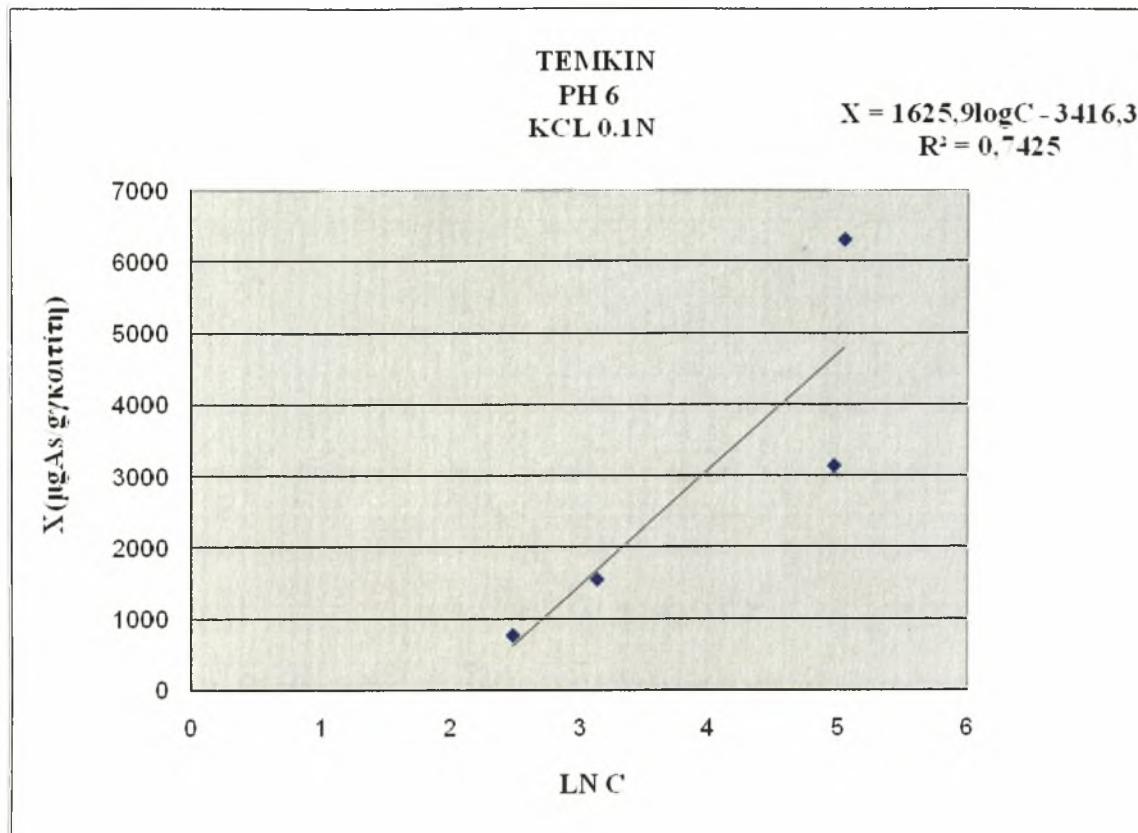
Διάγραμμα 3.17: Η προσρόφηση του As (X) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH 5,65 και χωρίς ηλεκτρολύτη.



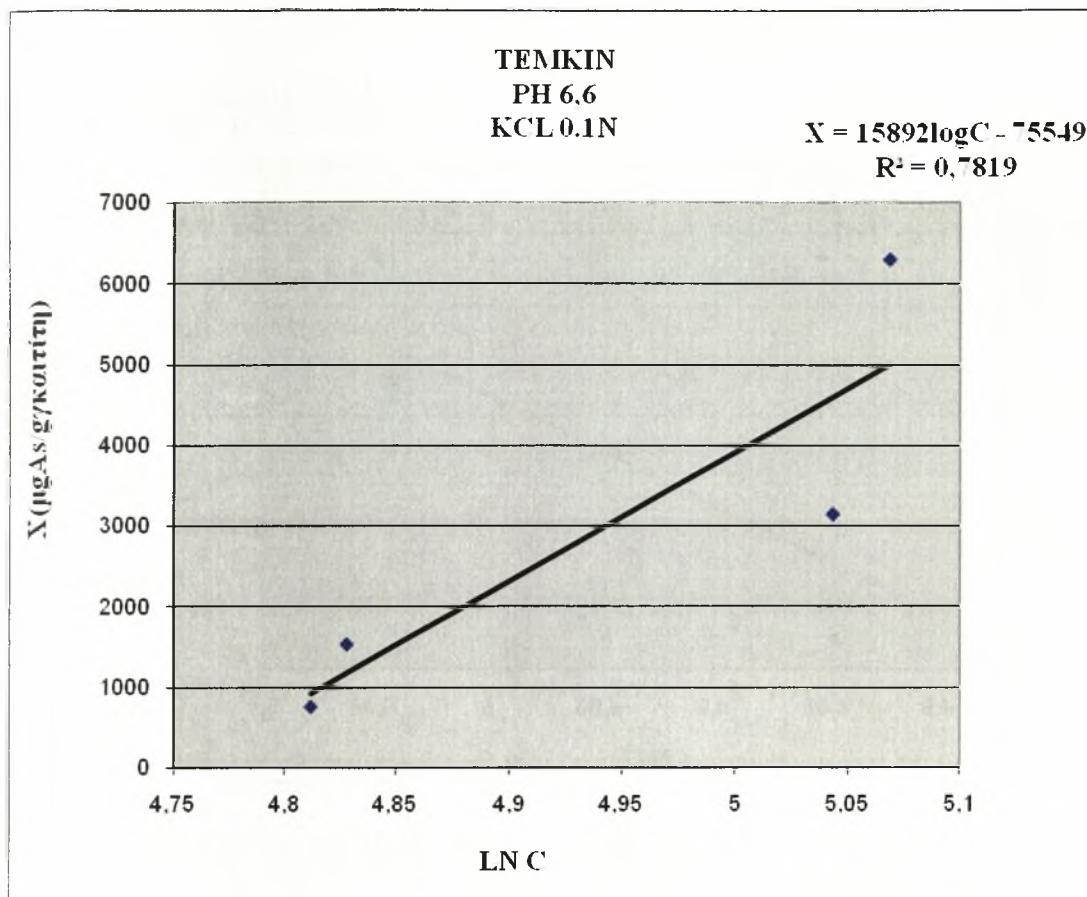
**Διάγραμμα 3.18:** Η προσρόφηση του As (X) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH 4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.



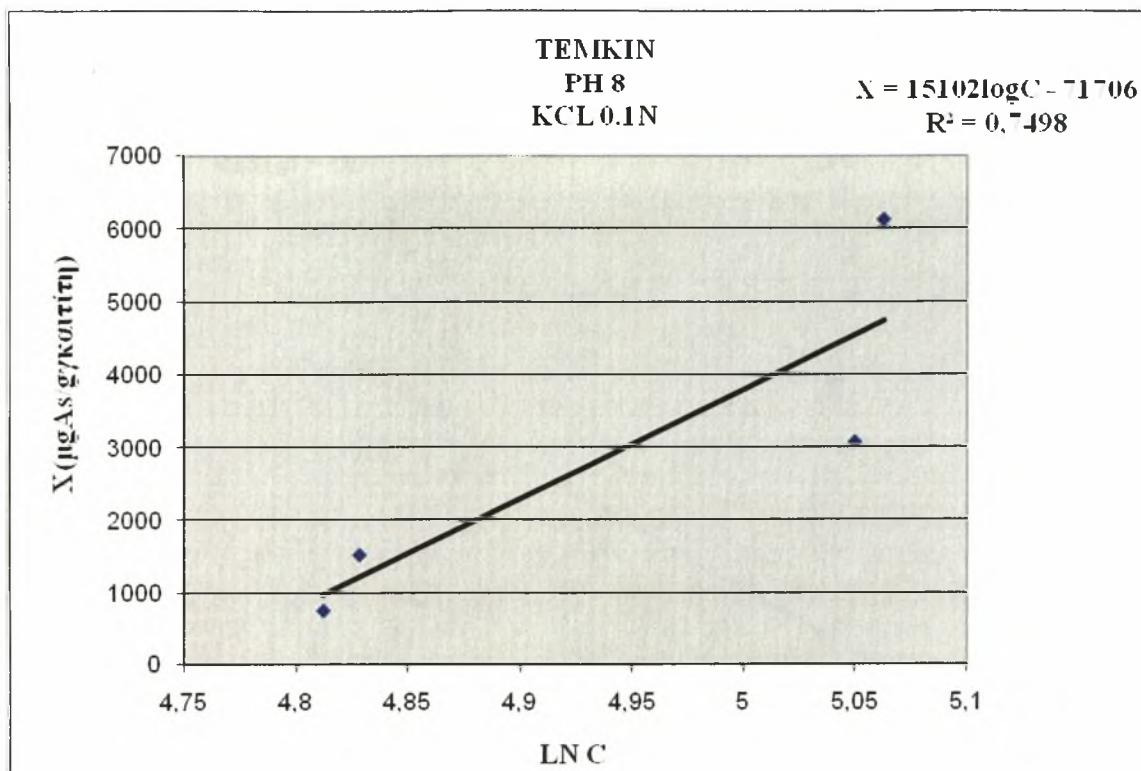
Διάγραμμα 3.19: Η προσρόφηση του As (X) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH 5 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.



**Διάγραμμα 3.20:** Η προσρόφηση του As (X) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH 6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.



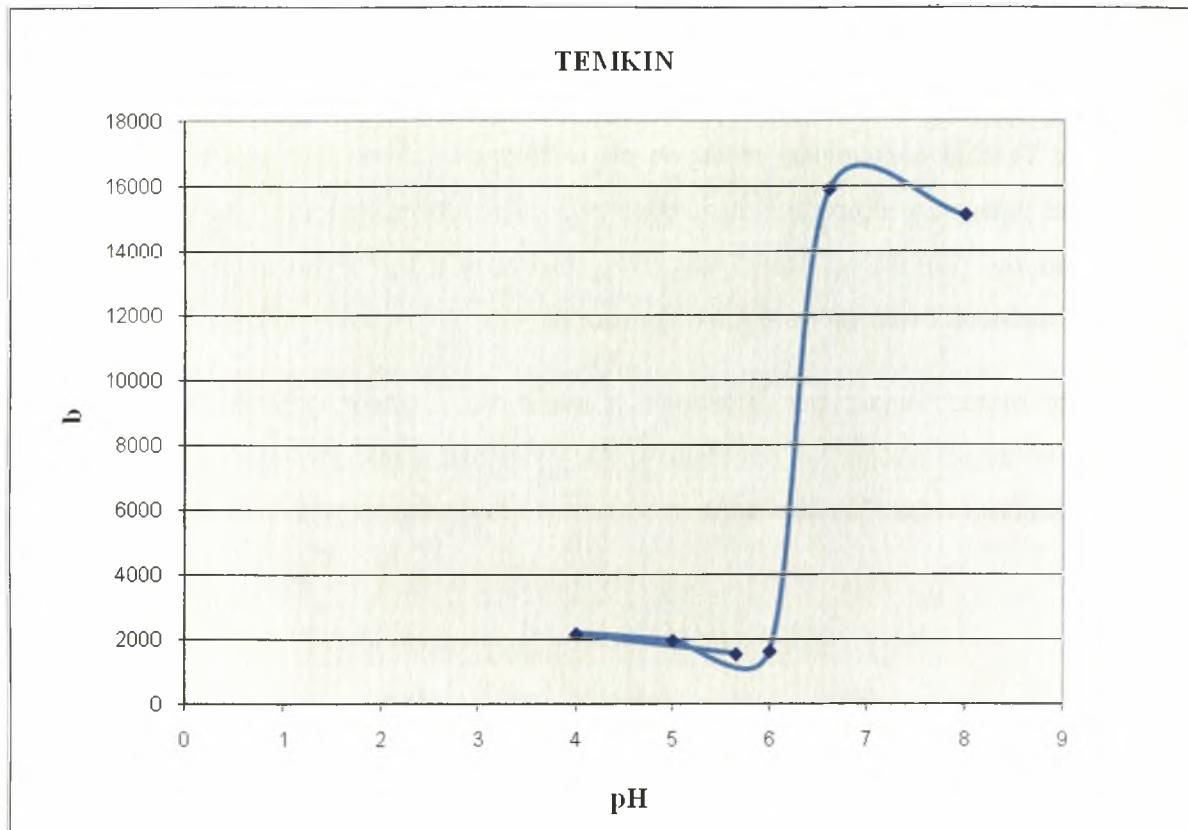
Διάγραμμα 3.21: Η προσρόφηση του As (X) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH 6,6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCL 0,1N.



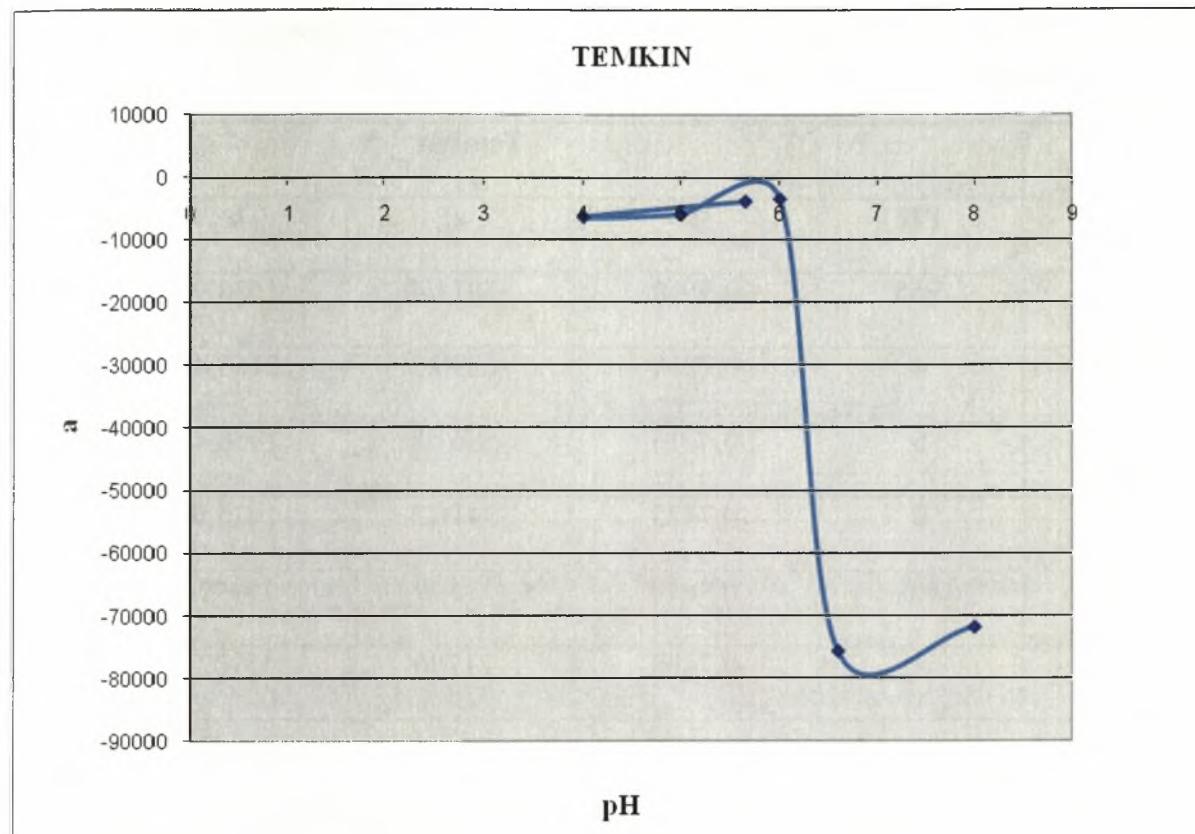
Διάγραμμα 3.22: Η προσρόφηση του As (X) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCL 0.1N.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 3.23 και 3.24 και τον πίνακα 3.9 οι σταθερές a και b της εξίσωσης Temkin αυξάνονται καθώς το pH αυξάνεται από την τιμή 4 στην τιμή 6, στην συνέχεια μειώνεται απότομα η τιμή της a ενώ αυξάνεται η τιμή της b καθώς το pH αυξάνεται από την τιμή 6 στην τιμή 7 και τέλος μειώνεται η τιμή b και αυξάνεται της a καθώς το pH αυξάνεται από την τιμή 6,6 στην τιμή 8.

Η γνώση της συμπεριφοράς των σταθερών a και b της Temkin ενέχουν όρους που καθορίζουν την συμπεριφορά του συστήματος As – γκαιτίτη, όπως ΔΗα και τις σταθερές Arhenius προσρόφησης και εκρόφησης.



Διάγραμμα 3.23: Η σταθερά α της εξίσωσης Temkin σε συνάρτηση με το pH.



Διάγραμμα 3.24: Η σταθερά  $b$  της εξίσωσης Temkin σε συνάρτηση με το pH.

**Πίνακας 3.7:** Οι τιμές των σταθερών a και b και του συντελεστή συσχέτισης της εξίσωσης Temkin στα διάφορα pH και παρουσία ή μη ηλεκτρολύτη KCL 0,1N.

		Temkin		
	pH	R <sup>2</sup>	a	b
H <sub>2</sub> O	5,65	0,5558	-3811,4	1538,9
KCL 0,1N	4	0,7218	-6290,3	2166,4
KCL 0,1N	5	0,4776	-5861,8	1956,4
KCL 0,1N	6	0,7425	-3416,3	1625,9
KCL 0,1N	6,6	0,7819	-75549	15892
KCL 0,1N	8	0,7498	-71706	15102

# 4

## *ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ*

Από την μελέτη της προσρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε έξι διαφορετικά pH 4, 5, 5.65, 6, 6.6 και 8 και με την παρουσία ηλεκτρολύτη KCL 0.1N και όχι, και την μελέτη προσαρμογής των μοντέλων Langmuir, Freundlich, Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα προέκυψαν τα κάτωθι:

- a) Το μοντέλο Freundlich έχει την καλύτερη προσαρμογή ( $R^2=0,8932$ ).
- b) Η προσρόφηση του As από τον γκαιτίτη είναι μεγαλύτερη από 6368,9  $\mu\text{gAs}/\text{γκατίτη}$ .
- c) Η μεγαλύτερη προσρόφηση As από τον γκαιτίτη παρατηρείται στο pH 4.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abrahams, P.W., and I. Thornton, 1987. *Trans. Instn. Min. Metall.* (sec. B: *Appl. Earth Sci.*). **96**. B1
2. Alloway, B.J., and A.P. Jackson, 1991. *Sci. Total Environ.* **100**, pp151.
3. Berrow, M.L., and G.A. Reaves, 1984., in *Proc. Int. Symp. On Environmental Contamination*. London. 33
4. Boyle, R.W., and H.A., Robinson, 1988. In *Nickel and Its Role in Biology. Metal Irons in Biological Systems*.
5. Campbell, J.A., J.H. Stark, and C.H., Carlton-Smith, 1985. In *Proc. Int. Symp, on Heavy Metals in the Environment*, Athens. **1.478**
6. Cawse, P.A., 1980. In *Inorganic Pollution and Agriculture*, MAFF Reference Book 326, HMSO. London. Chapter 2.
7. Chen, J., F. Wei., C. Zhey, Y. Wu and D.C. Adriano, 1991. *Water, Air, Soil Pollut.* **57/58**, pp 699.
8. Chilvers, D.C. and P.J. Peterson, 1987. In *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*, eds. Hutchinson, T.C. and K.M. Meema John Wiley. New York. Chapter 17.
9. Culbard, E.B. and L.R. Johnson, 1984. In *Proc. Int. Symp. On Environmental Contamination*, London.276
10. Dudas, M.J., C.J. Warren, and G.A. Spiers, 1988. In *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **19**. pp 887.
11. Dudas, M.J., 1987. *Can. J. Soil Sci.* **67**. pp 317.
12. Dudka, S., and B. Markert, 1992. *Sci. Total Environ.* **122**. pp 279.
13. Elkhatib, E.A., O.L. Bennett and R.J. Wright, 1984. *Soil Soc. Am. J.* **48**.pp 1025.
14. Fowler, B.A., M. Vahler, G. Pershagen and K.S. Squibb, 1983., in *Biological and Environmental Effects of Arsenic*. Ed. Flower , B.A., Elsevier, Amsterdam. Chapters 4-7.
15. Grajeta, H., 1987. *Roczn. Pantw. Zakl. Hig.* **38**. pp 340.
16. Haswell, S.J., P. O'Neil, and K.C.C. Bancroft, 1985. *Talanta* **32**: pp 69
17. Hingston, F. J., R.J. Atkinson, A. M. Posner, and J. P Quirk, 1968. Specific adsorption of anions of goethite.
18. <http://www.Wikipedia.com>
19. Hutton, M., and C. Symon, 1986. *Sci. Total Environ* **57**.pp 129.
20. Kipling, M. D., 1977. In *The Chemical Environment*, ed. Lenihan, J. and Fletcher, W. W. Blackie, Glasgow. Chapter 27.
21. Ministry of Agriculture, Fisheries και Food, Survey of Arsenic In Food, HMSO. London. 1982.
22. Μήτσιος, Ι.Κ.2004. Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα

23. Moore, J. N., W. H. Ficklin and C. Johns, 1988. *Environ. Sci. Technol.* 22. Pp 432.  
National Research Council of Canada, Effects of Arsenic In the Canadian Environment, NRCC No. 15391. Ottawa. Canada. (1978).
24. National Academy of Science - National Research Council, 1976. Selenium, Comm. Med. Biol. Eff. Environ. Pollut. Div. med. Sci., NAS-NRC. Washington, D.C.
25. Pacyna, J.M., 1983. In *Proc. Int. Symp. On Heavy Metals in The Environment*, Heideberg. 1. Pp 178.
26. Pierce, M. L., and C. B. Moore, 1980. *Environ. Sci. Technol.* 14. pp 214.
27. Severson, R. C., P. L. Gough and G. Van Den Boom, 1992. *Water, Air, Soil Pollut.* 61. pp 169.
28. Siami, M., C. D. McNabb, T. R. Batterson and R. P. Glandn, 1987. *Env. Toxicol. Chem.* 6. pp 595.
29. Takamatsu. T., H. Aoki, and Y. Yoshida, 1982. *Soil Sci.* 133. pp 239.
30. Tanaka, T., 1988. *Appl. Organometall. Chem.* 2. pp. 283.
31. Thornton, I., and P. W. Abrahams, 1983. *Sci. Total Environ.* 28. pp 287.
32. Woolson, E. A., 1983. *Biological and Environmental Effects of Arsenic*, ed. Fowler, B.A. Elsevier, Amsterdam, Chapter 2.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000097815