

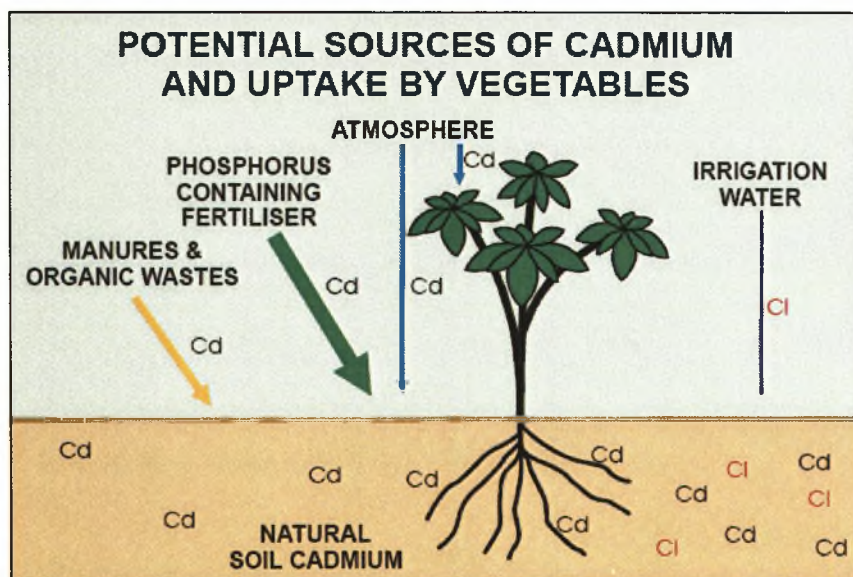
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Προπτυχιακή διατριβή

## Μελέτη της προσρόφησης Καδμίου από το κίτρινο σύστημα ζεόλιθου-γκαπίτη.



Επιμέλεια: Τζαβάρα Σαββούλα

Επιβλέπων: Ανθούλα Δημήρκου

Βόλος, Οκτώβριος 2009



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

Αριθ. Εισ.: 9127/1  
Ημερ. Εισ.: 15-11-2010  
Δωρεά: Συγγραφέας  
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ - ΦΠΑΠ  
2009  
ΤΖΑ

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα Καθηγήτρια μου κυρία 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 Δαναλάτο, Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής για την πολύτιμη και ουσιαστική βοήθεια που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια με την διδασκαλία του στα μαθήματα της Γενικής και Ειδικής Γεωργίας.

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

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης, τους γονείς μου Γεώργιο και Άννα Τζαβάρα για την υλική τους υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών. Τέλος, θα ήταν παράλειψη να ξεχάσω τους εν δυνάμει συναδέλφους μου Κακαβικάκη Γεώργιο και Φουντούλη Αναστασία για την ανιδιοτελή βοήθεια τους όλα αυτά τα χρόνια και για την καθοριστική συμβολή τους για την περάτωση αυτού του έργου.

## Περιεχόμενα

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

<b>1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....</b>	<b>7</b>
1.1 Ζεόλιθος.....	7
1.1.1 Δομή.....	7
1.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	8
1.1.3 Χημισμός.....	8
1.1.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο.....	10
1.1.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα.....	10
1.1.6 Χρήσεις ζεολιθών.....	12
1.2 Γκαϊτίτης.....	15
1.3 Κάδμιο.....	17
1.3.1 Προέλευση του καδμίου στα εδάφη.....	18
1.3.2 Χημική συμπεριφορά του καδμίου στο έδαφος.....	19
1.3.3 Ισόθερμες του καδμίου. ....	22
1.3.4 Το κάδμιο στο σύστημα έδαφος-φυτό.....	22
1.4 Ισόθερμες και μοντέλα προσρόφησης.....	23
<b>2.ΥΛΙΚΑ &amp; ΜΕΘΟΔΟΙ.....</b>	<b>30</b>
2.1 Υλικά προσρόφησης.....	30
2.1.1 Σύστημα Π.....	30
2.1.2. Διαλύματα ηλεκτρολύτη.....	30

2.1.3. Διαλύματα καδμίου.....	31.
2.1.4. Διαδικασία του πειράματος.....	31.
2.1.5. Προσδιορισμός του Cd με ατομική απορρόφηση.....	31.
2.1.6. Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης.....	33
<b>3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....</b>	<b>34</b>
3.1. Μελέτη της προσρόφησης του Cd.....	34
3.2. μελέτη της προσρόφησης Cd από το σύστημα ζεόλιθου- γκαϊτίτη σε σχέση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία.....	43
3.3. Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Langmuir.....	51
3.4. Μελέτη της προσαρμογής της εξίσωσης Freundlich.....	60
3.5. Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Temkin.....	68
<b>4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>76</b>
<b>5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>78</b>

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

## Περίληψη

Στην παρούσα πτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η συμπεριφορά του συστήματος ζεόλιθου-γκαιίτη (z-g) στην προσρόφηση του καδμίου με σκοπό την χρήση του ως βελτιωτικό ρυπασμένων εδαφών.

Για την πραγματοποίηση της παραπάνω μελέτης έγιναν πειράματα προσρόφησης του καδμίου από το σύστημα (z-g) με τη χρήση διαλυμάτων που περιείχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις καδμίου, ηλεκτρολύτη KCl 0,1M, 0,01M και τιμές pH 4,5,6,7,8,9. Στη συνέχεια μελετήθηκε η προσαρμογή των αποτελεσμάτων στα μοντέλα Langmuir, Freundlich, Temkin και προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

Η προσρόφηση Cd από το σύστημα z-g αυξάνεται γραμμικά καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση Cd (0-16mgCd/l) στα pH 4, 5, 6, 7, 8, 9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1 M και KCl 0,01M.

Η προσρόφηση του Cd σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση στην ισορροπία σχετίζεται γραμμικά στα pH 6, 8, 4 και 5 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M, ενώ παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M η προσρόφηση Cd σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση στην ισορροπία σχετίζεται γραμμικά μόνο στο pH 7. Υψηλότερος ρυθμός προσρόφησης Cd από το σύστημα z-g σε συνάρτηση με την συγκέντρωση ισορροπίας και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M παρουσιάζεται στο pH 8 ενώ παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M υψηλότερο ρυθμό προσρόφησης Cd παρατηρείται στο pH 4.

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Langmuir ήταν ικανοποιητική στα pH 5 και 6 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1 M. και ικανοποιητική μόνο στο pH 9 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01 M. Στην εξίσωση Freundlich ήταν ικανοποιητική στα pH 5 και 4 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1 M. και ικανοποιητική στα pH 7 και 5 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01 M. ενώ στην εξίσωση Temkin ήταν ικανοποιητική στα pH 6, 4 και 5 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1 M. και ικανοποιητική στα pH 5, 6, 7 και 8 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01 M.

Γενικότερα η μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις Langmuir, Freundlich και Temkin απέδειξε ότι τα πειραματικά μας δεδομένα είχαν την καλύτερη προσαρμογή στην εξίσωση Temkin.

Η σημασία της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Temkin μας δίνει τη δυνατότητα να καθορίζουμε την ποσότητα του εδαφοβελτιωτικού (z-g) που πρέπει να χρησιμοποιηθεί σε κάθε επίπεδο μόλυνσης Cd.

## Εισαγωγή

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος γιατί τόσο σε μεταλλική κατάσταση όσο και οι ενώσεις αυτές ιονική μορφή, 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  $6\text{g cm}^{-3}$ ), 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 και ο ζεόλιθος είναι φυσικά υλικά τα οποία απαντώνται σε μεγάλη συχνότητα στη φύση τόσο ως ορυκτά όσο και σαν συστατικά των εδαφών. 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. Δύο συστήματα ζεολίθου- γκαιτίτη που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο κάτω από διαφορετικές συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη.

Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων και γενικά των κατιόντων σε ένα υλικό, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του κατιόντος, το pH, την ιοντική ισχύ του διαλύματος καθώς και την φάση του προσροφηθέντος ιόντος.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της προσρόφησης που παρουσιάζει το κίτρινο σύστημα ζεόλιθου-γκαιτίτη σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καδμίου, ηλεκτρολύτη και σε διαφορετικά pH με σκοπό την αξιολόγηση του υλικού αυτού ως βελτιωτικό ρυπασμένων εδαφών με κάδμιο.

# 1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

## 1.1 Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλλοपुरιτικά ορυκτά μιας ευρείας ομάδας ένυδρων αργιλλοपुरιτικών ορυκτών με στενές ομοιότητες στη χημική σύνθεση και τη βασική κρυσταλλική δομή. Χαρακτηρίζονται από ένα τρισδιάστατο αργιλλοपुरιτικό πλέγμα όπου υπάρχουν κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών κυρίως  $\text{Na}^+$  και  $\text{Ca}^{2+}$  καθώς και μεγάλες ποσότητες  $\text{H}_2\text{O}$  που εισέρχονται στα κενά του πλέγματος. Πολλοί ζεόλιθοι τήκονται με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου τους. Η ιδιότητα αυτή έγινε γνωστή από τον Σουηδό ορυκτολόγο Barol Axel Fredrick Gronstedt ο οποίος ανακάλυψε το 1756 καλά σχηματισμένους κρυστάλλους και τους ονόμασε ζεολίθους από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος» δηλαδή αναβράζουσες πέτρες.

### 1.1.1 Δομή

Το κύριο δομικό στοιχείο των ζεολίθων είναι ένα τετράεδρο από τέσσερα οξυγόνα που περιστοιχίζουν ένα μικρό άτομο πुरιτίου ή αργιλίου. Το δομικό πλέγμα των ζεολίθων συνίσταται από τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$  έτσι ώστε κάθε οξυγόνο να βρίσκεται μεταξύ δύο τετραέδρων.

Η ατομική αναλογία του οξυγόνου προς τα άτομα του αργιλίου και του πुरιτίου είναι ίση με δύο. Επειδή το Al έχει ένα λιγότερο αρνητικό φορτίο απ' ό τι το Si το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθενος το οποίο εξισορροπείται από την ιονική ανταλλαγή. Κάθε ιόν  $\text{K}^+$  και  $\text{Na}^+$  μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν  $\text{Ca}^{+2}$  με δύο θετικά σθένη μπορεί να εξισορροπήσει δύο Al. Άστριοι και αστριοειδή έχουν παρόμοια δομικά πλέγματα αλλά η δομή τους είναι πιο συμπαγής από αυτή των ζεολίθων (Gottardi, G. 1985).

Οι δομές των ζεολίθων ομαδοποιούνται ανάλογα με το είδος των συνδέσεων μεταξύ των τετραέδρων σε:

- Συνδέσεις που είναι σχεδόν συγκεντρωμένες σε μια κρυσταλλογραφική διεύθυνση.
- Συνδέσεις συγκεντρωμένες σε ένα επίπεδο
- Συνδέσεις ομοιόμορφα κατανεμημένες προς τις τρεις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ο νατρόλιθος, ο mesolite, ο σολεσίτης και ο τομσονίτης.

Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν ο ευλανδίτης, ο σωλβίτης, ο brewsterite.

Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι στο πλέγμα των ζεολίθων υπάρχουν κενοί χώροι, «κανάλια», μέσα στα οποία εισέρχονται τα μόρια νερού και κατιόντα που συγκρατούνται ασθενώς στο πλέγμα με αποτέλεσμα να μπορούν να αποσπασθούν και να αντικατασταθούν από άλλα ιόντα, χωρίς διάρρηξη των δεσμών του πλέγματος (Gottardi, G. 1985).



### 1.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι όταν είναι καθαροί είναι άχρωμοι ή λευκοί. Συχνά όμως λόγω της παρουσίας σε λεπτομερή διασπορά οξειδίων του σιδήρου και άλλων προσμίξεων παρουσιάζονται έγχρωμοι. Η πυκνότητα τους ποικίλει από 2 έως 2,3 gr cm<sup>-3</sup> εκτός των πλούσιων σε Βα ζεολιθών στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 2,8 gr cm<sup>-3</sup>. Ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1,47 και 1,52 (http<sup>2</sup>).

Μεγάλο ενδιαφέρον προκάλεσε η παρουσία μεγάλων κενών χώρων και καναλιών στο πλέγμα των ζεολιθών. Όταν το νερό αποβληθεί, οι χώροι αυτοί είναι δυνατόν να πληρωθούν με διάφορες αερίωδεις ουσίες, όπως αμμωνία, ατμούς ιωδίου ή ακόμα και ατμούς υδραργύρου, π.χ. ο τοσομονίτης απορροφά την αιθυλική αλκοόλη και την ισοπροπυλική αλκοόλη. Η διεργασία αυτή εξαρτάται από το εκάστοτε είδος ζεολίθου. Ειδικότερα μόρια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των καναλιών δεν μπορούν να μπουν στα κοιλώματα της δομής των ζεολιθών και έτσι είναι αδύνατον να προσροφηθούν. Σε αυτή την απλή αρχή βασίζεται η γνωστή εφαρμογή πολλών ζεολιθών ως «μοριακά κόσκινα» που χρησιμοποιούνται κυρίως για τον διαχωρισμό αέριων μειγμάτων (Gottardi, G. 1985).

Το εύρος των καναλιών όμως δεν είναι η μόνη προϋπόθεση για την διαπερατότητα αφού η παρουσία πολλών κατιόντων μπορεί, να φράξει τα κανάλια ενώ η μοριακή και η ιοντική διάχυση επηρεάζονται από το προσροφημένο νερό. Γενικά η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ελλατούται με την απώλεια νερού.

Με εξαίρεση τον ανάλκιμο και τον νατρόλιθο στους περισσότερους πυριτικούς ζεόλιθους το K<sup>+</sup> και το Na<sup>+</sup> τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από το Ca<sup>+2</sup> αφού είναι μονοσθενή κι έτσι συγκρατούνται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο.

Στους περισσότερους ζεόλιθους σε κάθε μόριο νερού αντιστοιχεί ένας αριθμός από πιθανές θέσεις στο εσωτερικό του πλέγματος κι αυτό μπορεί να μετακινείται από τη μία στην άλλη. Γενικά οι ασβεστούχοι ζεόλιθοι απορροφούν περισσότερο νερό, και στον χαβαζίτη, τον ευλανδίτη και τον σιλβίτη, το νερό συγκρατείται ευκολότερα όταν αυτοί έχουν στο πλέγμα τους Ca<sup>+2</sup> και όχι K<sup>+</sup> (Gottardi, G. 1985).

### 1.1.3 Χημισμός

Οι περισσότεροι ζεόλιθοι δείχνουν μια θεωρητική διαφοροποίηση στη χημική σύνθεση συμπεριλαμβανομένης και της διαφοροποίησης στην περιεκτικότητα σε νερό, την περιεκτικότητα των κατιόντων και τον λόγο Si/ Al. Τα περισσότερο συνηθισμένα κατιόντα στους φυσικούς ζεόλιθους είναι το K<sup>+</sup>, το Na<sup>+</sup> και το Ca<sup>+2</sup>. Βάριο, στρόντιο και μαγνήσιο βρίσκονται

εντούτοις σε μερικούς ζεόλιθους. Το βάριο είναι υψηλής ενέργειας κατιόν στο Harmotone των ζεολιθών (Kuzvart, M. 1984).

Αν και το K περιέχεται σε πολλούς ζεόλιθους γενικά δεν είναι υψηλής ενέργειας κατιόν ίσως λόγω του μεγάλου σχετικά μεγέθους του.

Ο κανονικός αριθμός των  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$  ατόμων στον σχηματισμό των ζεολιθών πρέπει να σχετίζεται με το λόγο  $Si/Al$  και προκύπτει από την σχέση  $Na+K+2Ca=Al$ .

Αντικαταστάσεις των  $Al^{+3}$  από  $Si^{+4}$  στο πλέγμα του ζεολίθου απαιτούν την παρουσία ενός κατιόντος το οποίο θα διατηρήσει την ισορροπία. Η μεγαλύτερη αντικατάσταση Al για Si γίνεται όταν ο λόγος  $Si/Al$  τείνει στο ένα. Ο tomosonites, ο giomondine και ο Gonpadite είναι οι μόνοι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν  $Si/Al$  που τείνει στη μονάδα. Ένας εμπορικής σημασίας ζεόλιθος που ονομάζεται Type A έχει συντεθεί με λόγο  $Si/Al=1$  (Kuzvart, M. 1984).

Η μικρότερη αντικατάσταση  $Al^{+3}$  από  $Si^{+4}$  είναι στον mordenite ο οποίος έχει λόγο  $Si/Al$  περίπου 5. Όπως και οι άστριοι έτσι και οι ζεόλιθοι δίνουν αντικατάσταση του  $Ca^{+2}$  και  $Al^{+3}$  από  $K^+$ ,  $Na^+$  και Si. Γίνεται αντικατάσταση επίσης  $Ca^{+2}$  από  $Na^+$  και  $K^+$  χωρίς να αλλάζει η δομή του πλέγματος. Αυτή η τελευταία αντικατάσταση μπορεί να υπάρξει στους ζεόλιθους κάθε στιγμή μετά την κρυστάλλωση τους.

Ο λόγος  $Si/Al$  ενός ζεολίθου είναι σχεδόν καθορισμένος από τη στιγμή της κρυστάλλωσης και δεν διαμορφώνεται περιστασιακά ανάλογα με τη δυσκολία της κίνησης του Si και Al στο πλέγμα.

Μερικοί ερευνητές έχουν βρει μια σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε νερό των ζεολιθών και το είδος του εναλλασσόμενου κατιόντος στη δομή. Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι η περιεκτικότητα σε νερό των ζεολιθών μεγαλώνει καθώς μειώνεται η ακτίνα του κατιόντος (Kuzvart, M. 1984).

Η περιεκτικότητα σε νερό είναι επίσης μεγαλύτερη για ένα δισθενές κατιόν από ότι για ένα μονοσθενές κατιόν με την ίδια ακτίνα.

Όσον αφορά τα περιβάλλοντα πετρώματα πιστεύεται ότι οι ζεόλιθοι, είναι μεταξύ των πλέον πυριτικών ορυκτών που απαντούν στα ιζηματογενή πετρώματα και ότι τα ζεολιθικά κοιτάσματα του τύπου αυτού είναι τα μεγαλύτερα και τα πλέον ενδιαφέροντα από την οικονομική άποψη. Σχηματίζονται σε διάφορα από άποψη ηλικίας, λιθολογίας και αποθέσεως, περιβάλλοντα κατά την διεργασία της διαγενετικής εξαλλοιώσεως των ιζηματογενών πετρωμάτων.

### 1.1.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο

**Ιαπωνία:** για πρώτη φορά το 1949 ανακαλύφθηκε κοιτάσμα ζεολίθων με μεγάλη περιεκτικότητα σε κλινοπτινόλιθο μέσα σε συμπαγείς πράσινους τόφφους καθώς και κοιτάσματα μορντενίτη μέσα σε μειοκενικούς μπετονίτες. Τώρα στην Ιαπωνία υπάρχουν 14 εταιρίες που εκμεταλλεύονται τα κοιτάσματα ζεολίθων. Δύο από αυτές παράγουν ποσότητες μεγαλύτερες από 10.000 tn το χρόνο. Μαζί με τους ζεόλιθους εξορύσσεται και μοντμοριλονίτης (Kuzvart, M. 1984).

**Η.Π.Α:** η παραγωγή ζεολίθων είναι πολύ μικρή παρότι έγιναν σημαντικές επενδύσεις σε αυτόν τον τομέα. Υπάρχουν τρία κοιτάσματα στην Αριζόνα, στην Καλιφόρνια και στη Νεβάδα. Το μετάλλευμα αποτελείται από χαβαζίτη, κλινοπτινόλιθο, εριονίτη. Τώρα τελευταία έχει ξεκινήσει η χρήση των ζεολίθων σε εμπορικές εφαρμογές (Kuzvart, M. 1984).

**Κούβα:** έχουν βρεθεί μεγάλα αποθέματα ζεολίθων. Το μετάλλευμα αποτελείται από κλινοπτινόλιθο, ευλανδίτη, μορντενίτη, ανάκλιμο. Τα στρώματα μεταλλεύματος έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Ca και χαμηλή σε Na. Χρησιμοποιείται στη γεωργία και τη κτηνοτροφία (Kuzvart, M. 1984).

Στον υπόλοιπο κόσμο αποθέματα ζεολίθων πλούσια σε κλινοπτινόλιθο, εργονίτη, μορντενίτη έχουν βρεθεί στην Α. Ευρώπη, στη Γερμανία, στην Τουρκία, και στην Ιταλία. Στην Τουρκία και την Ελλάδα δεν έχει αναπτυχθεί η εκμετάλλευση ζεολίθων, χρησιμοποιούνται κυρίως σαν συστατικό στα τσιμέντα.

### 1.1.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα η συστηματική κοιτασματολογική έρευνα για ανεύρεση κοιτασμάτων ζεολίθων άρχισε να εκτελείται από το ΙΓΜΕ περίπου πριν μια δεκαετία. Η έρευνα αυτή είναι αποτέλεσμα του ότι οι ζεόλιθοι βρίσκουν εφαρμογές σε πολυάριθμους τομείς που καθημερινά αυξάνουν, και έχουν καταστεί από τα πολυτιμότερα μη μεταλλικά ορυκτά (Κοσιάρης Γ. 1991).

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο υποδιαιρούνται:

- Με βάση τα πετρώματα που συναντώνται
- Με βάση τον τρόπο γέννησής τους.

1. Ζεόλιθοι μέσα σε βαλσατικά πετρώματα. Μέσα σε αμυγδαλοειδή και διάκενα βαλσατικών και ανδρσιτικών λαβών αναπτύσσονται καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι φυσικών ζεολιθών. Οι γνωστότερες περιοχές εύρεσης ζεολιθών σε ανδρσιτικές λαβές είναι:

i. Το όρος Όρθρος όπου απαντώνται τα ορυκτά λομοντίτης, σιλβίτης και νατρόλιθος.

- ii. Η Δ. Θράκη( Βυρίνη) όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι: σιλβίτη, λαβμονίτη

iii. Η Λήμνος: όπου απαντώνται κρύσταλλοι Νατρόλιθου Δομσονίτη

iv. Η Μυτιλήνη και

v. Η Σάμος όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι νατρόλιθου αναλκίμου.

2. Ζεόλιθοι σε τοφφικά υλικά. Μόλις στα μέσα της δεκαετίας του 1970 άρχισαν να μελετώνται οι ζεόλιθοι των τοφφών με βάση διαφορετικά μοντέλα σχηματισμού. Για την Ελλάδα ισχύουν τέσσερα μοντέλα δημιουργίας:

➤ Ζεόλιθοι που οφείλουν την γένεσή σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας (ανοικτού υδρολογικού συστήματος). Σε αυτό το μοντέλο ανήκουν οι περιοχές: Δ. Θράκης, Μεταξάδες, Πεντάλοφο, Λευκίμη, Κίρκη και Φερρές όπου τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο κλινοπτινόλιθος και ο μορδενίτης τα περιέχουν σε μικρές ποσότητες καλιούχους αστρίους, χαλαζίες, βιοτίτες και σε ασήμαντη αναλογία αργιλικά ορυκτά (χλωρίτες, ιλλίτες, βερμικουλίτη).

➤ Ζεόλιθοι ανοικτού υδρολογικού συστήματος. Απαντώνται στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη, Πολύαιγος. Σε αυτές τις περιοχές έχουμε όξινης σύστασης τοφφίτες πράσινου χρώματος. Τα τοφφικά υλικά εμφανίζονται πάρα πολύ λεπτομερή με αποτέλεσμα η μικροκρυσταλλική τους μάζα μερικές φορές στο μικροσκόπιο να φαίνεται άμορφη. Το μέγεθος της είναι μικρότερο από 0,02 mm. Τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο μορντενίτης, ο κλινοπτινόλιθος που συνοδεύεται από σερκτίτη.

➤ Αποθέσεις αλκαλικών αλμυρών λιμνών. Το μοντέλο αυτό συναντάται στη δυτική λεκάνη της Σάμου στο Καρλόβασι όπου έχουμε τραχειτικής σύστασης πετρώματα με χρώματα γκρι- καφέ-πράσινα πολύ λεπτομερή, τα οποία κατατάσσονται στην ηφαιστειακή στάχτη. Τα πετρώματα αυτά έχει βρεθεί ότι περιέχουν κλινοπτινόλιθο ανάλκιο καθώς και σε μικρότερες ποσότητες, μορντενίτη, οπάλιο C, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και μεγάλες ποσότητες αυθιγενούς K- αστρίου και σερκτίτη.

➤ Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε υδροθερμική εξαλλοίωση. Τέτοιο μοντέλο συναντάμε στα ερείπια Βυρίνης και στα « άσπρα χώματα» Φερρών. Τα ζεολιθικά ορυκτά που

συναντάμε είναι μορδενίτης, σιλιβίτης και κλινοπτινόλιθος τα οποία περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες χαλαζία, αστρίους και θραύσματα ασβεσίτη. Η υδροθερμική ζεολιθίωση στις περιοχές αυτές είναι νεώτερη του Πριαμπονίου γιατί τα φλεβίδια του σιλιβίτη διαπερνούν τους ηφαιστειογενείς σχηματισμούς Πριαμπονίου.

➤ Ζεόλιθοι σε ιζηματογενή πετρώματα. Μοντέλο σχηματισμού είναι σε λιμναίο ή θαλάσσιο περιβάλλον χωρίς απευθείας μαρτύριο για ύπαρξη αρχικού ηφαιστειακού υλικού. Οι περιοχές που ισχύει αυτό το μοντέλο είναι: η Λευκάδα, η Ζάκυνθος και η Κεφαλονιά. Το μοναδικό ζεολιθικό ορυκτό, το οποίο προσδιορίζεται μετά την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών των δειγμάτων είναι ο κλινοπτινόλιθος. Τα πετρώματα στα οποία φιλοξενείται είναι μάργες πορσελανίτες( πλούσια σε χαλκηδόνιο και οπάλιο CT). Ο κλινοπτινόλιθος προκύπτει από την υδρόλυση του βιογενούς πυριτίου. Με τον όρο βιογενές πυρίτιο εννοούμε το πυρίτιο που προέκυψε στη φύση από την αποσύνθεση ζωντανών οργανισμών όπως είναι τα ακτινόζωα, τα διάτομα οι βελόνες και οι σπόγγοι

Από άποψη αποθεμάτων η περίπτωση αυτή είναι μη επιθυμητή γιατί ο ζεόλιθος αποτελεί μικρό ποσοστό του πετρώματος.

Συμπερασματικά οι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζονται μέσα σε ηφαιστειακούς τοφφούς στο προσκήνιο σαν ένα δυναμικό κομμάτι του ορυκτού πλούτου της χώρας μας για αυτό χρειάζεται η δημιουργία όλων των προϋποθέσεων για την ολοκληρωμένη έρευνα τους.

Οι σχηματισμοί που φιλοξενούνται είναι ηφαιστειακοί τοφφοί. Η εξόρυξη και η κατεργασία τους είναι απλή και δεν απαιτεί μεγάλες δαπάνες ενώ από την άλλη πλευρά οι τομείς εφαρμογών έχουν ευρύ φάσμα με μεγάλες δυνατότητες αξιοποίησης τους προς όφελος της βιομηχανικής και οικονομικής ανάπτυξης της χώρας.

### 1.1.6 Χρήσεις ζεολιθών

Σκοπός κάθε επιστημονικής εργασίας στόχο έχει την άντληση χρήσιμων για τον άνθρωπο πληροφοριών. Χρήσιμο λοιπόν είναι να αναφερθούμε λεπτομερώς στην χρήση των ζεολιθών (Dyer A., 1984).

1.Ως προσθετικά χαρτομάζας. Οι ζεόλιθοι χρησιμεύουν σαν προσθετικά μάζας στην Ιαπωνία γιατί δεν υπάρχουν στη χώρα άλλα πληρωτικά όπως π.χ. ο καολίνης. Στην αγορά της Ιαπωνίας χρησιμοποιείται η μεγαλύτερη ποσότητα φυσικών ζεολιθών ήτοι 44.000 t το χρόνο. Η ποιότητα που χρησιμοποιείται είναι τόφφοι με κλινοπτινόλιθο. Αυτό το υλικό επεξεργασμένο αυξάνει το πάχος του χαρτιού.

2.Ως εδαφοβελτιωτικό. Περίπου 5.000- 6.000 t ζεολιθών χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά εδαφών στην Ιαπωνία. Η χρήση αυτή των ζεολιθών και κυρίως του κλινοπτινόλιθου είναι πολλαπλή. Συγκεκριμένα οι ζεόλιθοι με σωστό μέγεθος δεν χρησιμοποιούνται μόνο για τον αερισμό των εδαφών και για την εξουδετέρωση των όξινων εδαφών αλλά ελέγχουν επίσης αποτελεσματικά την ελευθέρωση του αμμωνίου, του αζώτου και του καλίου από τα λιπάσματα.

Έτσι η λίπανση ελευθερώνεται βαθμιαία για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι η λίπανση που συνήθως ξεπλένεται από τα επιφανειακά νερά ή από τον ήλιο, παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στο έδαφος με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκομιδή. Ο ζεόλιθος είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί στο έδαφος είτε ακατέργαστος στα λιπάσματα είτε εμπλουτισμένος από ιόντα αμμωνίου και καλίου. Επίσης είναι δυνατόν με τη βοήθεια του ζεολίθου να παραμείνουν και κάποια άλλα στοιχεία στο έδαφος όπως π.χ. ο σίδηρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο, και ο ψευδάργυρος. Η χρήση του ακατέργαστου ζεολίθου προτιμάται λόγω χαμηλότερου κόστους.

3.Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά. Η χρήση του ζεολίθου στον τομέα των απορρυπαντικών έχει συζητηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια ως αποσκληρυντικό του νερού αλλά και για την απορρόφηση βαφών χρωστικών ουσιών καθώς επίσης και σαν υπόστρωμα για την απόθεση των ελάχιστα διαλυτών αλάτων. Η κύρια τάση σε αυτήν την εφαρμογή αφορά την αντικατάσταση του νατριούχου τριφωσφορικού άλατος το οποίο χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό του νερού. Οι υπερβολικές ποσότητες όμως του φωσφορικού προκαλούν σημαντική ρύπανση με αποτέλεσμα την ανάγκη αντικατάστασής του από άλλο συστατικό. Ο ζεόλιθος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν προσδίδει λευκό χρώμα σε απορρυπαντικά όπως το φωσφορικό άλας. Αν όμως μελλοντικά υπάρξει κάποια νομοθετική ρύθμιση τότε οι ζεόλιθοι θα είναι αυτοί που θα αντικαταστήσουν το φωσφορικό άλας. Βέβαια πρέπει να γίνει μελέτη για το μέγεθος και το μοριακό σχήμα που θα πρέπει να έχουν οι ζεόλιθοι ώστε να μην δημιουργούν πρόβλημα στην πλύση των ρούχων. Έτσι μπορεί να αποτελέσουν μια πολύ επικερδή αγορά.

4.Στην κτηνοτροφία Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς ζεόλιθους ( κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) σαν προσθετικό στην τροφή για τις κότες, τα χοιρινά και τα βοειδή. Παρατηρήθηκε ότι ο αριθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων του πεπτικών οργάνων ελαττώθηκαν ενώ η ίδια η ζωοτροφή προστατεύεται από το μούχλιασμα. Σε γενικές γραμμές ο ζεόλιθος εμφανίζεται να λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα στο στομάχι των μυρμηκαστικών, όπου εξαιτίας της εκλακτικότητας στο ιόν του αμμωνίου το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  που προέρχονται από το σάλιο που εισέρχεται στο στομάχι. Έτσι το όφελος είναι μεγαλύτερο από λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του ζώου. Πρέπει βέβαια να μελετηθεί η αναλογία των ζεολίθων στην ζωοτροφή για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα.

5.Στις ιχθυοκαλλιέργειες Κυρίως ο κλινοπτινόλιθος και λιγότερο ο μοντερνίτης χρησιμοποιούνται στον χώρο της ιχθυοκαλλιέργειας. Στα ιχθυοτροφεία όπου ο χώρος είναι κλειστός και δεν υπάρχει παρατεταμένη ανανέωση των υδάτων η αποβολή αμμωνίας από το ίδιο το ψάρι μπορεί να φτάσει σε τοξικά επίπεδα. Η παρουσία του ζεολίθου στο νερό μειώνει την περιεκτικότητα της αμμωνίας και έτσι μειώνεται η θνησιμότητα των ιχθύων. Η εφαρμογή αυτή απρουσιάζει ένα αδύνατο σημείο γιατί ο ζεόλιθος στο θαλάσσιο νερό έχει την προτίμηση να συγκρατεί τα ιόντα  $\text{Na}^+$  αντί του αμμωνίου. Αυτή η δυσκολία μπορεί να ξεπεραστεί με την χρήση της μεμβράνης «φίλτρου» που θα επιτρέπει στα ιόντα του αμμωνίου μέσα από αυτή σε καθαρό νερό χαμηλότερου Ph αφήνοντας πίσω τα ιόντα του  $\text{Na}^+$ . Επίσης ο ζεόλιθος μπορεί να

χρησιμοποιηθεί σαν ένα σημαντικό στοιχείο διατροφής που θα βοηθήσει την ανάπτυξη των ψαριών.

6. Στον έλεγχο της ρύπανσης. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν την ρύπανση. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεολιθών να ανταλλάσσουν εκλεκτικά κατιόντα σε ένυδρα διαλύματα. Σημαντικά πεδία εφαρμογών αποτελούν τα ραδιενεργά κατάλοιπα, οι ακαθαρσίες των υπονόμων, απόβλητα από τις γεωργικές εργασίες. Η απομάκρυνση του SO<sub>2</sub> από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των ραδιενεργών καΐσιου, στρόντιου από τα χαμηλού βαθμού απόβλητα των πυρηνικών εγκαταστάσεων. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Πολλοί προβλέπουν ότι οι ζεόλιθοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα.

Επίσης η απομάκρυνση του SO<sub>2</sub> και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεολίθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό μερικοί μοντερνίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν περισσότερα από 200 mg SO<sub>2</sub> / gr ζεολίθου διευκολύνοντας την απομάκρυνση του SO<sub>2</sub>. Η χρήση των ζεολιθών σε αυτή την εφαρμογή είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει σε γαιάνθρακες με υψηλό περιεχόμενο σε S να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού.

7. Καθαρισμός υγρών. Φυσικοί ζεόλιθοι και κυρίως κλινοπτινόλιθος χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό ρευστών και την επεξεργασία των λυμάτων από βιομηχανίες και ξενοδοχεία στην Ιαπωνία και τις Η.Π.Α με εντυπωσιακά αποτελέσματα.

8. Στα οικοδομικά υλικά. Σαν συστατικόστοιχείο τοιμιέντο και σαν συστατικό χαμηλής αντοχής στα μονωτικά υλικά. Επίσης οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του πλεοναζόντος διοξειδίου του άνθρακα από ορισμένα φυσικά αέρια για την παραγωγή μεγαλύτερης θερμότητας κατά την καύση τους. Ακόμη για τον διαχωρισμό αζώτου και οξυγόνου στον αέρα. Ο αέρας μετά από αυτό περιέχει 95% οξυγόνο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε νοσοκομεία, στην επεξεργασία του νερού του καθαρισμού των μετάλλων ή στον αποχρωματισμό του χαρτοπολτού.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να δεσμεύουν με ιοντοανταλλαγή ιόντα βαρέων μετάλλων όπως μόλυβδος και κάδμιο και να απομακρύνουν τους ρυπαντές αυτούς από βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα. Μπορούν επίσης να δεσμεύουν πολύτιμα και ημιπολύτιμα μέταλλα όπως ο χρυσός και ο άργυρος.

Όπως διαπιστώνει κανείς οι εφαρμογές των φυσικών ζεολιθών είναι ενδιαφέρουσες. Οι επενδύσεις είναι απαραίτητες και η ευκαιρία εδραίωσης των ζεολιθών στο εμπόριο δεν πρέπει να χαθεί.

## 1.2 Γκαϊτίτης

Ο γκαϊτίτης είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο  $\text{FeO}(\text{OH})$  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.

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. 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 γκαϊτίτη βάση της κατάταξης του Strunz ( <http><sup>2</sup>) είναι τα παρακάτω:

4/F.06-10	Diaspore
4/F.06-20	Böhmite
4/F.06-25	Tsumgallite
4/F.06-40	Lepidocrocite
4/F.06-50	Akaganéite
4/F.06-60	Feroxyhyte
4/F.06-70	Manganite
4/F.06-80	Groutite
4/F.06-90	Feitknechtite

Η ύπαρξη γκαϊτίτη στο περιβάλλον είναι περιορισμένη όχι μόνο 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 λιμονίτης ευρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από τον γκαϊτίτη και τον μαγνητίτη. Τα ορυκτά αυτά απελευθερώνουν σίδηρο και προσδίδουν στον έδαφος χαρακτηριστικές κοκκινοκίτρινες αποχρώσεις (κοκκινόχωμα) ( Foreman and Daniel, 1986).

Ο φυσικός γκαϊτίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το  $\text{H}_2\text{O}$ . 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 γκαϊτίτη. 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 επικίνδυνα 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 γκαϊτίτη. Η προσρόφηση του σεληνίου από τον γκαϊτίτη 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 γκαϊτίτης έχει βρεθεί σε ασβεστόλιθους στην Κρήτη. Τα πετρώματα της περιοχής αυτής περιέχουν ασβεσίτη σε ποσοστό που κυμαίνεται από 80% έως 84% ενώ σε μικρότερες αναλογίες περιέχονται ιλλίτης, χαλαζίας, αλβίτης και γκαϊτίτης (Μαρκόπουλος et al, 2004) .

Ο γκαϊτίτης 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 γκαϊτίτη αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που ανεγείρει κοινωνικές και οικονομικές δυσκολίες για της βιομηχανίες παρασκευής ψευδαργύρου. Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την ανακύκλωση του γκαϊτίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά κατάλοιπα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας (Pelino et al, 1995).

### 1.3 Κάδμιο

Το κάδμιο ανήκει στην ομάδα ΠΒ του Περιοδικού Πίνακα. Δεν αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς και είναι ισχυρά τοξικό σε φυτά και ζώα. Η εισαγωγή του καδμίου στο ανθρώπινο σώμα γίνεται κυρίως με την τροφή.

Οι οργανισμοί FAO & WHO υποδεικνύουν ότι η μέγιστη επιτρεπτή εισερχόμενη ποσότητα καδμίου είναι από 400 μέχρι 500  $\mu\text{g Cd}$  ανά εβδομάδα, δηλ. 70  $\mu\text{g Cd}$  ανά ημέρα (Fassett, 1980). Έχει υπολογιστεί ότι η ποσότητα του καδμίου που εισάγεται από την καθημερινή διαίτα κυμαίνεται από 25 μέχρι 75  $\mu\text{g Cd}$  ανά ημέρα (Page *et al*, 1981). Οι καπνιστές καθημερινά δέχονται επιπλέον από 20 μέχρι 35  $\mu\text{g Cd}$ . Η ρύπανση του περιβάλλοντος από το κάδμιο άρχισε να αυξάνεται τις πρόσφατες δεκαετίες, λόγω της πρόσφατης χρησιμοποίησής του, σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος, ο χαλκός και ο υδράργυρος τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για αιώνες (Hutton, 1987).

### 1.3.1 Προέλευση του καδμίου στα εδάφη

**α. Γεωχημική προέλευση του καδμίου:** Η μέση περιεκτικότητα σε Cd του φλοιού της γης υπολογίζεται ότι είναι γύρω στα 0,1 mg Cd kg (Heinrichs *et al.*, 1980; Bowen, 1979). Τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καδμίου, ενώ οι φωσφορίτες και οι σχιστόλιθοι εμφανίζονται να έχουν ακόμη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (Erstein, 1974). Οι Page και συνεργάτες το 1987, υποστήριξαν ότι εδάφη τα οποία προέρχονται από ηφαιστειακά πετρώματα έχουν 0,1-0,3 mg Cd kg<sup>-1</sup> πετρώματος, εκείνα που προέρχονται από μεταμορφωμένα πετρώματα 0,1-1 mg Cd kg<sup>-1</sup> πετρώματος και εκείνα που προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα 0,3-11 mg Cd kg<sup>-1</sup> πετρώματος.

**β. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος με ατμοσφαιρική απόθεση:** Η συγκέντρωση του καδμίου στον αέρα κυμαίνεται από 1 μέχρι 50 ng Cd m<sup>-3</sup> ανάλογα από την απόσταση από την πηγή της εκπομπής (Jones, 1998). Το εύρος της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού καδμίου στην Ευρώπη είναι από 1 μέχρι 6 ng m<sup>-3</sup> για τις αγροτικές περιοχές, 3,6-20 ng m<sup>-3</sup> για τις αστικές περιοχές και 16,5 μέχρι 54 ng m<sup>-3</sup> για τις βιομηχανικές περιοχές, φτάνοντας τα 11000 ng m<sup>-3</sup> σε περιοχές κοντά σε βιομηχανίες επιμετάλλωσης (Bowen, 1979; Hutton, 1982; Tiller, 1989).

**γ. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος από γεωργικά υλικά:** Τα φωσφορικά λιπάσματα θεωρούνται ότι είναι η μεγαλύτερη πηγή καδμίου στα αγροτικά εδάφη. Ιδιαίτερα υψηλές είναι οι συγκεντρώσεις του καδμίου που βρίσκονται στους φωσφορίτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες λιπασμάτων.

Στον ακόλουθο πίνακα αναφέρονται οι συγκεντρώσεις καδμίου στα φωσφορικά λιπάσματα.

Προέλευση του φωσφορίτη	Εύρος συγκέντρωσης (mg Cd/Kg λιπάσματος)
Ποικίλη	0,1-170
Ποικίλη	3,3-40
Νησιά του Ειρηνικού	18-91
Λυτικές Η.Π.Α.	<200

Προέλευση του φωσφορίτη	Εύρος συγκέντρωσης (mg Cd/Kg P)
Marocco	137
Η.Π.Α.	80
Togo	367
Σενεγάλη	584
Ρωσία	1,8
Τυνησία/Αλγερία	137
Ισραήλ/Ιορδανία	82

## δ. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού

Σχεδόν, ολόκληρη η ποσότητα του καδμίου που περιέχεται στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού, βρίσκεται στο στερεό υπόλειμμα, που παραμένει μετά τη δευτεροβάθμια κατεργασία (Αντωνιάδης και Alloway, 1998). Η συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 17 μέχρι 23 mg Cd kg<sup>-1</sup> ξηρής ουσίας (Davis, 1983; Williams and David, 1973, 1976). Τα όρια για την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού που χρησιμοποιείται στη γεωργία καθορίστηκαν στην Αγγλία από mg Cd kg<sup>-1</sup> ξηρής ουσίας το 1980/81 σε 3,2 mg Cd kg<sup>-1</sup> ξηρής ουσίας το 1990/91 (Department of the Environment, UK., 1993).

### 1.3.2 Χημική συμπεριφορά του καδμίου στο έδαφος

Κατά τη διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων το κάδμιο διαλύεται στο εδαφικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων Cd<sup>2+</sup> (Holm *et al*, 1996). Επίσης είναι δυνατό να βρίσκεται με τη μορφή ανόργανων συμπλόκων ιόντων (CdCl<sup>+</sup>, CdOH<sup>+</sup>, CdHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, CdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cd(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cd(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>), αλλά και οργανικών συμπλόκων (Kabata and Pendias, 1992). Η μέση περιεκτικότητα των εδαφών σε κάδμιο κυμαίνεται από 0,06 μέχρι 1,1 mg Cd kg<sup>-1</sup> ξηρού

εδάφους. Η υψηλότερη περιεκτικότητα εμφανίζεται στα Histosols και είναι 0,78 και η χαμηλότερη στα podzols και είναι 0,37 mg Cd kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους. Με τη χρήση ειδικών μοντέλων έχει αποδειχθεί ότι σε όξινα εδάφη, στο εδαφικό διάλυμα κυριαρχούν οι εξής μορφές του καδμίου : Cd<sup>2+</sup>, CdSO<sub>4</sub> και CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ενώ σε αλκαλικά εδάφη Cd<sup>2+</sup>, CdCl<sup>+</sup>, CdSO<sub>4</sub> και CdHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> (Sposito and Page, 1984).

Δύο είναι οι σπουδαιότερες διαδικασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο έδαφος: Η απορρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους και η καταβύθιση του καδμίου.

Οι ερευνητές Tiller και συνεργάτες, το 1979 καθώς και Soon το 1981, υποστήριξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου ελέγχει σε μεγαλύτερο βαθμό την συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα σε σχέση με την καταβύθιση. Όταν η τιμή του pH του εδάφους ξεπεράσει την τιμή 7,5 το κάδμιο δεν είναι ευκίνητο και καταβυθίζεται ως CdCO<sub>3</sub> ή και ως Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Ο John το 1972, ανέφερε ότι το κάδμιο προσροφάται ευκολότερα από την οργανική ουσία του εδάφους και λιγότερο από την άργιλο. Οι Abd-Elfattah και Wada το 1981, υποστήριξαν ότι τα οξειδία του σιδήρου παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένη τάση για προσρόφηση του καδμίου. Ανάλογα ήταν και τα συμπεράσματα των Gadde και Laitinen, το 1974, των Forbes και συνεργατών, το 1976, των Street και συνεργατών, το 1977.

Η δυναμική ισορροπία που αποκαθίσταται ανάμεσα στην ποσότητα του υδατοδιαλυτού καδμίου και στην ποσότητα του καδμίου που έχει προσροφηθεί από τη στερεή φάση του εδάφους, εξαρτάται από τους εξής παράγοντες (Pickering, 1982; Gerritse and Van Driel, 1984): από το pH του εδάφους, από τις χημικές ιδιότητες των ιοντικών μορφών του καδμίου, από τη σταθερότητα των συμπλόκων του καδμίου, από την ιονική ισχύ του εδαφικού διαλύματος και από την παρουσία ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά.

Οι Farrah και Pickering, το 1977, έδειξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου αυξάνονταν σημαντικά με αύξηση της τιμής του pH πάνω από την τιμή 8. Οι Garcia-Miragaya και Page, το 1976, οι Zachara και Smith, το 1994, καθώς και οι Cowan και συνεργάτες, το 1992, ανέφεραν ότι σε τιμές pH μεταξύ 6 και 7, εδάφη τα οποία έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία ή σε ένυδρα οξειδία του σιδήρου, είναι δυνατό να προσροφήσουν μεγαλύτερες ποσότητες καδμίου, σε σχέση με τα εδάφη εκείνα τα οποία περιέχουν ορυκτά της άργιλου του τύπου 2:1 και μεγάλες τιμές CEC. Με την αύξηση της τιμής του εδαφικού pH η συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα ελαττώνεται επειδή πραγματοποιούνται οι εξής διεργασίες: αυξάνεται η υδρόλυση, αυξάνεται η τάση για προσρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους και αυξάνονται τα αρνητικά φορτία του εδάφους τα οποία εξαρτώνται από το pH. Το υδατοδιαλυτό κάδμιο που βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα είναι δυνατό να σχηματίσει σύμπλοκα ιόντα και ενώσεις με πλήθος οργανικών υποκαταστατών. Οι Farrah και Pickering, το 1977, υποστήριξαν ότι η ένωση EDTA είναι δυνατό να συμπλοκοποιήσει σχεδόν ολόκληρη την ποσότητα των ιόντων του δισθενούς καδμίου σε εδάφη με τιμές pH από 3 μέχρι 11. Το κάδμιο σχηματίζει ανιονικά

σύμπλοκα με τα χουμικά και φουλβικά οξέα (Duffy *et al.*, 1988) αλλά τα σύμπλοκα αυτά είναι λιγότερο σταθερά σε σχέση με τα σύμπλοκα που σχηματίζουν ο χαλκός και ο μόλυβδος (Tjell *et al.*, 1983; Livens, 1991). Οι οργανικοί υποκαταστάτες συμπλοκοποιώντας τα βαρέα μέταλλα, ελαττώνουν τη δυνατότητα πρόσληψής τους από τα φυτά και με τον τρόπο αυτό περιορίζουν την εμφάνιση τοξικών συμπτωμάτων σε αυτά. Τα σύμπλοκα του καδμίου με οργανικούς υποκαταστάτες είναι πολύ σταθερά, όπως άλλωστε και τα ανόργανα (Bolton *et al.*, 1996). Αντίθετα τα ελεύθερα ένυδρα οξειδία του καδμίου είναι πολύ πιο ευκίνητα και τοξικά στα φυτά.

Σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους παίζει η παρουσία στο εδαφικό διάλυμα άλλων ιόντων, όπως του ασβεστίου, κοβαλτίου, χρωμίου, χαλκού, νικελίου και μόλυβδου. Τα ιόντα αυτά αναστέλλουν την προσρόφηση του καδμίου. Ο Christensen, το 1984, υποστήριξε ότι όταν η συγκέντρωση του ασβεστίου αυξάνεται κατά ένα συντελεστή 10 (π.χ. από  $10^{-2}$  M γίνεται  $10^{-3}$  M) τότε ελαττώνεται η ικανότητα προσρόφησης του καδμίου από ένα αμμοπηλώδες έδαφος κατά 67%. Οι ερευνητές Cowan και συνεργάτες, το 1991, παρατήρησαν ότι υπάρχει έντονη ανταγωνιστική δράση ανάμεσα στα στοιχεία Cd και Ca για την προσρόφηση τους στα οξειδία του σιδήρου. Ο Christensen το 1984, υποστήριξε ότι ο Zn έχει μεγαλύτερη ανασταλτική δράση στην προσρόφηση του καδμίου, λόγω του ανταγωνιστικού μοντέλου Langmuir που επίσης παρουσιάζει η ισόθερμη προσρόφησης του. Ελάττωση της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται επίσης, όταν στο εδαφικό διάλυμα είναι αυξημένη η ποσότητα των χλωριόντων. Τα σύμπλοκα του καδμίου με τα ιόντα του χλωρίου είναι ιδιαίτερα σταθερά και με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η κινητικότητα του καδμίου, δηλαδή ελαττώνεται η προσρόφηση του από την στερεή φάση. Ελάττωση επομένως της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται στα αλατούχα εδάφη, καθώς και στα εδάφη εκείνα τα οποία αρδεύονται με αλμυρό νερό. Παρατηρείται ελάττωση στην προσρόφηση των μετάλλων από το έδαφος, όταν υπάρχουν χλωριούχα, κατά την παρακάτω σειρά:  $Hg > Cd > Pb > Zn$  (Evans *et al.*, 1991). Η ελάττωση της προσρόφησης των μετάλλων αυτών από το έδαφος οφείλεται στην ικανότητά τους να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα χλωριόντα. Έτσι, τα μέταλλα γίνονται περισσότερο διαθέσιμα στα φυτά.

Οι ερευνητές Alloway και συνεργάτες, το 1988, οι Papadopoulos και Rowell, το 1988, καθώς και οι Temminghoff και συνεργάτες, το 1995, έδειξαν ότι σε εδάφη τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες  $CaCO_3$ , ελαττώνεται η διαθεσιμότητα του καδμίου γιατί προσροφάται από το  $CaCO_3$ . Οι παραπάνω ερευνητές έδειξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου από τον calcite είναι γραμμική σε χαμηλές συγκεντρώσεις ( $<1 \mu mol Cd g^{-1} calcite$ ). Η προσρόφηση του καδμίου από τον calcite είναι ουσιαστικά χημειορόφηση και πραγματοποιείται λόγω της αντικατάστασης του ασβεστίου από το κάδμιο στους επιφανειακούς κρυστάλλους του calcite (Papadopoulos. and Rowell, 1988).

### 1.3.3 Ισόθερμες του καδμίου.

Έχει αποδειχθεί ότι η προσρόφηση του καδμίου από τα εδαφικά κολλοειδή ικανοποιεί τις εξισώσεις προσρόφησης του Langmuir ή του Freundlich. Η προσρόφηση του καδμίου πραγματοποιείται γρήγορα και αποκαθίσταται σε ποσοστό 90%, μέσα στα πρώτα δέκα λεπτά (Christensen, 1984). Πλήθος ερευνητών έχει ασχοληθεί με τη μελέτη των ισοθέρμων προσρόφησης και εκρόφησης του καδμίου. Το 1986, οι Neal και Sposito παρουσίασαν τα αποτελέσματα της επίδρασης της οργανικής ουσίας που περιέχεται στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού, στη προσρόφηση του καδμίου από τα εδάφη, στις περιπτώσεις εκείνες που η συγκέντρωση του καδμίου είναι χαμηλή. Το 1995, ο Shuman εξέτασε την επίδραση του νιτριλο-τρι οξικού οξέος στις ισοθέρμες προσρόφησης του καδμίου.

Η προσρόφηση και η εκρόφηση του καδμίου, όπως και του ψευδαργύρου ελέγχονται από την τιμή του pH, σε αντίθεση με την προσρόφηση του μολύβδου και του χαλκού. Οι ποσότητες του καδμίου, ψευδαργύρου και χαλκού που προσροφώνται είναι σε ποσοστό 10 μέχρι 50% ανταλλάξιμες, ενώ του μολύβδου σε πολύ μικρότερο ποσοστό (1 μέχρι 5 %).

### 1.3.4 Το κάδμιο στο σύστημα έδαφος-φυτό

**α. Το κάδμιο στη θρέψη των φυτών:** Το κάδμιο αποτελεί ένα αθροιστικό δηλητήριο για τα ζώα και τον άνθρωπο και για αυτό έχει μελετηθεί εκτεταμένα η περιεκτικότητά του σε φυτά και σε φυτικές τροφές. Σε περιοχές ρυπασμένες, το κάδμιο είναι διαθέσιμο στα φυτά, τόσο από το έδαφος, όσο και από τον αέρα, αλλά και σε πολλές περιπτώσεις από το νερό που χρησιμοποιείται για την άρδευση των καλλιεργειών. Το σημαντικότερο τοξικό σύμπτωμα το οποίο μπορεί να παρουσιάσουν τα φυτά είναι η αναστολή της σύνθεσης της ανθοκυανίνης και της χλωροφύλλης. Η ποσότητα της χλωροφύλλης που σχηματίζεται βρέθηκε ότι είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του καδμίου που βρίσκεται στους φυτικούς ιστούς και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την υψηλότερη κριτική συγκέντρωση του καδμίου στα φυτά (Burton *et al.*, 1986). Οι Klocke και συνεργάτες το 1984, υπολόγισαν ότι η συγκέντρωση του καδμίου στην οποία παρουσιάζεται φυτοτοξικότητα, είναι από 5 μέχρι 10 mg Cd kg<sup>-1</sup> ξηρής ουσίας σε ευαίσθητα φυτικά είδη, ενώ οι Machicol και Beckett, το 1985, ανέφεραν ότι η κριτική συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 10 μέχρι 20 mg Cd kg<sup>-1</sup> ξηρής ουσίας. Τα συμπτώματα εκείνα τα οποία παρουσιάζονται στα φυτά σε υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου, είναι τα εξής: καθυστέρηση της ανάπτυξης, καταστροφή των ριζών, χλώρωση των φύλλων και δημιουργία κόκκινων-καφέ χρωματισμών στα άκρα των φύλλων.

**β. Πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά:** Ο βασικός παράγοντας που ελέγχει την πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά, είναι η τιμή του pH του εδάφους. Οι Kitagishi και Yamane, το 1981, ανέφεραν ότι η πρόσληψη του καδμίου από σπόρους ρυζιού ήταν μεγαλύτερη σε pH από 4,5 μέχρι 5,5. Παρόλα αυτά υπάρχουν και αντικρουόμενα

αποτελέσματα στα οποία παρουσιάζεται ότι το κάδμιο είναι ευκίνητο σε αλκαλικά εδάφη εξαιτίας του σχηματισμού συμπλόκων. Οι Kitagishi και Yamane, το 1981, ανέφεραν ότι όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής των εδαφών ελαττώνεται κατά 0,14Volt, η αναλογία του υδατοδιαλυτού καδμίου ελαττώνεται, κυρίως εξαιτίας της αναγωγής των θεικών σε θειούχα ιόντα.

Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του καδμίου που περιέχεται στο εδαφικό διάλυμα, τόσο αυξάνεται και η πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά. Τα διάφορα είδη φυτών προσλαμβάνουν διαφορετικές ποσότητες καδμίου. Η χαμηλότερη ποσότητα καδμίου έχει παρατηρηθεί στα φυτά ρυζιού και στο τριφύλλι και η υψηλότερη στο σπανάκι και στο γογγύλι. *Το κάδμιο είναι εύκολο να μετακινηθεί και μέσα στο φυτό από τις ρίζες προς τα φύλλα, στις περιπτώσεις εκείνες όμως που η συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα είναι υψηλή.* Το πιο σημαντικό βιοχημικό χαρακτηριστικό του καδμίου είναι η έντονη τάση για σχηματισμό δεσμών με τις σουλφιδρυλο ομάδες αρκετών ενώσεων. Επίσης, το κάδμιο δημιουργεί δεσμούς με τις πλευρικές αλυσίδες των πρωτεϊνών καθώς και με φωσφορικές ομάδες. Ο Dabin και συνεργάτες το 1978 και ο Braude και συνεργάτες, το 1980, ανέφεραν ότι το κάδμιο συγκεντρώνεται στα πρωτεϊνικά κλάσματα των φυτών. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα προβλήματα που παρουσιάζονται στην αναπαραγωγή. Η μεγάλη τοξική δράση του καδμίου στα φυτά συνδέεται με το γεγονός ότι εμποδίζει τη δράση πολλών ενζύμων. Το κάδμιο επίσης αναστέλλει τη μεταγραφή του DNA στους μικροοργανισμούς και παρεμποδίζει τη συμβίωση μικροβίων και φυτών. Οι McKenny και Vrisacker, το 1985, απέδειξαν ότι το κάδμιο είναι ενεργός παρεμποδιστής της βιολογικής αναγωγής των νιτρωδών ιόντων σε μονοξείδιο του αζώτου.

## 1.4 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**

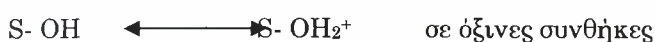
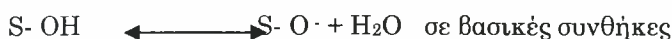
Γενικά αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος, την προσρόφηση του οποίου μελετάμε, στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης του. Η αύξηση αυτή όμως αυτή, δεν ακολουθεί τον ίδιο ρυθμό σε όλη το εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιούνται.



## **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  $\text{pH} > 7$  ή  $\text{pH} < 7$ , αντίστοιχα. Η διάκριση σε αυτή την περίπτωση γίνεται με βάση το σημείο μηδενικού φορτίου, την τιμή δηλαδή του pH του διαλύματος στην οποία 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 ίδιο 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  $K_d/ K_a$  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:

$$A + S \xrightleftharpoons[k_d]{k_a} A \dots S$$

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 εκρόφησης του:

Από την εξίσωση Arrhenius 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  $\Delta H_a =$  σταθερά καταλήγει στην σχέση μ όπου K σταθερά.

$$\text{Προκύπτει λοιπόν ότι } \frac{\theta}{1 - \theta} = KP$$

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 επιφάνειας 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 προσροφούνται 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 ορίστηκε 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:

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

$$\beta = \frac{RT}{\Delta H_{\alpha}^0}$$

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

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

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 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  $a = RTX_{\max} \ln(A/B)$ ,  $b = RTX_{\max} / B$ , 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 Arrhenius  $A_d$  και  $A_a$  (Ιωάννου Α. 2001).

## 2. ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.1 Υλικά προσρόφησης

#### 2.1.1 Σύστημα II

Για την παρασκευή του συστήματος II αρχικά προστίθεται σε φιάλη ενός λίτρου 50ml  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  και 90ml KOH και συμπληρώνουμε με διασπασταγμένο νερό μέχρι συμπλήρωσης ενός λίτρου. Το μείγμα αφήνεται στους 70°C για 92 ώρες. Στη συνέχεια αφαιρούνται 100ml από την φιάλη και προστίθενται 20gr ζεολίθου. Το μείγμα αφήνεται για άλλες 100 ώρες στην ίδια θερμοκρασία και στη συνέχεια διηθείται. Το διήθημα ξεπλένεται καλά για δύο μέρες και στη συνέχεια αφήνεται στο πυριαντήριο για άλλες δύο μέρες στους 40°C. Το διήθημα που προκύπτει είναι χρώματος κίτρινου.

#### 2.1.2. Διαλύματα ηλεκτρολύτη

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν δύο διαλύματα ηλεκτρολύτη KCl συγκέντρωσης 0,1M και 0,01M. Αρχικά ζυγίσαμε στερεό KCl 74,56gr μεταφέραμε σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml συμπληρώσαμε μέχρι τη χαραγή και ανακινήσαμε καλά με αυτόν τον τρόπο παρασκευάσαμε διάλυμα KCl 1M. Εν συνεχεία, από αυτό το διάλυμα πήραμε με σιφόνιο πλήρωσης δύο ποσότητες 100ml και 10ml τις οποίες και τις μεταφέραμε σε ογκομετρικές φιάλες των 1000ml. Συμπληρώσαμε μέχρι τη χαραγή με απεσταγμένο νερό κι έτσι προέκυψαν διαλύματα 0,1M και 0,01M αντίστοιχα. Τα διαλύματα από κάθε συγκέντρωση που προέκυψαν ρυθμίστηκαν σε τιμές pH 4,5,6,7,8,9.

### 2.1.3. Διαλύματα καδμίου

Σε ογκομετρικές φιάλες των 500ml προσθέσαμε 5,10,20,40,80 ml αντίστοιχα που πήραμε από διάλυμα Cd (100ppm) προσθέσαμε 400ml ηλεκτρολύτη λαμβάνοντας υπόψη να συνδυάσουμε σωστά όλες τις συγκεντρώσεις Cd, με τις διάφορες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη και pH. Εν συνεχεία, ρυθμίσαμε το pH των διαλυμάτων Cd στις τιμές 4,5,6,7,8,9 και συμπληρώσαμε με απεσταγμένο νερό.

### 2.1.4. Διαδικασία του πειράματος

Αρχικά ζυγίσαμε 0,2 gr συστήματος ζεόλιθου- γκαϊτίτη (z-g) και τα μεταφέραμε σε μπουκαλάκια των 100ml με ενδείξεις από το 1 μέχρι το 144. Στη συνέχεια προσθέσαμε τον ηλεκτρολύτη και αφήσαμε να ισορροπήσει το μείγμα. Στα φιαλίδια προσθήσαμε πέντε διαφορετικές ποσότητες, με τη χρήση σιφωνίου πλήρωσης, από το διάλυμα του κατιόντος έτσι ώστε να έχουμε και τις πέντε συγκεντρώσεις του κατιόντος για κάθε συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και σε κάθε pH. Αφήσαμε ξανά το μείγμα να ισορροπήσει και ύστερα απόμονώσαμε το διήθημα στο οποίο προσδιορίζεται η ποσότητα του κατιόντος που απέμεινε μετά την προσρόφηση καθώς και η συμπεριφορά άλλων στοιχείων όπως το κάλιο, το νάτριο, ο σίδηρος, το μαγνήσιο και το ασβέστιο.

### 2.1.5. Προσδιορισμός του Cd με ατομική απορρόφηση.

Ο προσδιορισμός του Cd έγινε απευθείας στο αρχικό εκχύλισμα με εξάρτημα φλόγας. Για την μέτρηση χρησιμοποιήθηκε το Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης, μοντέλο Perkin Elmer 3300 που υπάρχει στο εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Η λυχνία που χρησιμοποιήθηκε ήταν μονοστοιχειακή, κοίλης καθόδου (HCL), Perkin Elmer. Η ένταση ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε καθορίστηκε από τις οδηγίες του οργάνου και από τις αναγραφόμενες ενδείξεις πάνω στην λυχνία.





Luminex Lamp with Interneutron™ Adapter Cable for use with Models 505AA 6000, 5100 (PC), 4110 ZL, 4100, 4100 ZL, 3300, 2100 and 1100(B).

## Εικόνα Λυχνία Κοίλης Καθόδου

Το όριο ανίχνευσης υπολογίστηκε ως η συγκέντρωση του μετάλλου που αντιστοιχεί στη μικρότερη ένδειξη που οφείλεται στην παρουσία του μετάλλου στο δείγμα και όχι στο υπόβαθρο του σήματος. Η ένδειξη αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$A_{\min} = A_y + 3 S_y$$

Όπου  $A_{\min}$  η το όριο ανίχνευσης,  $A_y$  είναι ο μέσος όρος των ενδείξεων του λευκού δείγματος και  $S_y$  η τυπική απόκλιση των ενδείξεων αυτών.

Οι μετρήσεις γίνονταν με αποτίμηση του εμβαδού της κορυφής. Σε ορισμένες περιπτώσεις γίνονταν με αποτίμηση του ύψους της κορυφής. Αυτού του είδους οι μετρήσεις απαιτούν μικρότερους χρόνους ατομοποίησης για εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα με τις μετρήσεις αποτίμησης του εμβαδού της κορυφής.

## 2.1.6. Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

Η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης είναι μια τεχνική προσδιορισμού διαφόρων στοιχείων βασισμένη 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.

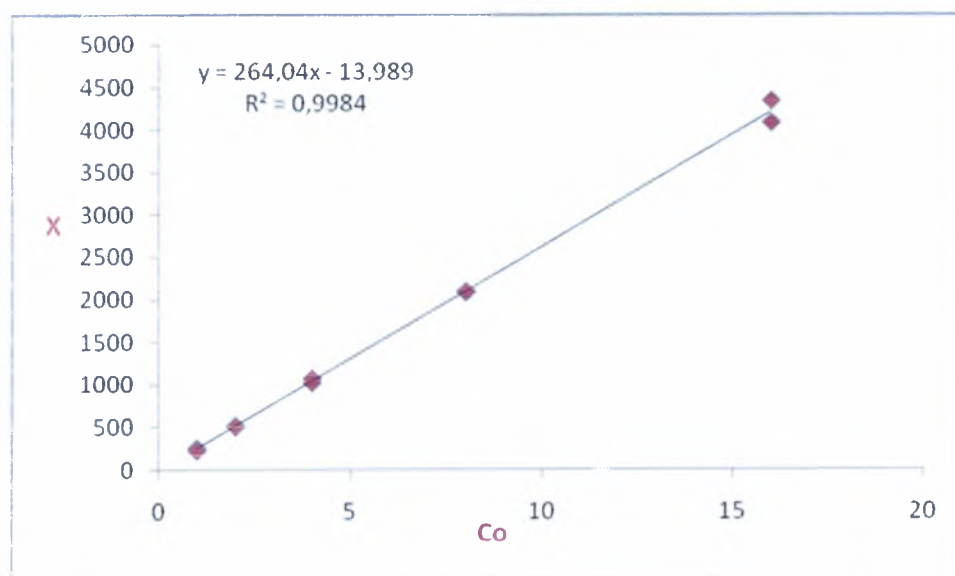
Όταν το διάλυμα του δείγματος με μορφή μικρών σταγονιδίων βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία, αρχικά παρατηρείται εξάτμιση του διαλύτη αφήνοντας σωματίδια άλατος και στην συνέχεια ένα μέρος από αυτά διασπώνται σε ελεύθερα άτομα. Επομένως, απαιτείται υψηλή θερμική ενέργεια, η οποία μπορεί να επιτευχθεί είτε 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.

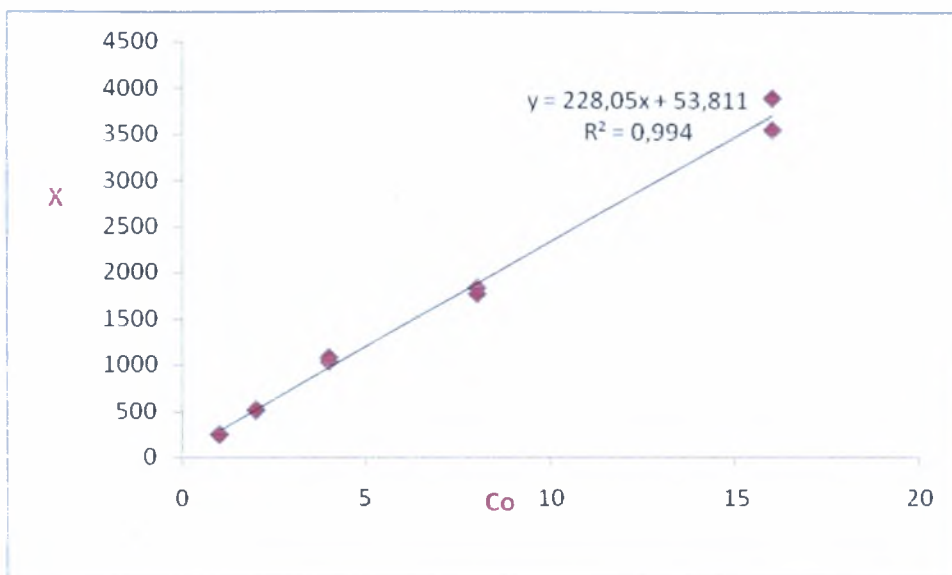
### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

#### 3.1. Μελέτη της προσρόφησης του Cd από το σύστημα ζεόλιθου-γκαισίτη (z-g) σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του Cd στο διάλυμα.

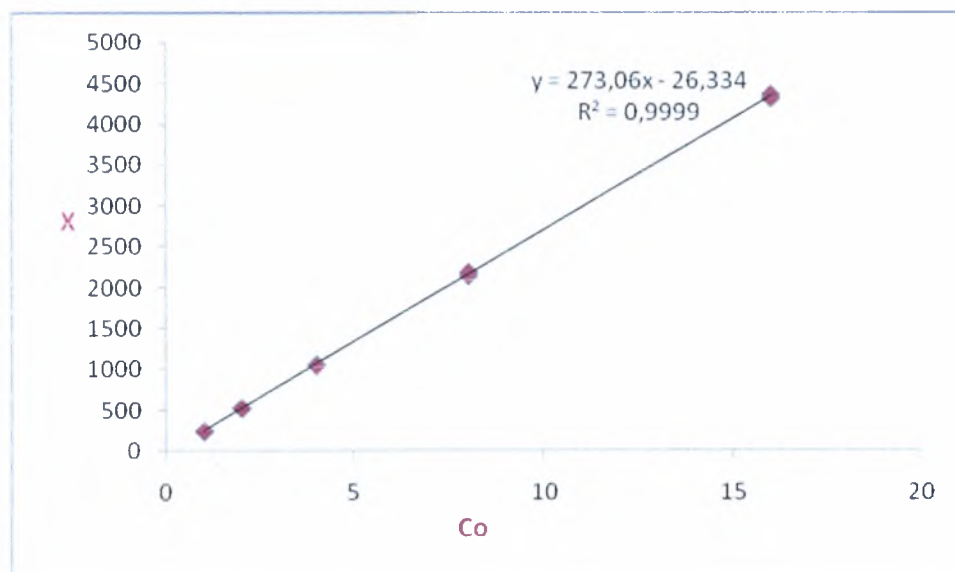
Τα διαγράμματα 3.1.1 έως και 3.1.12 παριστάνουν το ποσό της προσρόφησης σε συνάρτηση με το ποσό της αρχικής συγκέντρωσης του Cd στο διάλυμα σε τιμές pH 4,5,6,7,8,9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M και 0,01M.



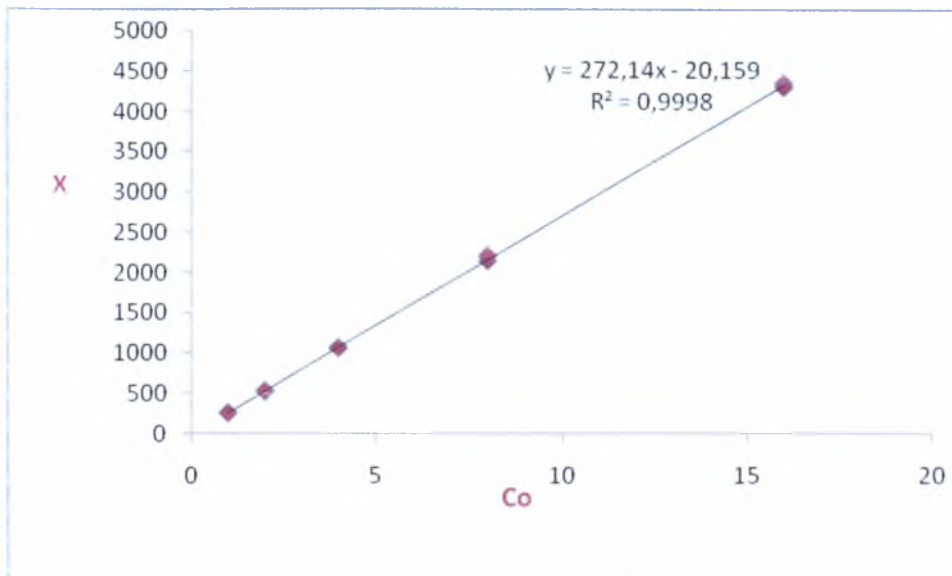
**Διάγραμμα 3.1.1:** Η προσρόφηση του καδμίου X ( mg Cd/Kg z-g) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του καδμίου Co (mg Cd/l) σε pH=4 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



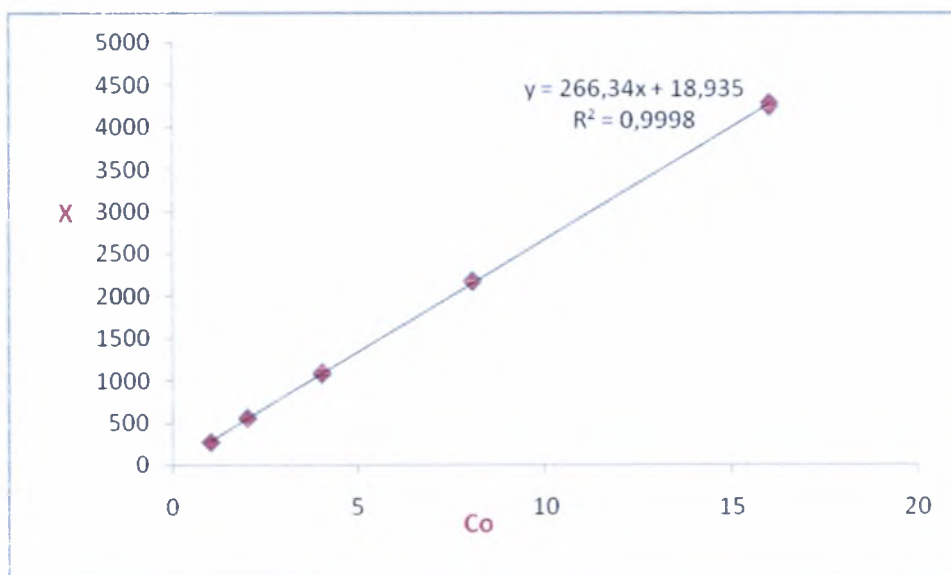
**Διάγραμμα 3.1.2:** Η προσρόφηση του καδμίου X ( mg Cd/Kg z-g) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του καδμίου Co (mg Cd/l) σε pH=5 και ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.



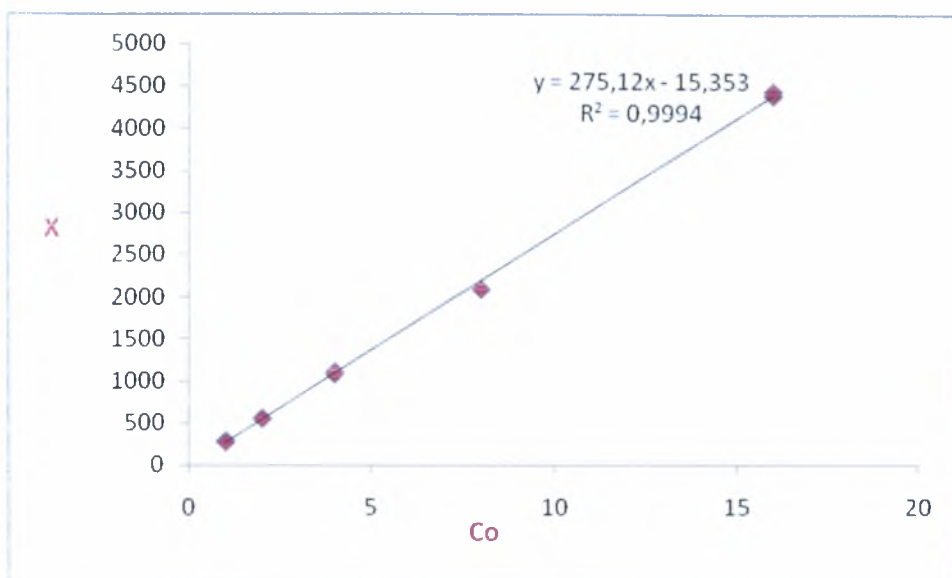
**Διάγραμμα 3.1.3:** Η προσρόφηση του καδμίου X ( mg Cd/Kg z-g) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του καδμίου Co (mg Cd/l) σε pH=6 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



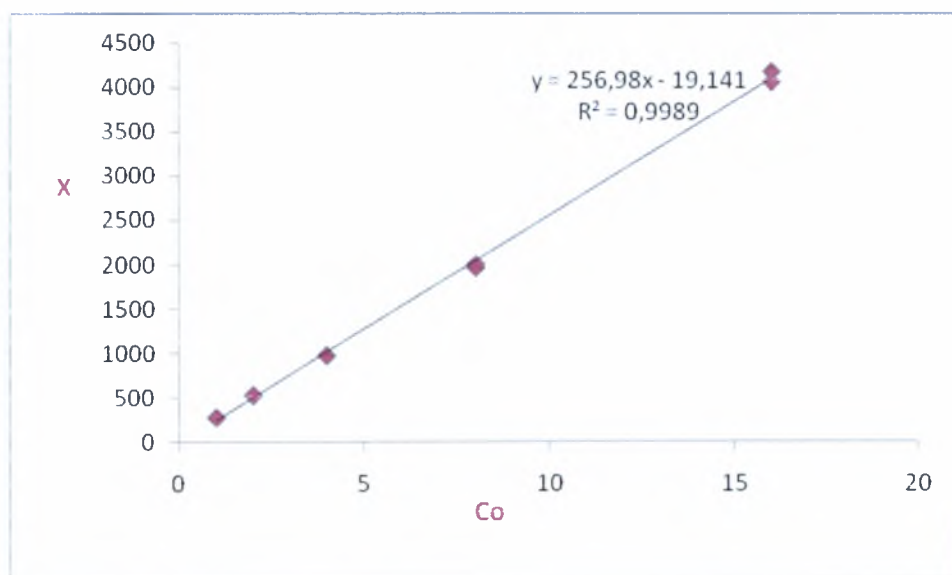
**Διάγραμμα 3.1.4:** Η προσρόφηση του καδμίου X ( mg Cd/Kg z-g) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του καδμίου Co (mg Cd/l) σε pH=7 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1M



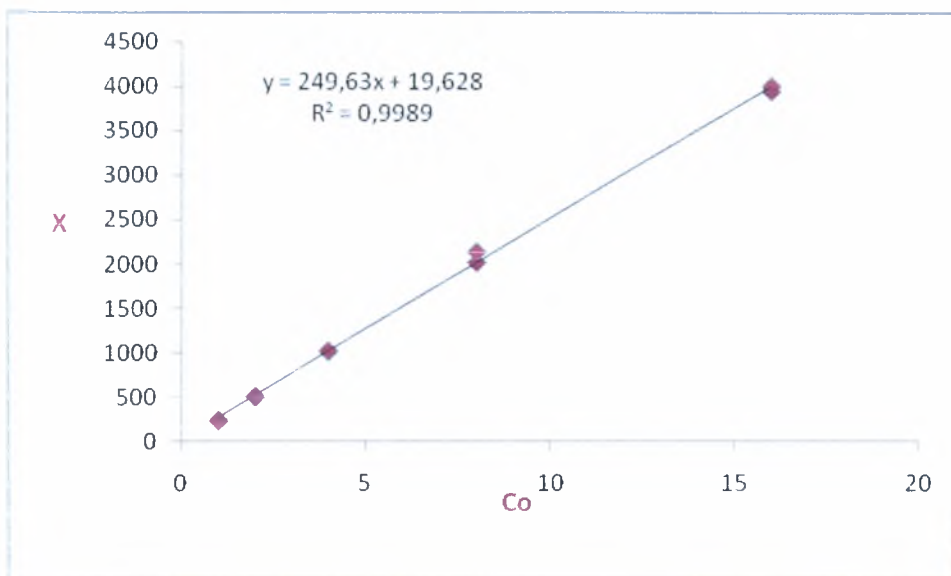
**Διάγραμμα 3.1.5:** Η προσρόφηση του καδμίου X ( mg Cd/Kg z-g) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του καδμίου Co (mg Cd/l) σε pH=8 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



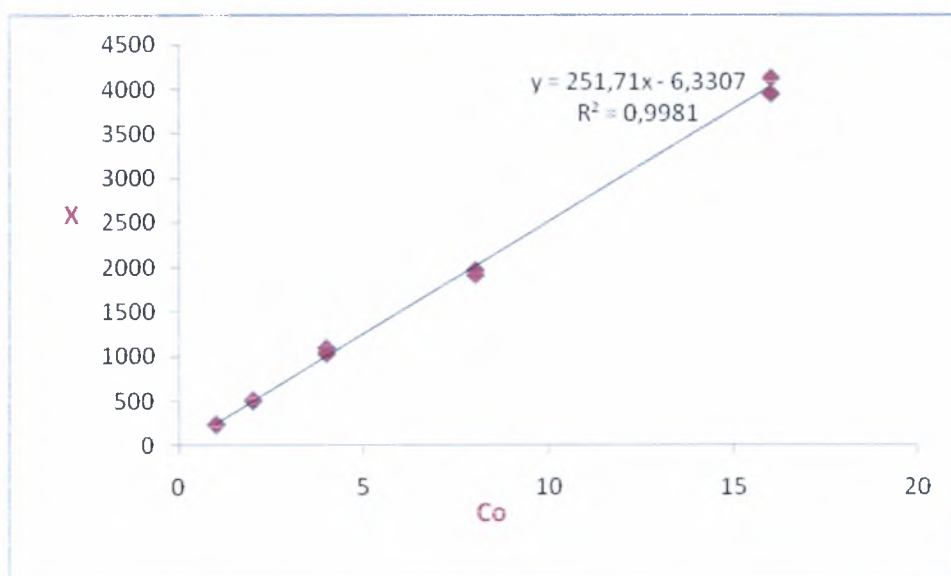
**Διάγραμμα 3.1.6:** Η προσρόφηση του καδμίου X ( mg Cd/Kg z-g) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του καδμίου Co (mg Cd/l) σε pH=9 και ηλεκτρολύτη KCl.



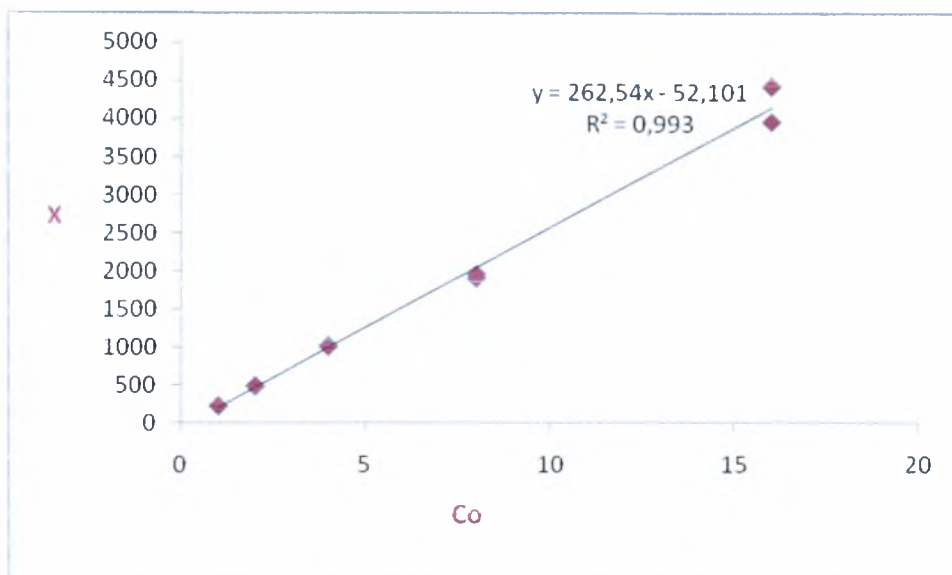
**Διάγραμμα 3.1.7:** Η προσρόφηση του καδμίου X ( mg Cd/Kg z-g) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση καδμίου Co (mg Cd/l) σε pH=4 και ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.



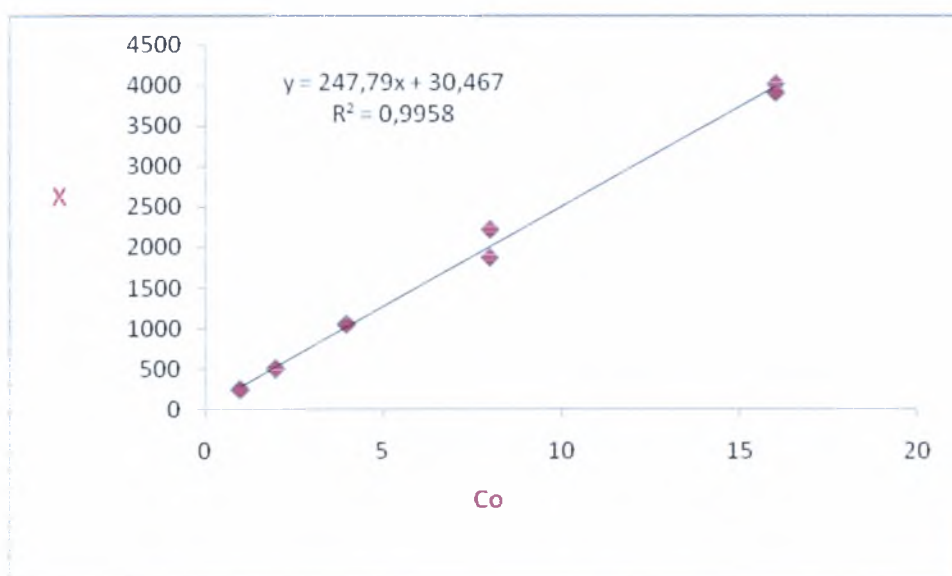
**Διάγραμμα 3.1.8:** Η προσρόφηση του καδμίου X ( mg Cd/Kg z-g) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση καδμίου Co (mg Cd/l) σε pH=5 και ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.



**Διάγραμμα 3.1.9:** Η προσρόφηση του καδμίου X ( mg Cd/Kg z-g) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση καδμίου Co (mg Cd/l) σε pH=6 και ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

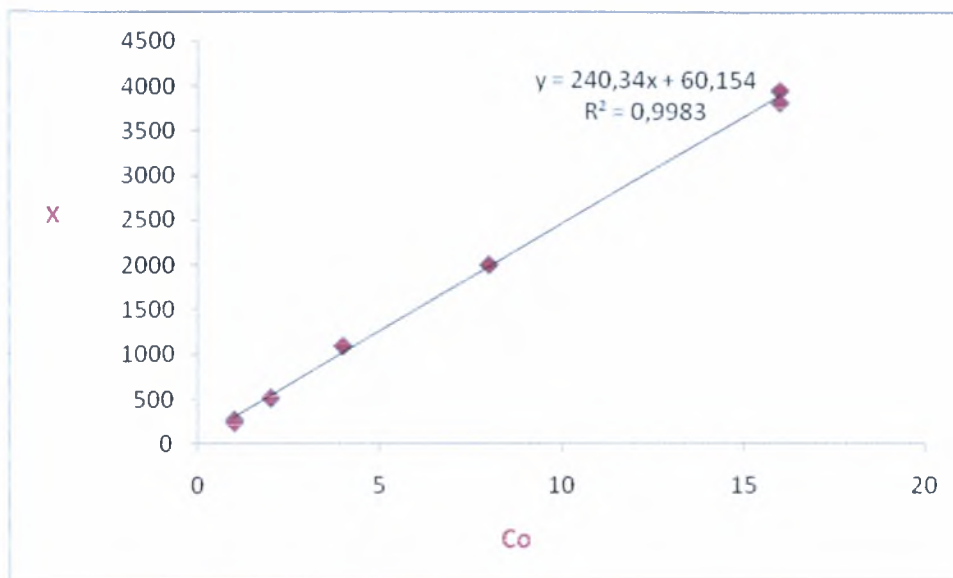


**Διάγραμμα 3.1.10:** Η προσρόφηση του καδμίου X ( mg Cd/Kg z-g) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση καδμίου Co (mg Cd/l) σε pH=7 και ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.



**Διάγραμμα 3.1.11:** Η προσρόφηση του καδμίου X ( mg Cd/Kg z-g) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση καδμίου Co (mg Cd/l) σε pH=8 και ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.





**Διαγράμμα 3.1.12:** Η προσρόφηση του καδμίου X ( mg Cd/Kg z-g) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση καδμίου Co (mg Cd/l) σε pH=9 και ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

pH	R <sup>2</sup>	A	B
4	0,9984	264,04	-13,989
5	0,995	228,05	53,811
6	0,9999	273,06	-26,334
7	0,9998	272,14	-20,159
8	0,9998	266,34	18,935
9	0,9994	275,12	-15,353

**Πίνακας 3.1.1:** Οι τιμές A και B και του συντελεστή συσχέτισης R<sup>2</sup> της εξίσωσης προσρόφησης του Cd από το σύστημα ζεόλιθου- γκαϊτίτη σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Cd στο διάλυμα στα διάφορα pH και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 3.1.1 η προσρόφηση του Cd από το σύστημα z-g αυξάνεται γραμμικά με την αρχική συγκέντρωση (τιμές του R<sup>2</sup> είναι όλες μεγαλύτερες από το 0,99).

Από τις τιμές του A του ίδιου πίνακα συμπαιρένετε ότι τον μεγαλύτερο ρυθμό προσρόφησης Cd από το σύστημα z-g παρατηρείται στο pH 9 ακολουθεί το pH 6 και στη συνέχεια τα pH 7, 8 και 4 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M .

pH	R <sup>2</sup>	A	B
4	0,9989	256,98	-19,141
5	0,9989	249,63	19,628
6	0,9981	251,71	-6,3307
7	0,993	262,54	-52,101
8	0,9958	247,79	30,467
9	0,9983	240,34	60,154

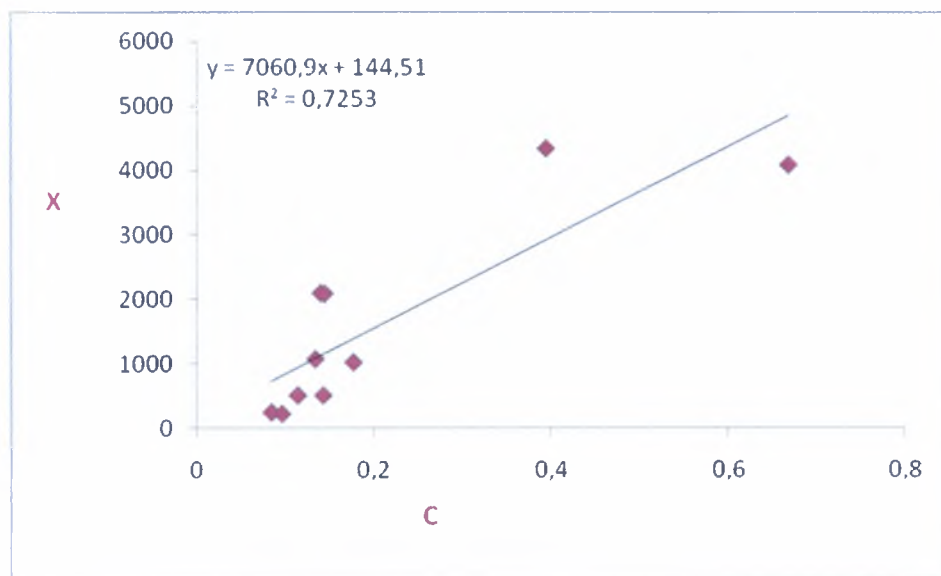
**Πίνακας 3.1.2:** Οι τιμές A και B του συντελεστή συσχέτισης R<sup>2</sup> της εξίσωσης προσρόφησης του Cd από το σύστημα ζεόλιθου- γκαϊτίτη σε συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cd στο διάλυμα στα διάφορα pH και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 3.1.2 η προσρόφηση του Cd από το σύστημα z-g αυξάνεται γραμμικά με την αρχική συγκέντρωση (τιμές του R<sup>2</sup> είναι όλες μεγαλύτερες από το 0,99).

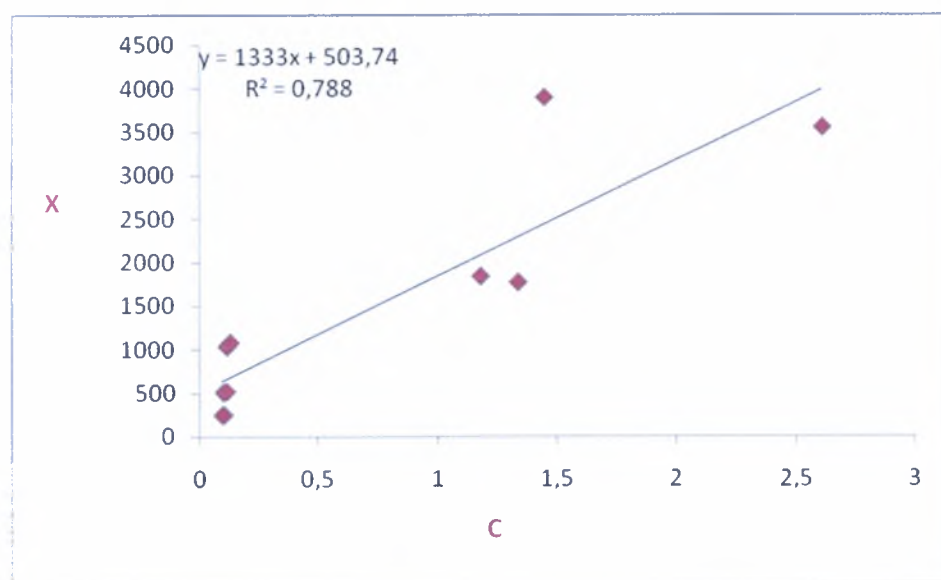
Από τις τιμές του A του ίδιου πίνακα συμπαιρένετε ότι τον μεγαλύτερο ρυθμό προσρόφησης Cd από το σύστημα z-g παρατηρείται στο pH 7 ακολουθεί το pH 4 και 6 και στη συνέχεια τα pH 5 και 8 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

### 3.2. Μελέτη της προσρόφησης του Cd από το σύστημα ζεόλιθου-γκαιτίτη (z-g) σε σχέση με τη συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία.

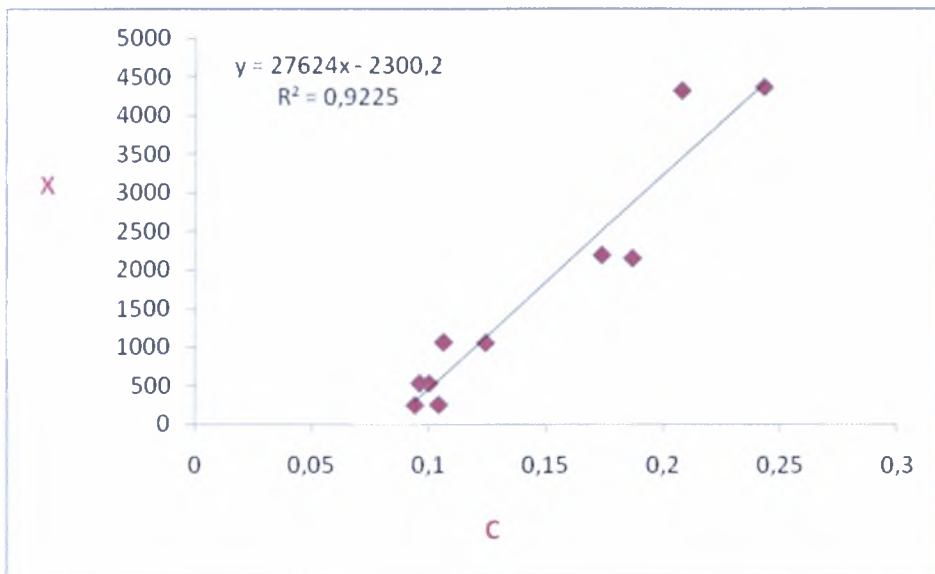
Τα διαγράμματα 3.2.1. έως 3.2.12. παριστάνουν την προσρόφηση του Cd X (mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία για τιμές pH 4, 5, 6, 7, 8, 9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1 M και 0,01 M.



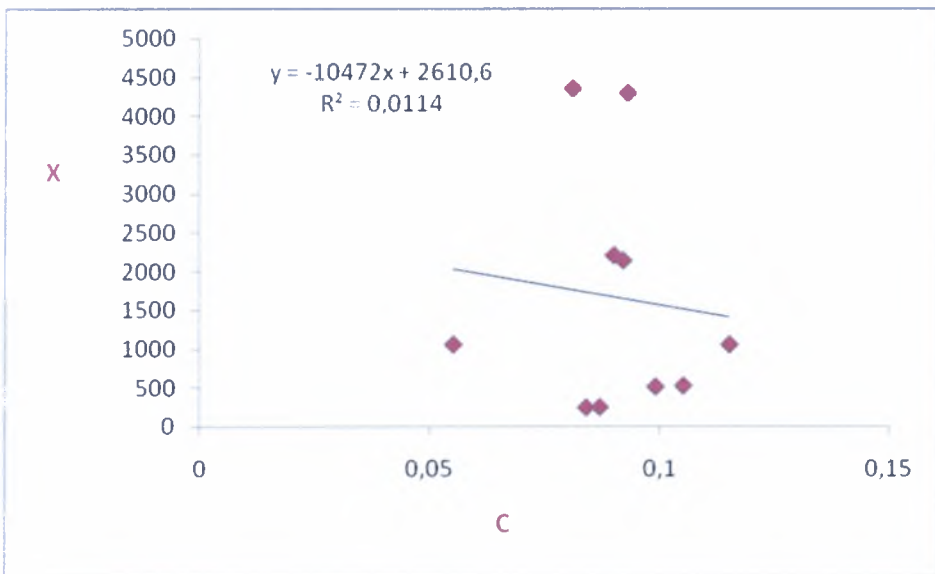
**Διάγραμμα 3.2.1:** Η προσρόφηση του καδμίου X (mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



**Διάγραμμα 3.2.2:** Η προσρόφηση του καδμίου X (mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.

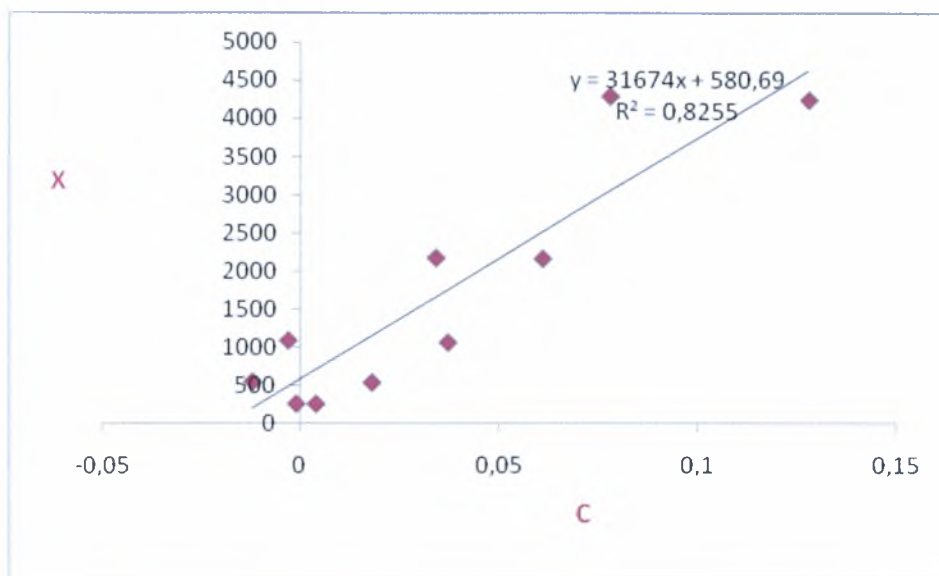


**Διάγραμμα 3.2.3:** Η προσρόφηση του καδμίου X (mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.

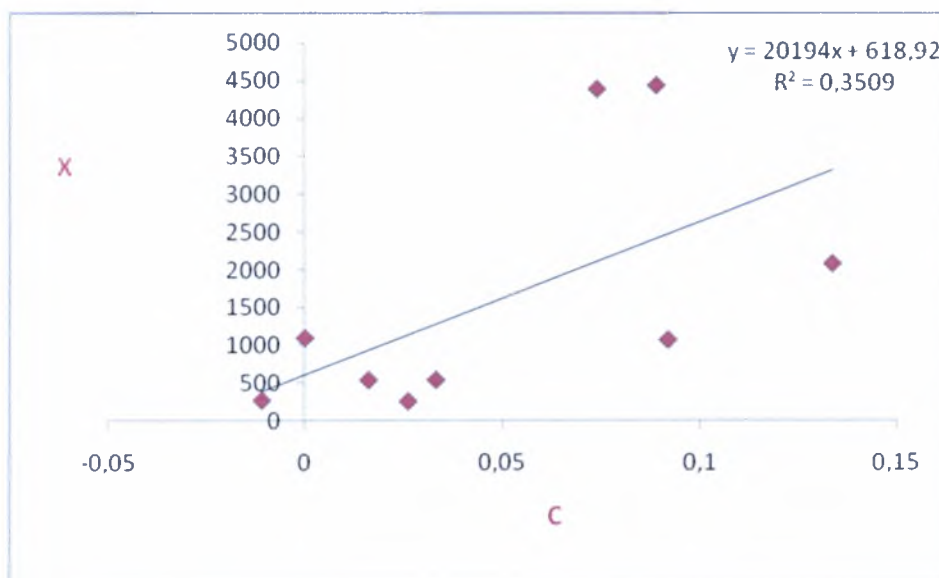


**Διάγραμμα 3.2.4:** Η προσρόφηση του καδμίου X (mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία σε pH=7 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.

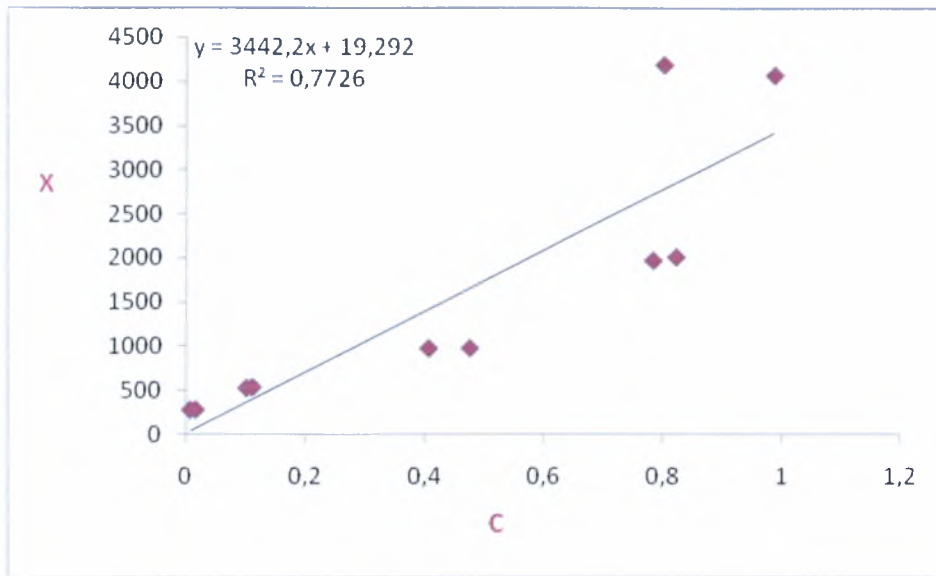




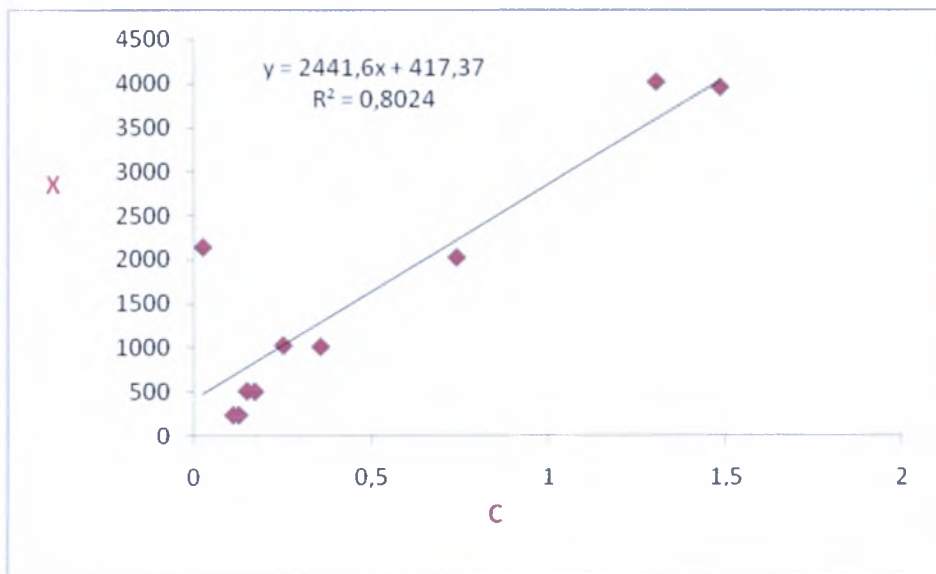
**Διάγραμμα 3.2.5:** Η προσρόφηση του καδμίου X (mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία σε pH=8 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



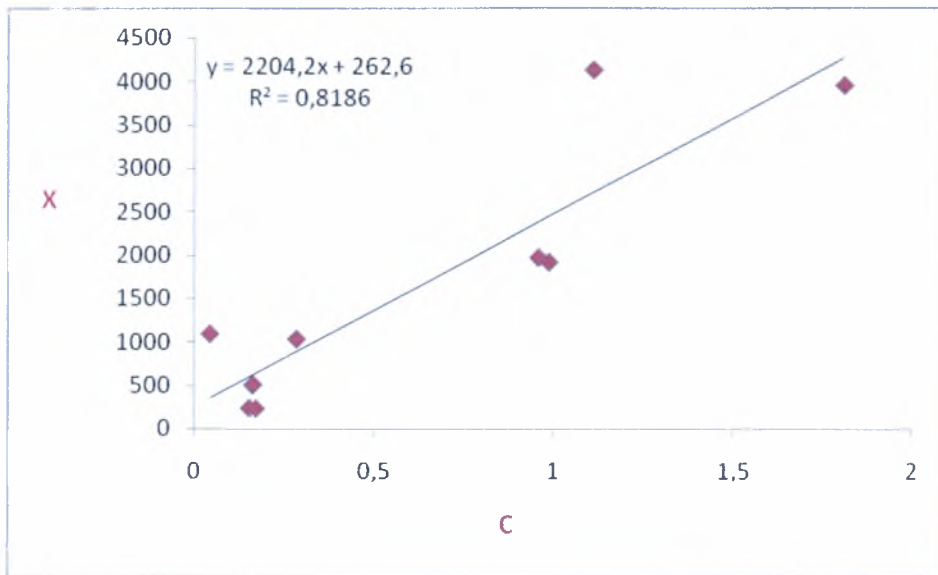
**Διάγραμμα 3.2.6:** Η προσρόφηση του καδμίου X (mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία σε pH=9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



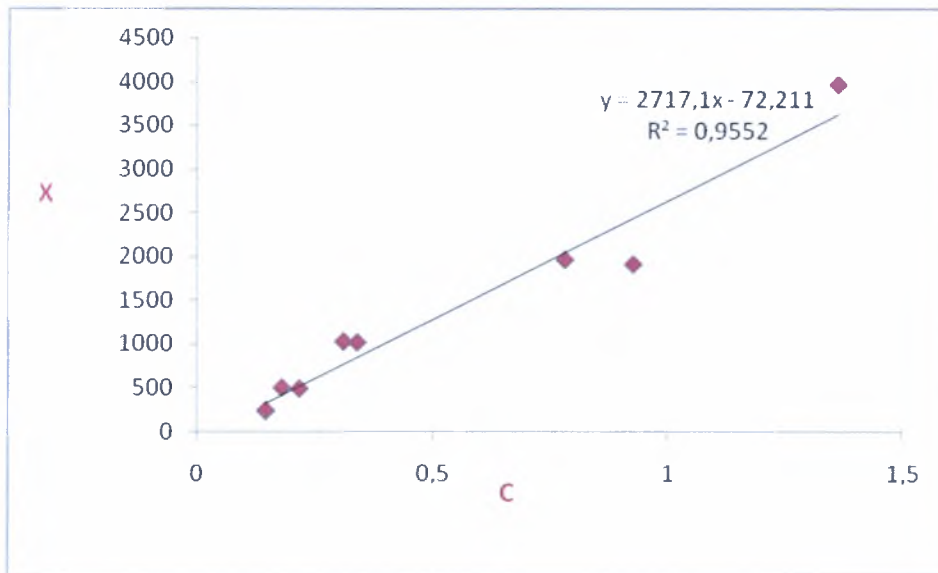
**Διάγραμμα 3.2.7:** Η προσρόφηση του καδμίου X (mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.



**Διάγραμμα 3.2.8:** Η προσρόφηση του καδμίου X (mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

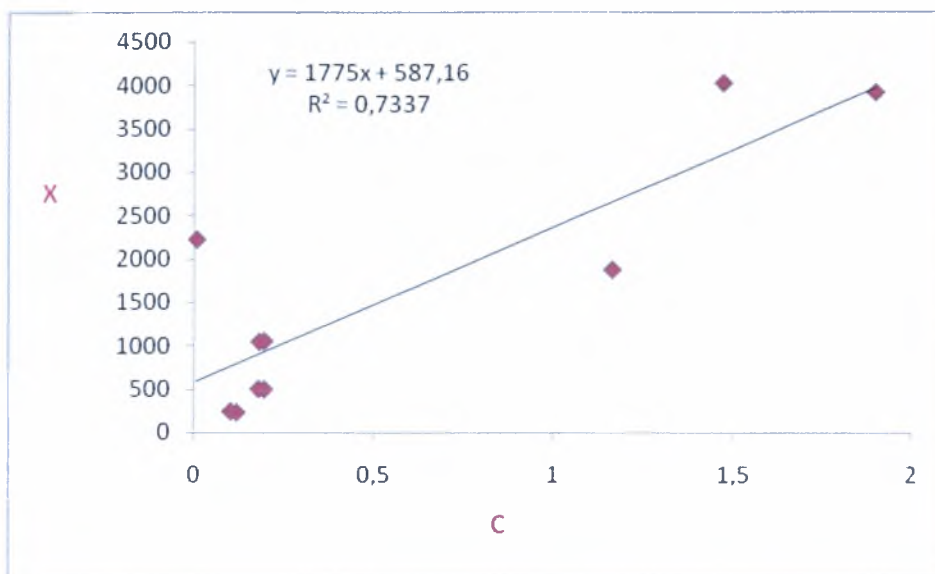


**Διάγραμμα 3.2.9:** Η προσρόφηση του καδμίου X (mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

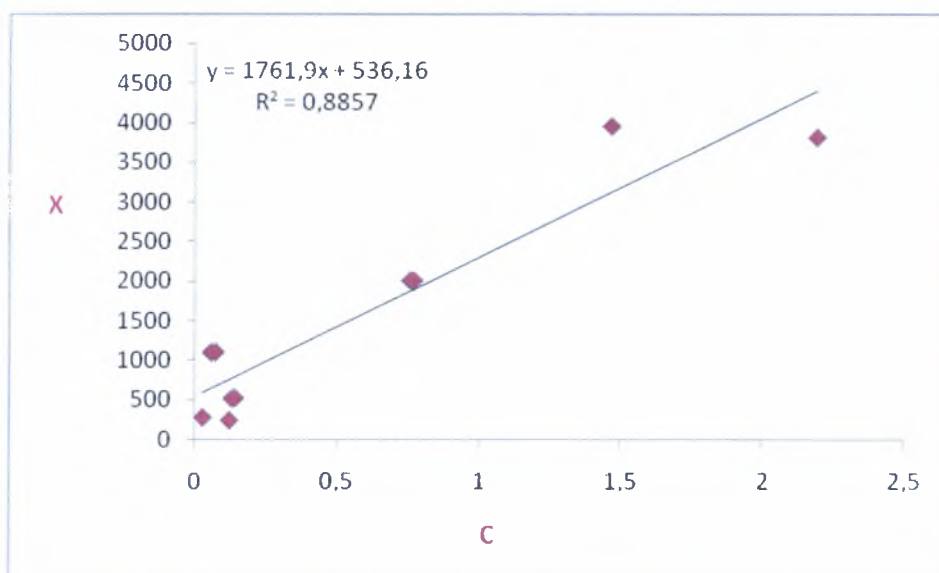


**Διάγραμμα 3.2.10:** Η προσρόφηση του καδμίου X (mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία σε pH=7 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.





**Διάγραμμα 3.2.11:** Η προσρόφηση του καδμίου X (mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία σε pH=8 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.



**Διάγραμμα 3.2.12:** Η προσρόφηση του καδμίου X (mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία σε pH=9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

pH	R <sup>2</sup>	A	B
4	0,7253	7060,9	144,51
5	0,788	1333	503,74
6	0,9225	27624	2300,2
7	0,0114	-10472	2610,6
8	0,8255	31674	580,69
9	0,3509	20194	618,92

**Πίνακας 3.2.1.** Οι τιμές του A και του B και του συντελεστή συσχέτισης R<sup>2</sup> της εξίσωσης προσρόφησης του Cd από το σύστημα ζεόλιθου- γκαϊτίτη σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία στο διάλυμα για τις διάφορες τιμές pH και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.

Από τις τιμές του R<sup>2</sup> στον πίνακα 3.2.1. συμπεραίνουμε ότι η προσρόφηση του Cd σε συνάρτηση με την συγκέντρωση στην ισορροπία σχετίζεται γραμμικά στα pH 6, 8, 4 και 5.

Από τις τιμές του A του ίδιου πίνακα συμπεραίνουμε ότι τον υψηλότερο ρυθμό προσρόφησης Cd από το σύστημα z-g σε συνάρτηση με την συγκέντρωση ισορροπίας παρουσιάζεται στο pH 8 και ακολουθούν με φθίνουσα σειρά τα pH 8, 6, 4 και 5 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.

pH	R <sup>2</sup>	A	B
4	0,7726	3442,2	19292
5	0,8024	2441,6	417,37
6	0,8186	2204,2	262,6
7	0,9552	2717,1	-72,211
8	0,7337	1775	587,16
9	0,8857	1761,9	536,16

**Πίνακας 3.2.2** Οι τιμές του A και του B και του συντελεστή συσχέτισης R<sup>2</sup> της εξίσωσης προσρόφησης του Cd από το σύστημα ζεόλιθου- γκαϊτίτη σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Cd στην ισορροπία στο διάλυμα για τις διάφορες τιμές pH και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

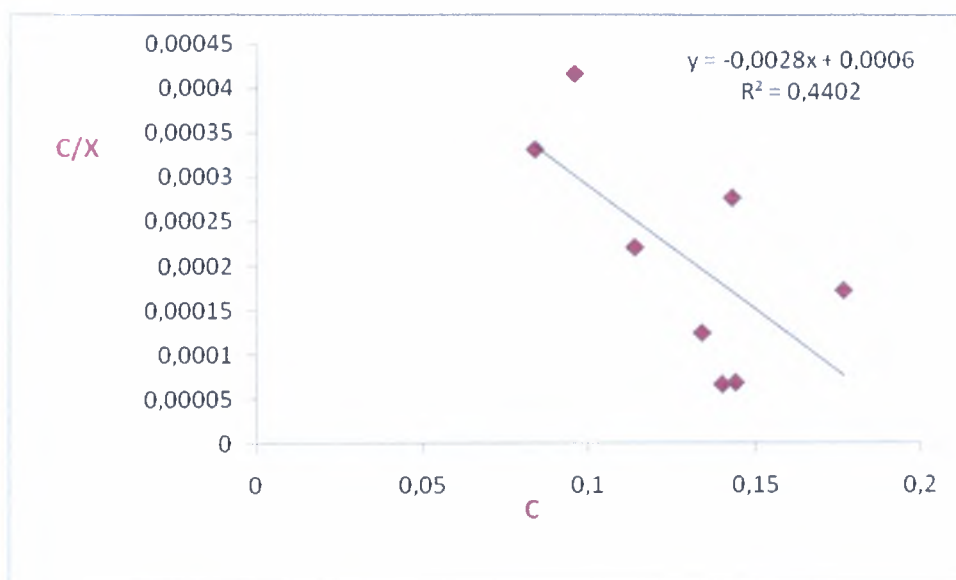
Από τις τιμές του R<sup>2</sup> στον πίνακα 3.2.2. συμπεραίνουμε ότι η προσρόφηση του Cd σε συνάρτηση με την συγκέντρωση στην ισορροπία σχετίζεται γραμμικά σε όλα τα pH. Αρχικά στο pH 7 και μετά με φθίνουσα σειρά ακολουθούν τα pH 9, 6, 5, 4 και 8.

Από τις τιμές του A του ίδιου πίνακα συμπεραίνουμε ότι τον υψηλότερο ρυθμό προσρόφησης Cd από το σύστημα z-g σε συνάρτηση με την συγκέντρωση ισορροπίας παρουσιάζεται στο pH 4 και ακολουθούν με φθίνουσα σειρά τα pH 7, 5 και 6 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

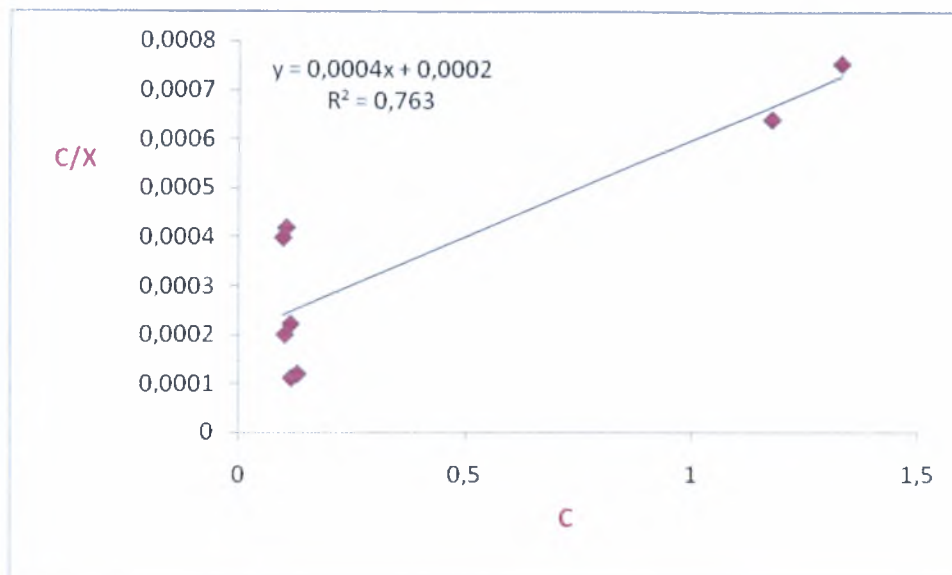
### 3.3. Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Langmuir

$C/X=(1/KX_{\max})-(1/X_{\max})C$  στα πειραματικά δεδομένα.

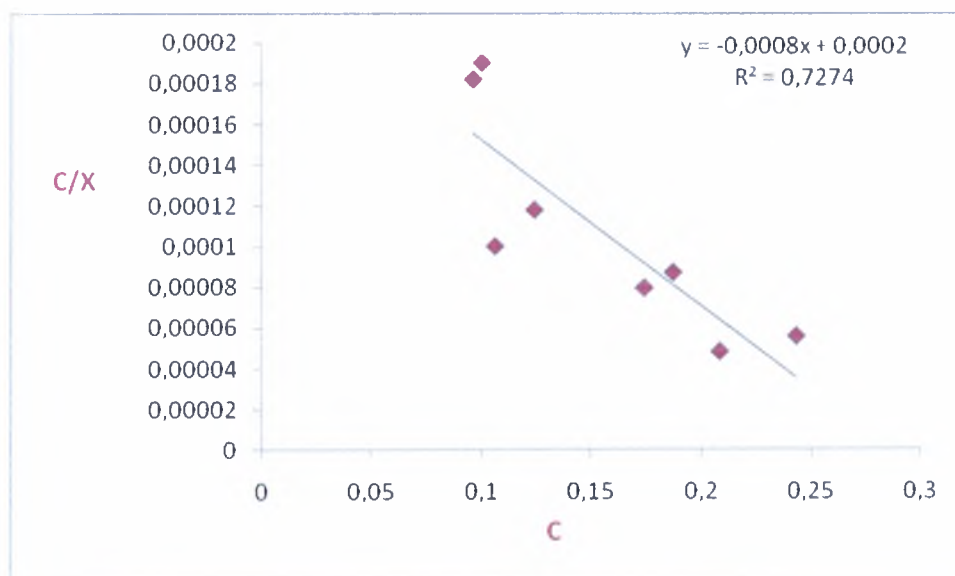
Τα διαγράμματα 3.3.1 έως 3.3.12 παριστάνουν την προσαρμογή της εξίσωσης Langmuir στα πειραματικά δεδομένα για τιμές pH 4,5,6,7,8,9, και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1M και 0,01M.



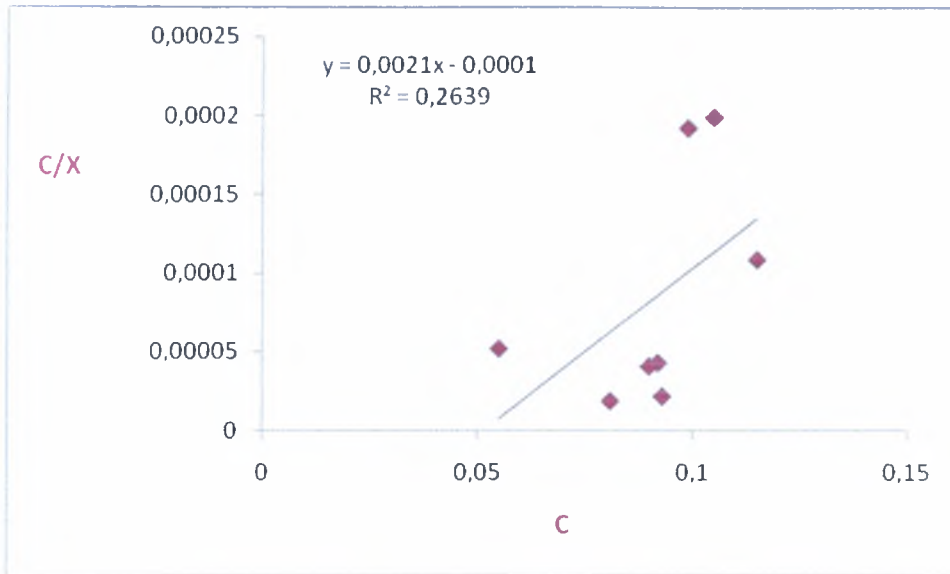
Διάγραμμα 3.3.1: Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας προς το ποσό της ουσίας που προσροφάτε C/X (Kg/l) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας C (mg Cd/l) σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



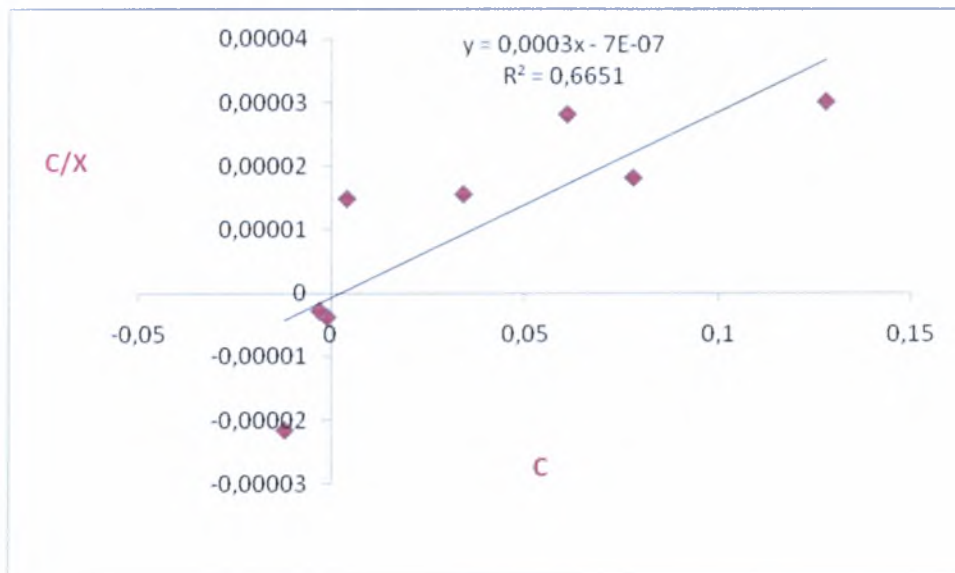
**Διάγραμμα 3.3.2:** Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας προς το ποσό της ουσίας που προσοφάτε  $C/X$  (Kg/l) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας  $C$  (mg Cd/l) σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



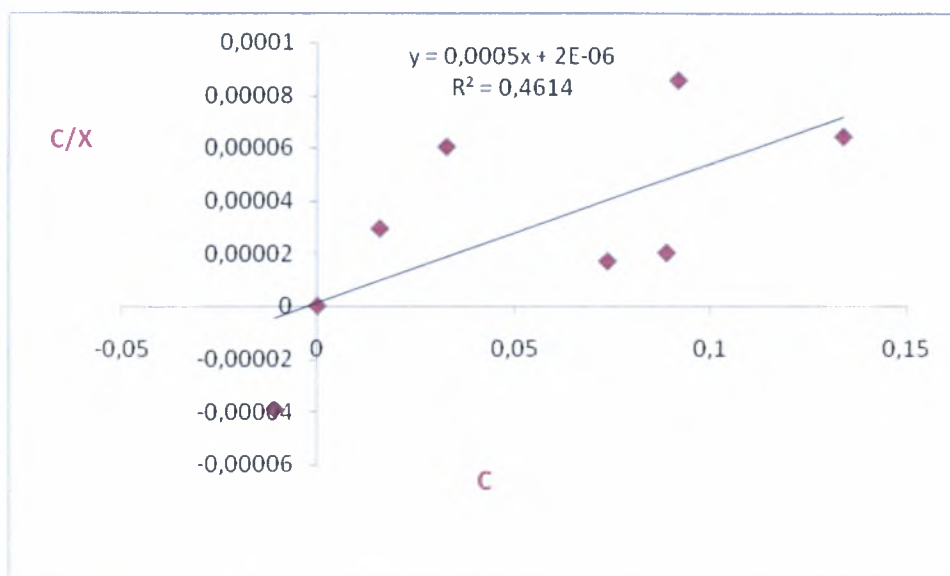
**Διάγραμμα 3.3.3:** Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας προς το ποσό της ουσίας που προσοφάτε  $C/X$  (Kg/l) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας  $C$  (mg Cd/l) σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



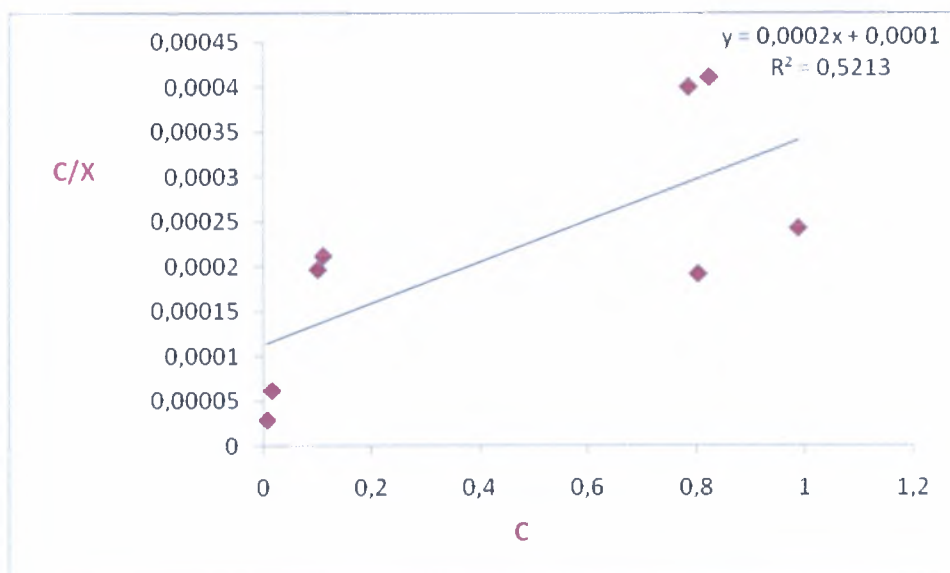
**Διάγραμμα 3.3.4:** Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας προς το ποσό της ουσίας που προσροφάτε  $C/X$  (Kg/l) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας  $C$  (mg Cd/l) σε pH=7 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



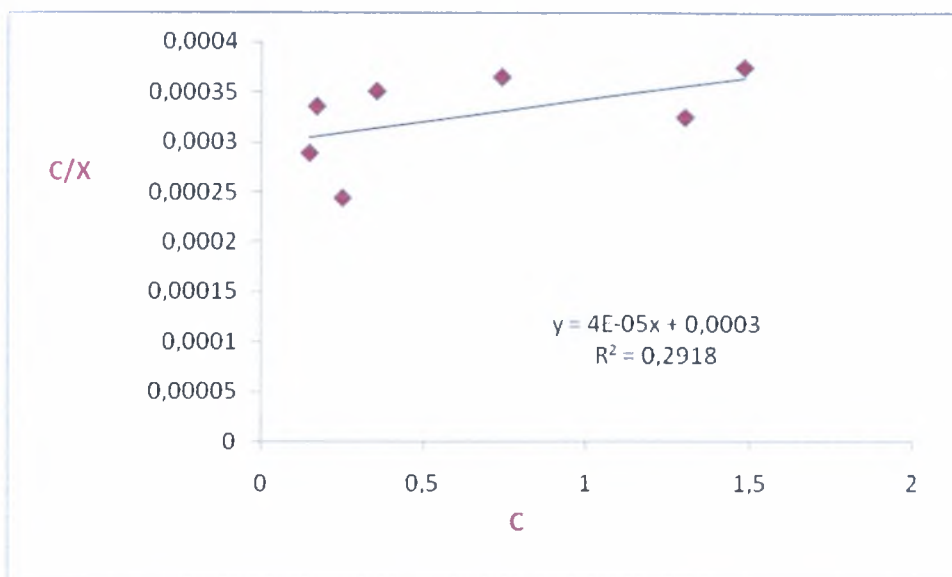
**Διάγραμμα 3.3.5:** Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας προς το ποσό της ουσίας που προσροφάτε  $C/X$  (Kg/l) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας  $C$  (mg Cd/l) σε pH=8 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



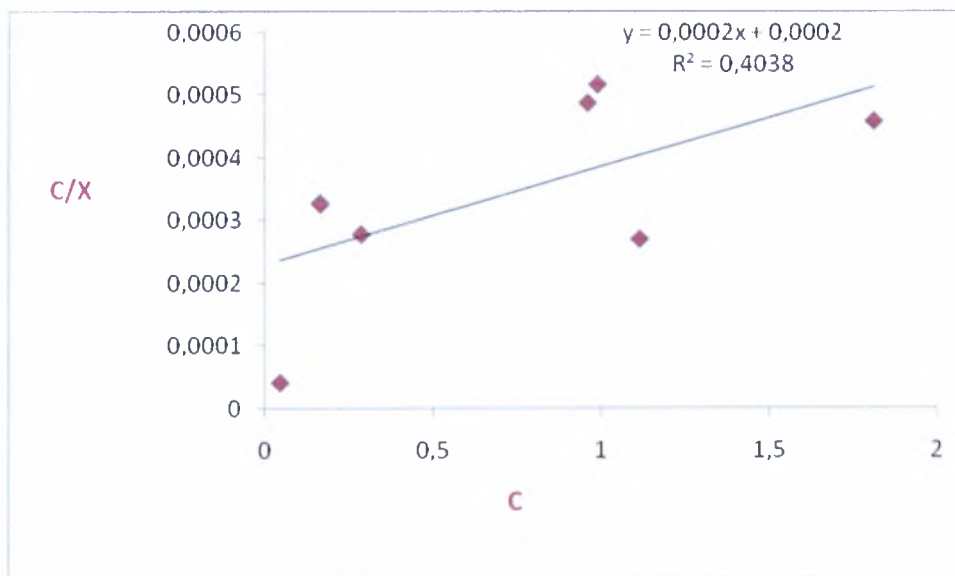
**Διάγραμμα 3.3.6:** Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας προς το ποσό της ουσίας που προσροφάτε  $C/X$  (Kg/l) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας  $C$  (mg Cd/l) σε pH=9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



**Διάγραμμα 3.3.7:** Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας προς το ποσό της ουσίας που προσροφάτε  $C/X$  (Kg/l) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας  $C$  (mg Cd/l) σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

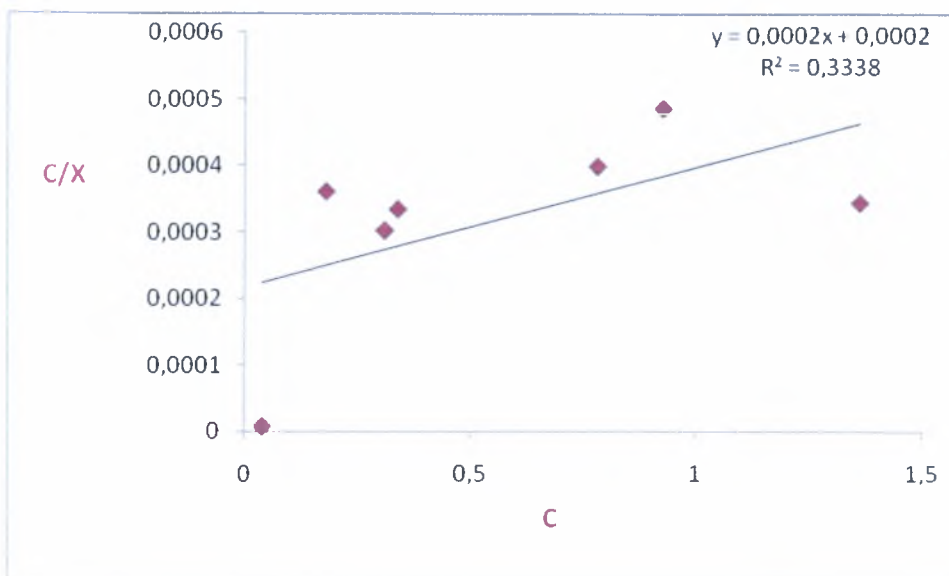


**Διάγραμμα 3.3.8:** Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας προς το ποσό της ουσίας που προσοφάτε  $C/X$  (Kg/l) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας  $C$  (mg Cd/l) σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

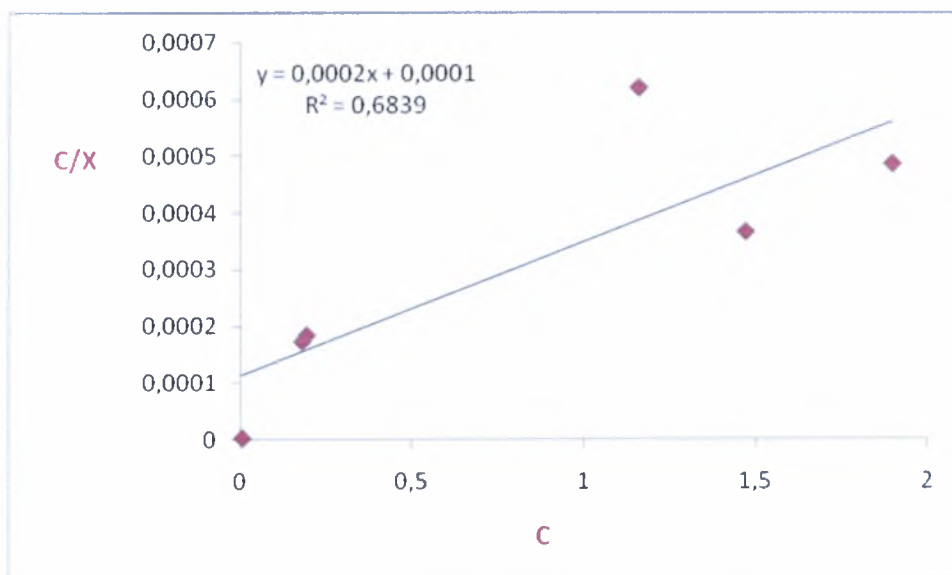


**Διάγραμμα 3.3.9:** Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας προς το ποσό της ουσίας που προσοφάτε  $C/X$  (Kg/l) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας  $C$  (mg Cd/l) σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

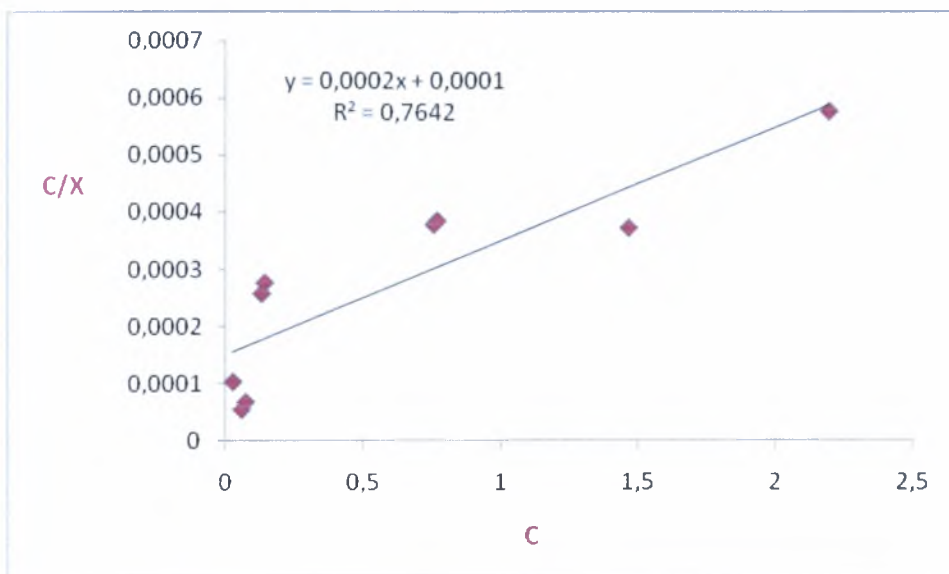




**Διάγραμμα 3.3.10:** Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας προς το ποσό της ουσίας που προσροφάτε C/X (Kg/l) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας C (mg Cd/l) σε pH=7 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.



**Διάγραμμα 3.3.11:** Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας προς το ποσό της ουσίας που προσροφάτε C/X (Kg/l) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας C (mg Cd/l) σε pH=8 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.



**Διάγραμμα 3.3.12:** Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας προς το ποσό της ουσίας που προσροφάτε C/X (Kg/l) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας C (mg Cd/l) σε pH=9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

pH	R <sup>2</sup>	A	B
4	0,4402	0,0028	0,0006
5	0,763	0,0004	0,0002
6	0,7274	-0,0008	0,0002
7	0,2639	0,0021	-0,0001
8	0,6651	0,0003	-7E-07
9	0,4614	0,0005	2E-06

**Πίνακας 3.3.1.** Οι τιμές των σταθερών A και B και του συντελεστή συσχέτισης R<sup>2</sup> της εξίσωσης Langmuir για τις διάφορες τιμές pH και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.

Όπως φαίνεται από τις τιμές του R<sup>2</sup> του πίνακα 3.3.1. η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης Cd από το σύστημα z-g στην ισόθερμο Langmuir έχουν καλή προσαρμογή μόνο στα pH 5 και 6.

pH	X <sub>max</sub> (mg Cd/kg z-g)	K
5	2500	2
6	1250	4

**Πίνακας 3.3.2.** Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης X<sub>max</sub> (mg Cd/kg z-g) και της σταθεράς της εξίσωσης K.

pH	R <sup>2</sup>	A	B
4	0,5213	0,0002	0,0001
5	0,2918	0,0003	4E-05
6	0,4038	0,0002	0,0002
7	0,3338	0,0002	0,0002
8	0,6839	0,0002	0,0001
9	0,7642	0,0002	0,0001

**Πίνακας 3.3.3.** Οι τιμές των σταθερών A και B και του συντελεστή συσχέτισης R<sup>2</sup> της εξίσωσης Langmuir για τις διάφορες τιμές pH και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

Όπως φαίνεται από τις τιμές του R<sup>2</sup> του πίνακα 3.3.2. η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης Cd από το σύστημα z-g στην ισόθερμο Langmuir αποδεικνύει καλή προσαρμογή μόνο στο pH 9.

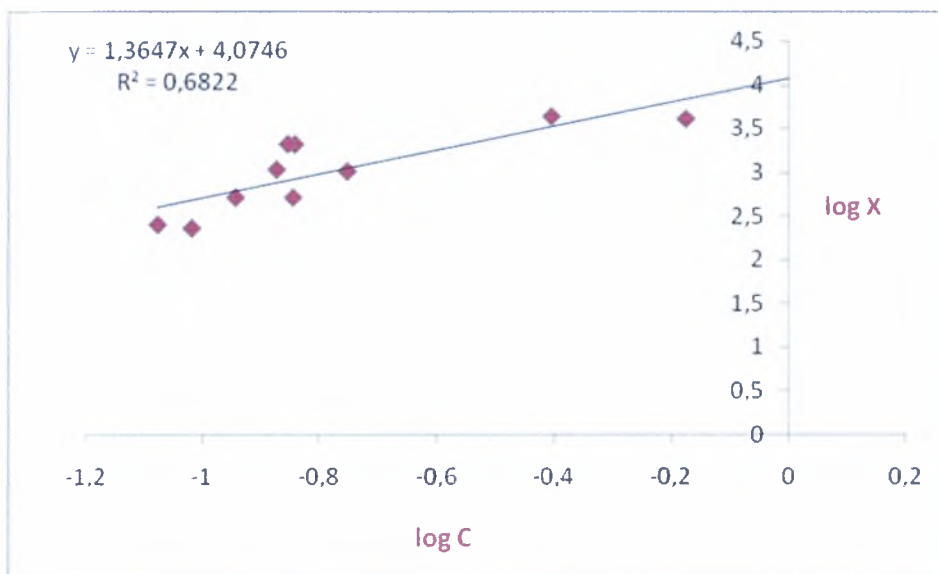
pH	X <sub>max</sub> (mg Cd/ kg z-g)	K
9	5000	2

**Πίνακας 4.3.4.** Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης X<sub>max</sub> (mg Cd/kg z-g) και της σταθεράς της εξίσωσης K

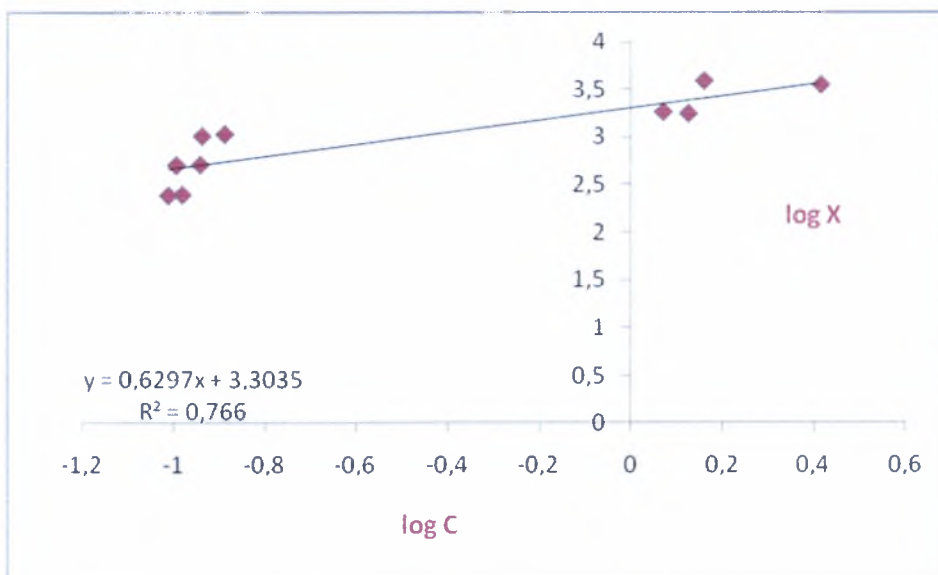
### 3.4. Μελέτη της προσαρμογής της εξίσωσης Freundlich

#### $\log X = \log A + \beta \log C$ στα πειραματικά δεδομένα.

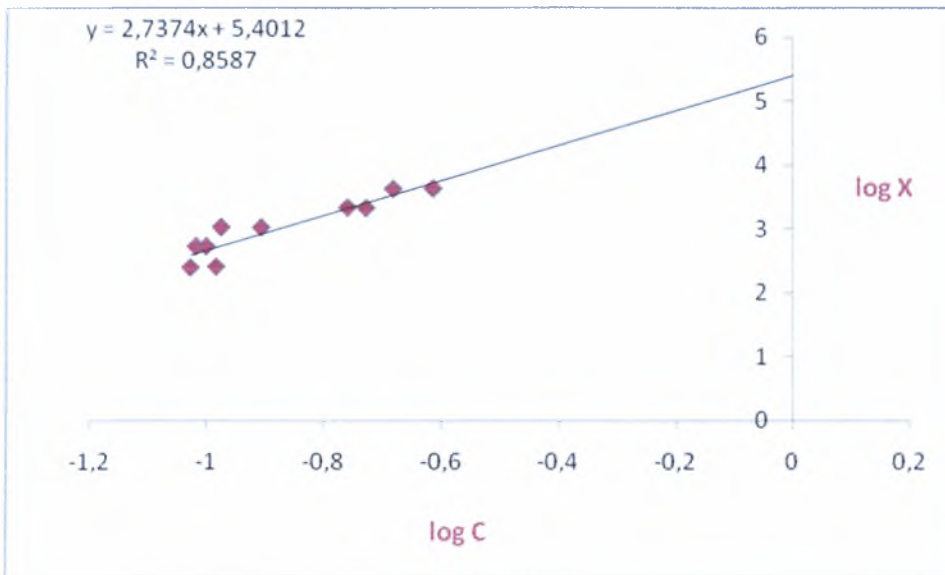
Τα διαγράμματα 3.4.1 έως 3.4.12 αναπαριστούν την προσαρμογή της εξίσωσης Freundlich στα πειραματικά μας δεδομένα για τιμές pH 4, 5, 6, 7, 8, 9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M και 0,01M.



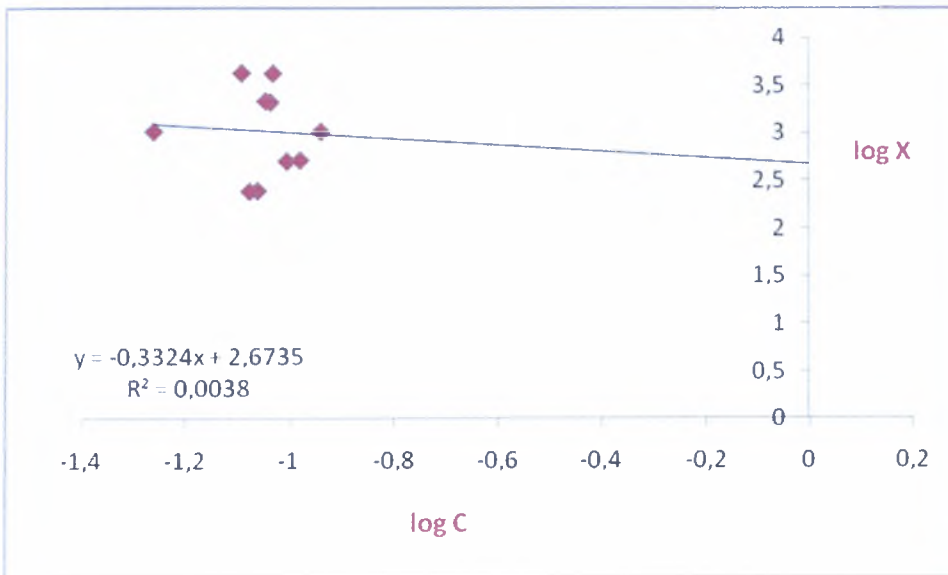
**Διάγραμμα 3.4.1:** Ο λογάριθμος του ποσού που προσροφάτε σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



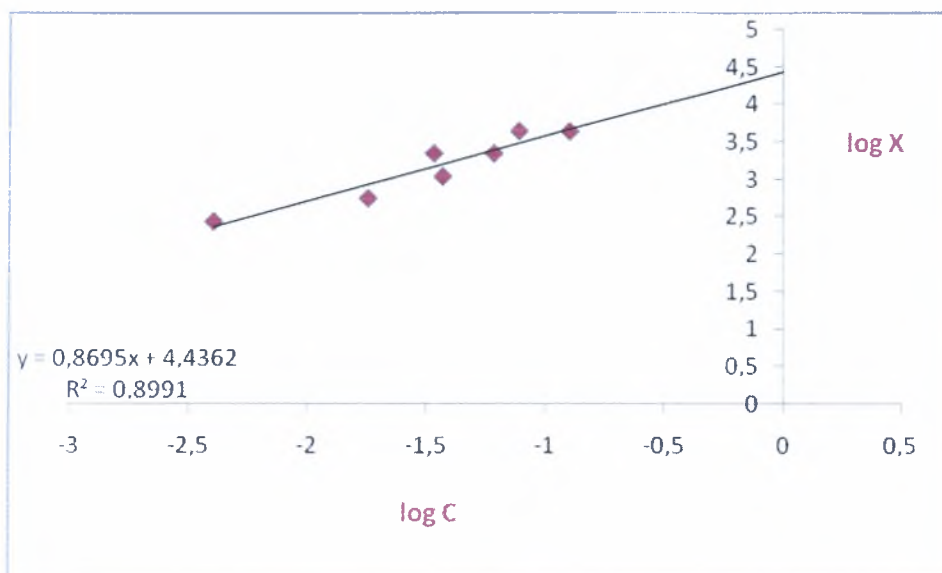
**Διάγραμμα 3.4.2:** Ο λογάριθμος του ποσού που προσροφάτε σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



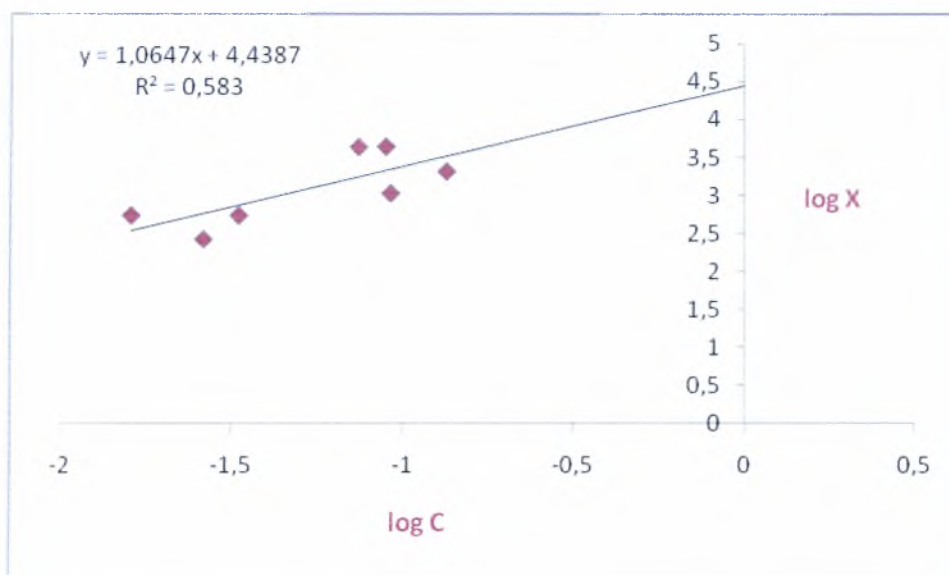
**Διάγραμμα 3.4.3:** Ο λογάριθμος του ποσού που προσοφάτε σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



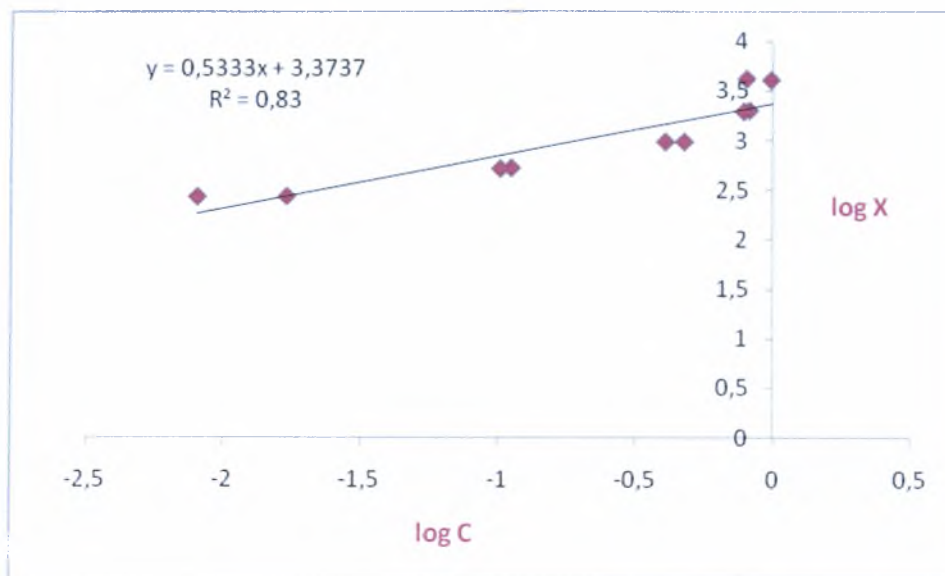
**Διάγραμμα 3.4.4:** Ο λογάριθμος του ποσού που προσοφάτε σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=7 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.



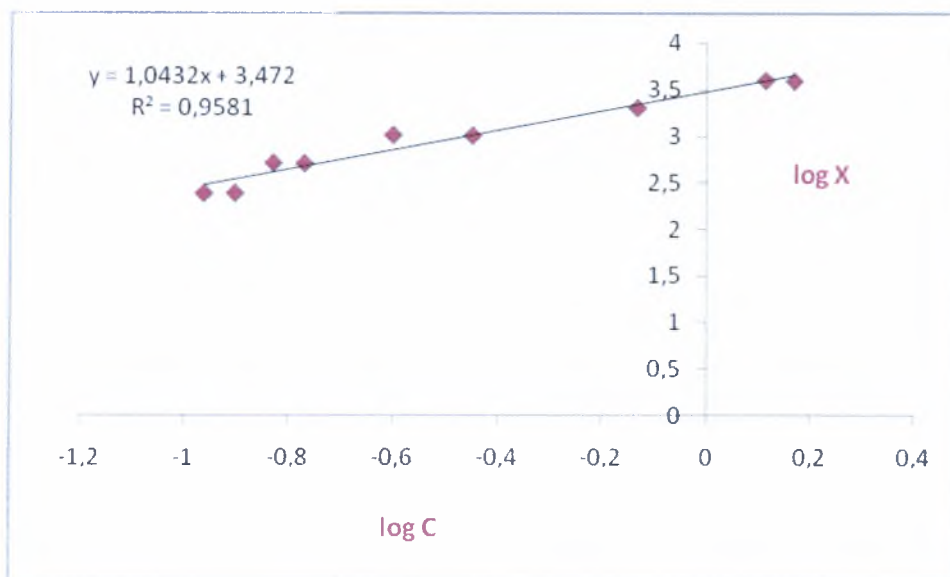
**Διάγραμμα 3.4.5:** Ο λογάριθμος του ποσού που προσροφάτε σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=8 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M



**Διάγραμμα 3.4.6:** Ο λογάριθμος του ποσού που προσροφάτε σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.

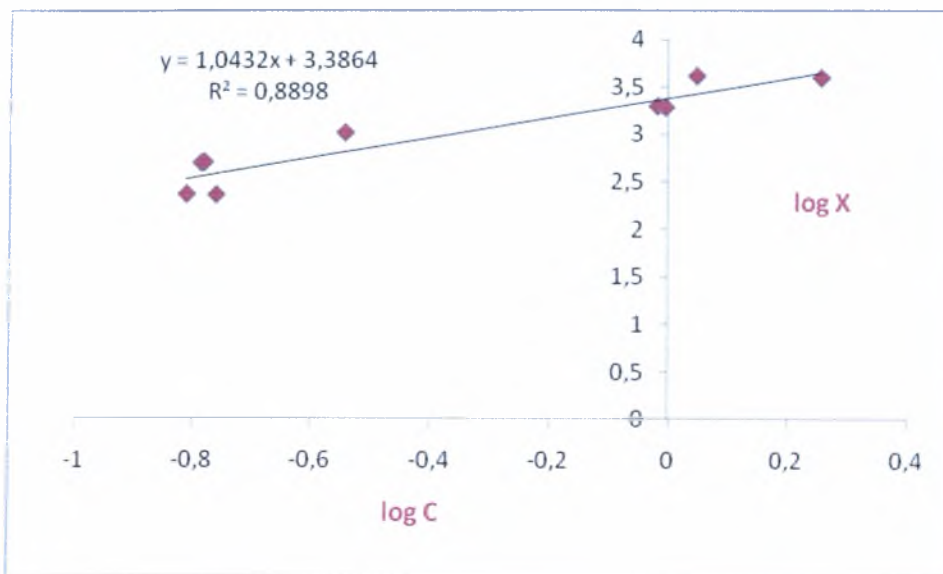


**Διάγραμμα 3.4.7:** Ο λογάριθμος του ποσού που προσροφάτε σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

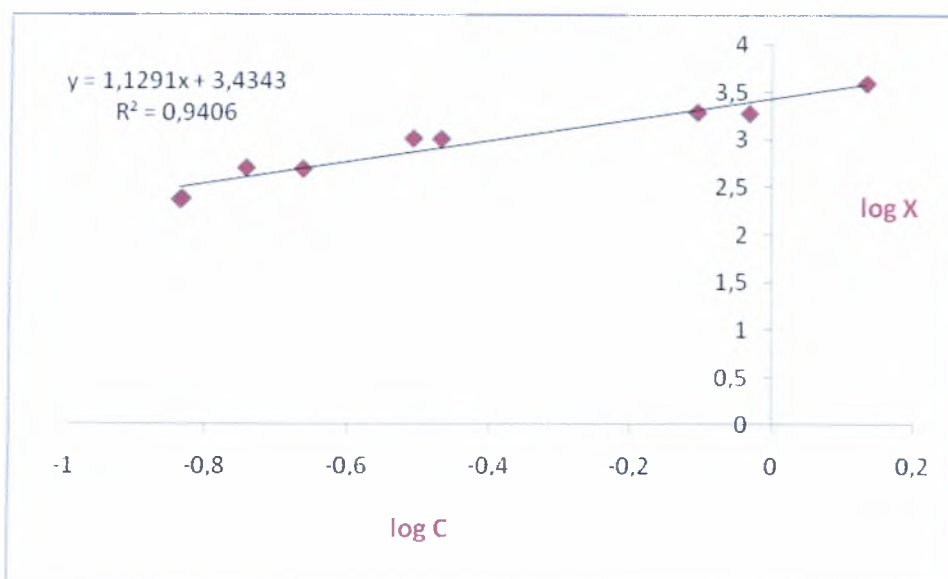


**Διάγραμμα 3.4.8:** Ο λογάριθμος του ποσού που προσροφάτε σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

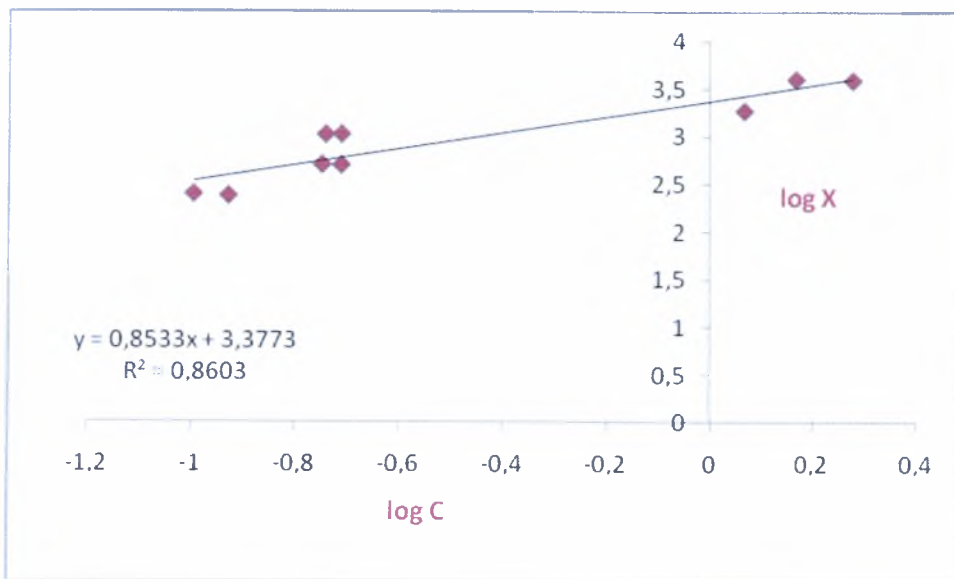




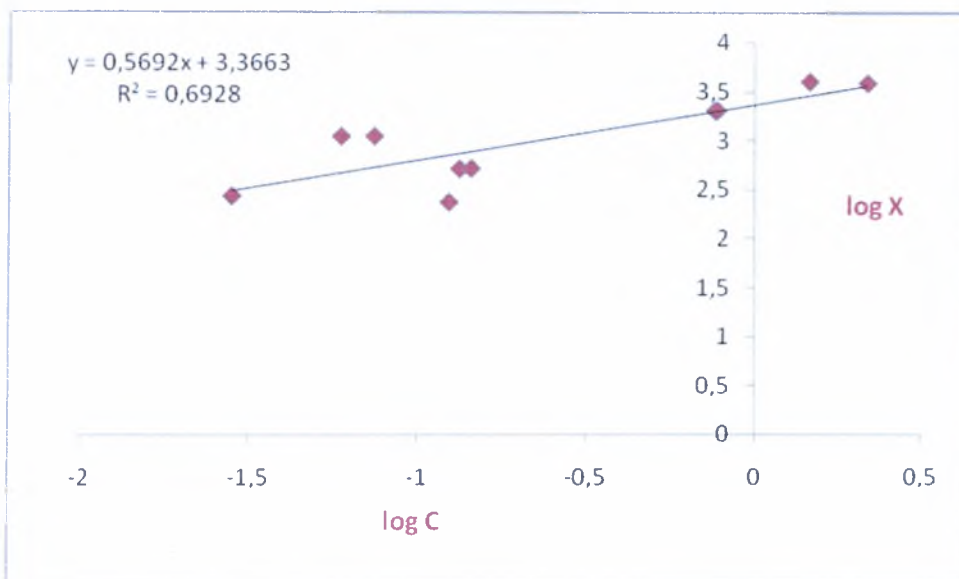
**Διάγραμμα 3.4.9:** Ο λογάριθμος του ποσού που προσροφάτε σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.



**Διάγραμμα 3.4.10:** Ο λογάριθμος του ποσού που προσροφάτε σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=7 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.



**Διάγραμμα 3.4.11:** Ο λογάριθμος του ποσού που προσροφάτε σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=8 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.



**Διάγραμμα 3.4.12:** Ο λογάριθμος του ποσού που προσροφάτε σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

pH	R <sup>2</sup>	A	B
4	0,6822	1,3647	4,0746
5	0,766	0,6297	3,3035
6	0,8587	2,7374	5,4012
7	0,0038	-0,3324	2,6735
8	0,8991	0,8695	4,4362
9	0,583	1,0647	4,4387

**Πίνακας 3.4.1:** Οι τιμές των σταθερών A και B και του συντελεστή συσχέτισης R<sup>2</sup> της εξίσωσης Freundlich στα διάφορα pH και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.

Όπως φαίνεται από τις τιμές R<sup>2</sup> του πίνακα 3.4.1. η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης Cd από το σύστημα z-g στην ισόθερμο Freundlich επιδεικνύουν πολύ καλή προσαρμογή στα pH 8 και 6 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M, ενώ εμφανίζουν καλή προσαρμογή στα pH 5 και 4 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M

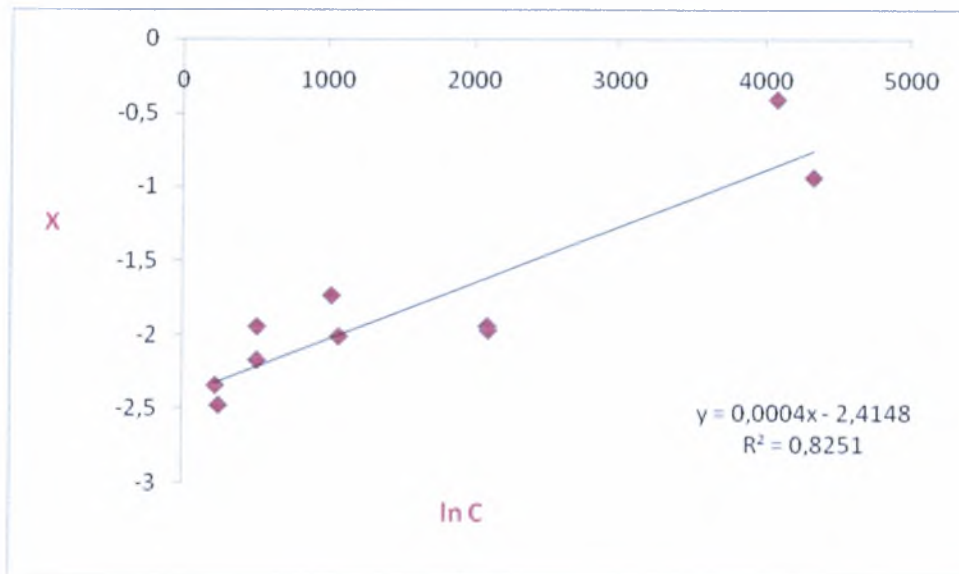
pH	R <sup>2</sup>	A	B
4	0,83	0,5333	3,3737
5	0,9581	1,0432	3,472
6	0,8898	1,0432	3,3864
7	0,9406	1,1291	3,4343
8	0,8603	0,8533	3,3773
9	0,6928	0,5692	3,3663

**Πίνακας 3 5.2:** Οι τιμές των σταθερών A και B και του συντελεστή συσχέτισης R<sup>2</sup> της εξίσωσης Freundlich στα διάφορα pH και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

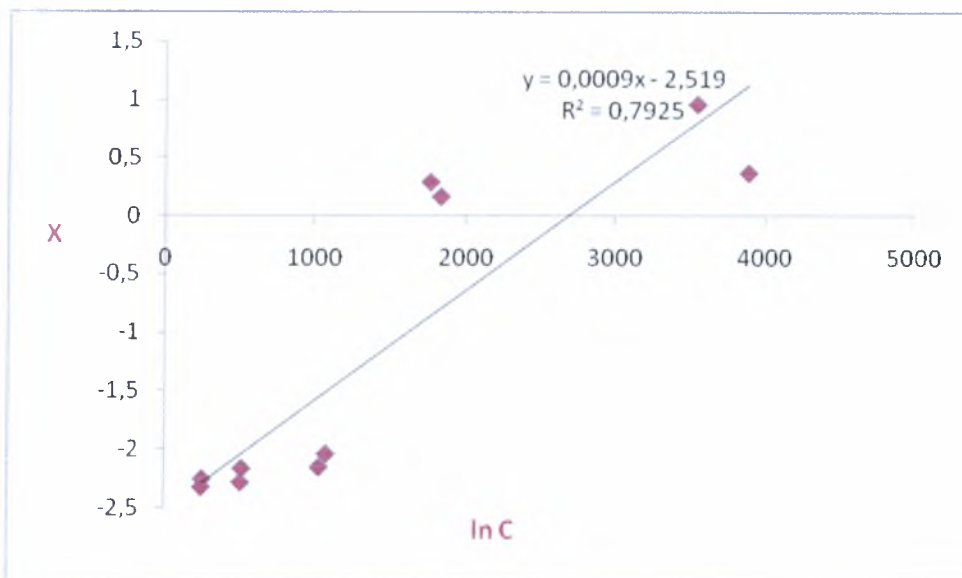
Όπως φαίνεται από τις τιμές R<sup>2</sup> του πίνακα 3.4.2. η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης Cd από το σύστημα z-g στην ισόθερμο Freundlich επιδεικνύουν πολύ καλή προσαρμογή στα pH 7 και 5 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M, ενώ εμφανίζουν καλή προσαρμογή στα pH 6, 8 και 4 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.

### 3.5. Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Temkin $C=a+b\ln X$ στα πειραματικά δεδομένα

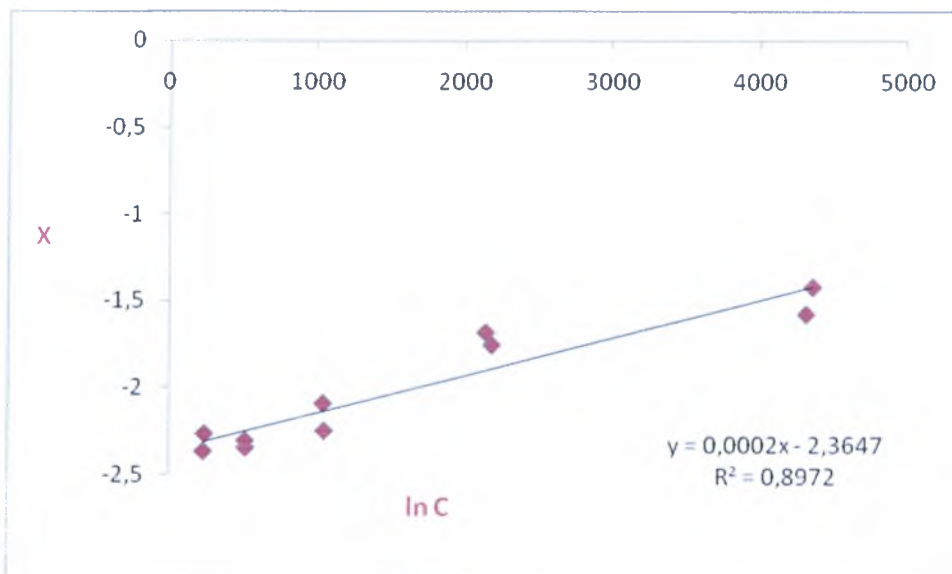
Τα διαγράμματα 3.5.1 έως 3.5.12 αναπαριστούν την προσαρμογή της εξίσωσης Temkin στα πειραματικά δεδομένα για τιμές pH 4,5,6,7,8,9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1 και 0,01M.



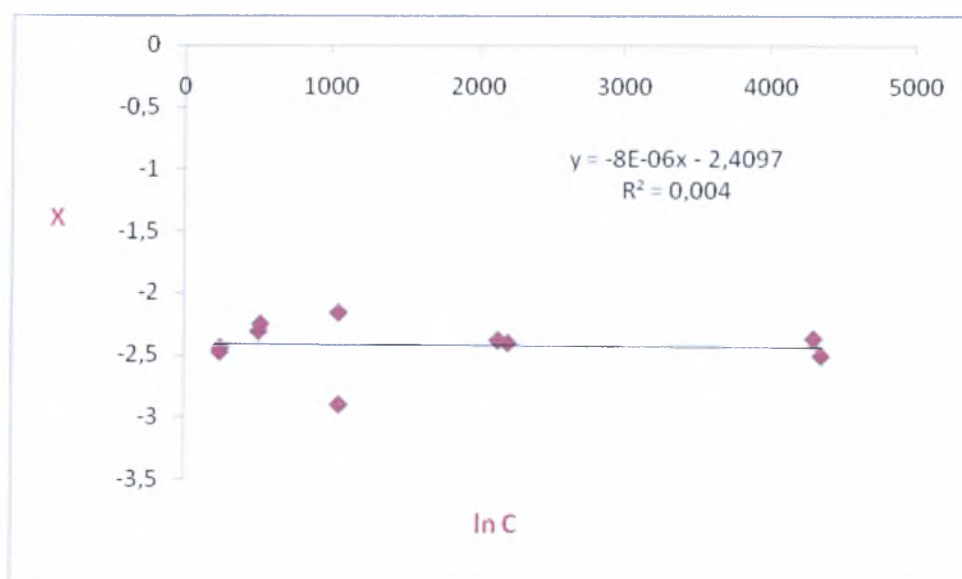
**Διάγραμμα 3.5.1:** Η προσρόφηση του καδμίου X(mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1M.



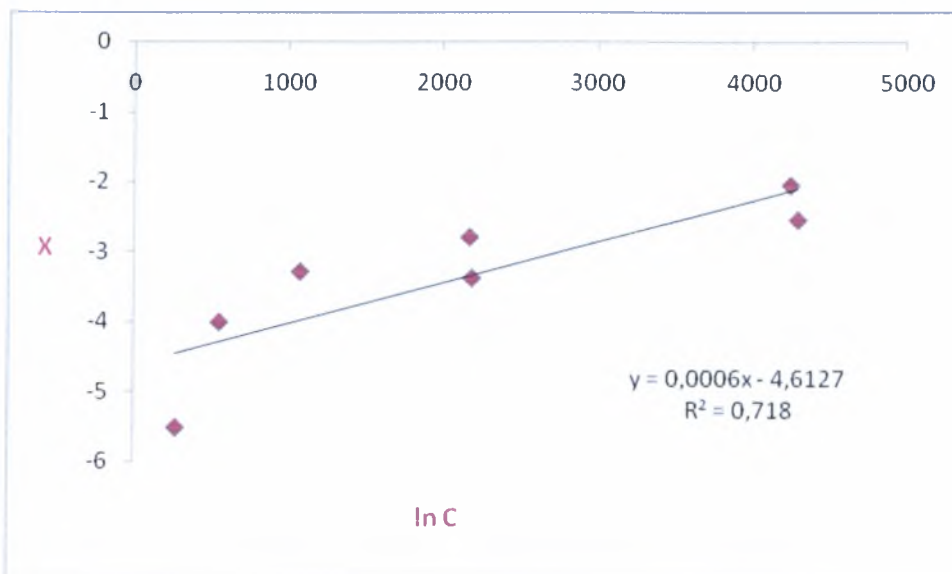
**Διάγραμμα 3.5.2:** Η προσρόφηση του καδμίου X(mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης στην ισορροπία σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1M.



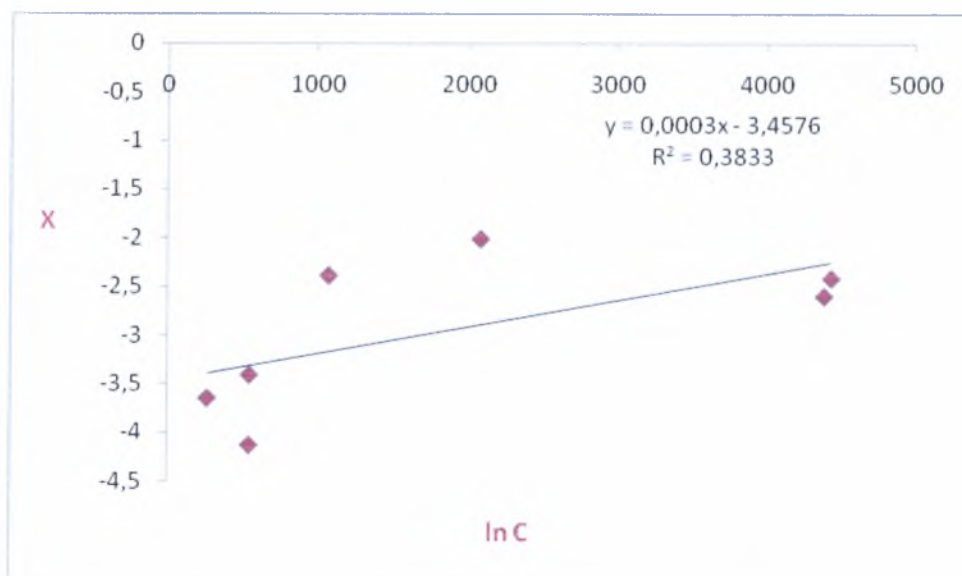
**Διάγραμμα 3.5.3:** Η προσρόφηση του καδμίου X(mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης στην ισορροπία σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1M.



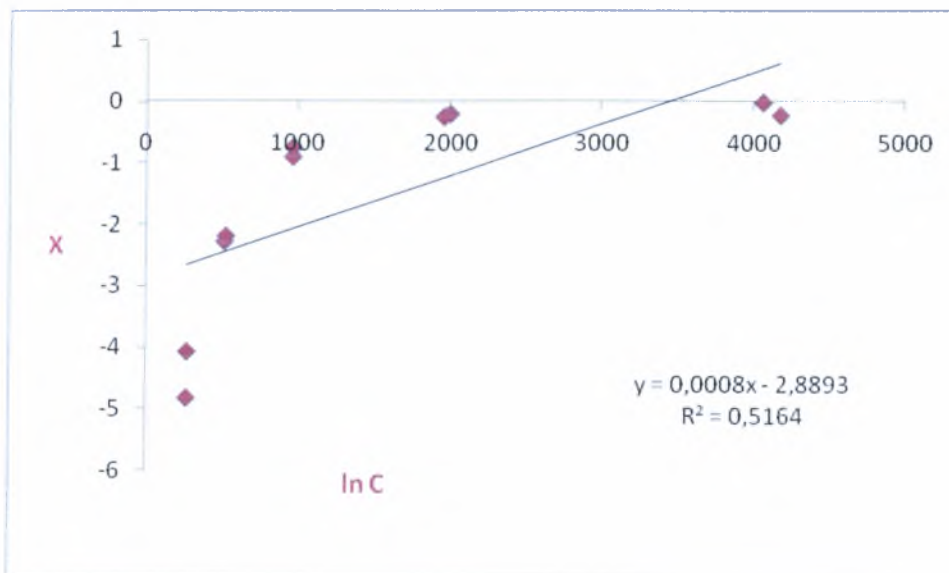
**Διάγραμμα 3.5.4:** Η προσρόφηση του καδμίου X(mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης στην ισορροπία σε pH=7 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1M.



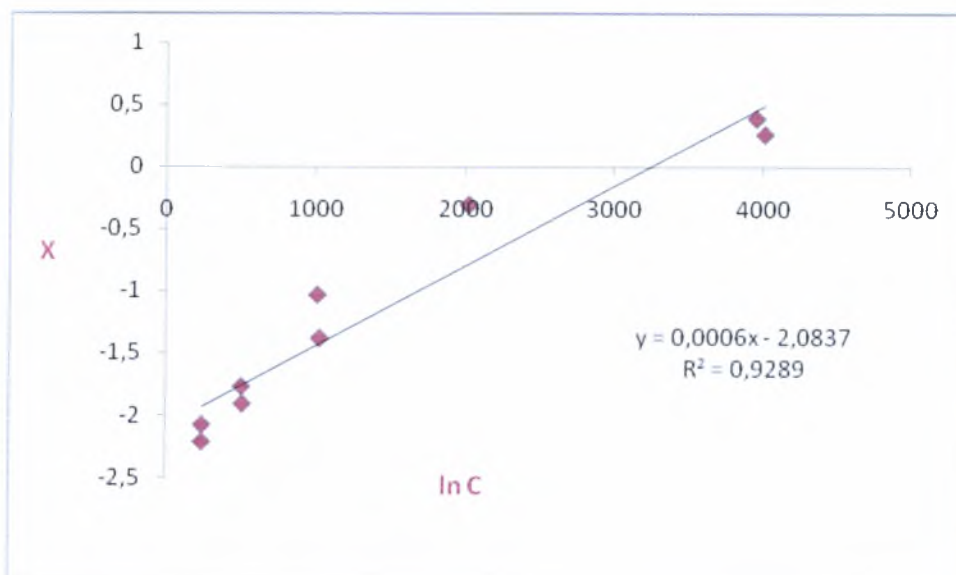
**Διάγραμμα 3.5.5:** Η προσρόφηση του καδμίου X(mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης στην ισορροπία σε pH=8 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1M.



**Διάγραμμα 3.5.6:** Η προσρόφηση του καδμίου X(mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης στην ισορροπία σε pH=9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1M.

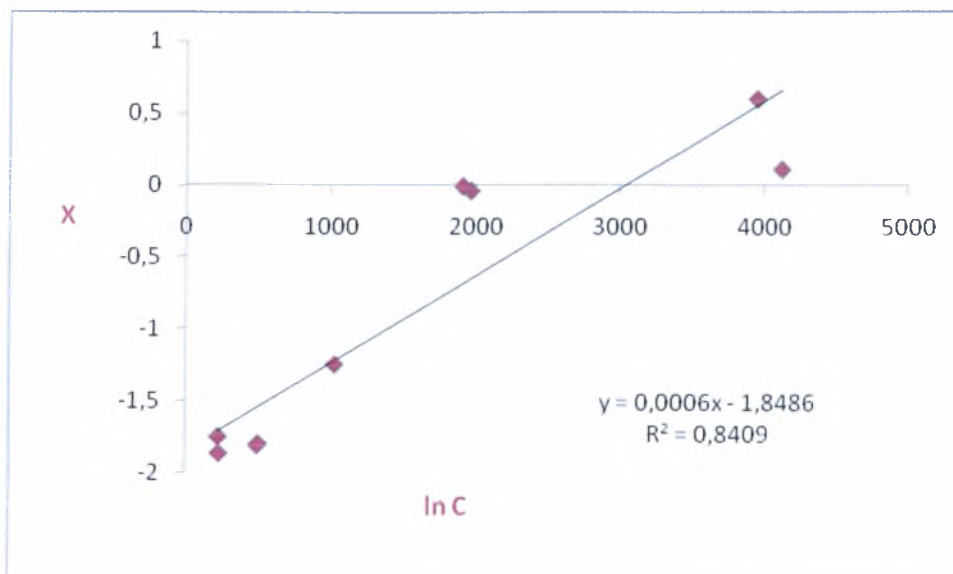


**Διάγραμμα 3.5.7:** Η προσρόφηση του καδμίου X(mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης στην ισορροπία σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,01M.

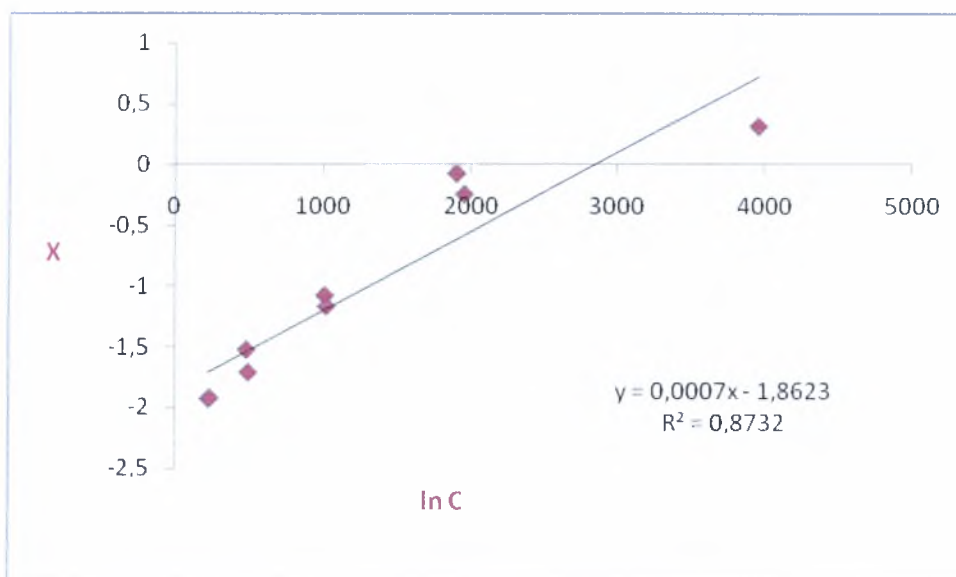


**Διάγραμμα 3.5.8:** Η προσρόφηση του καδμίου X(mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης στην ισορροπία σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,01M.

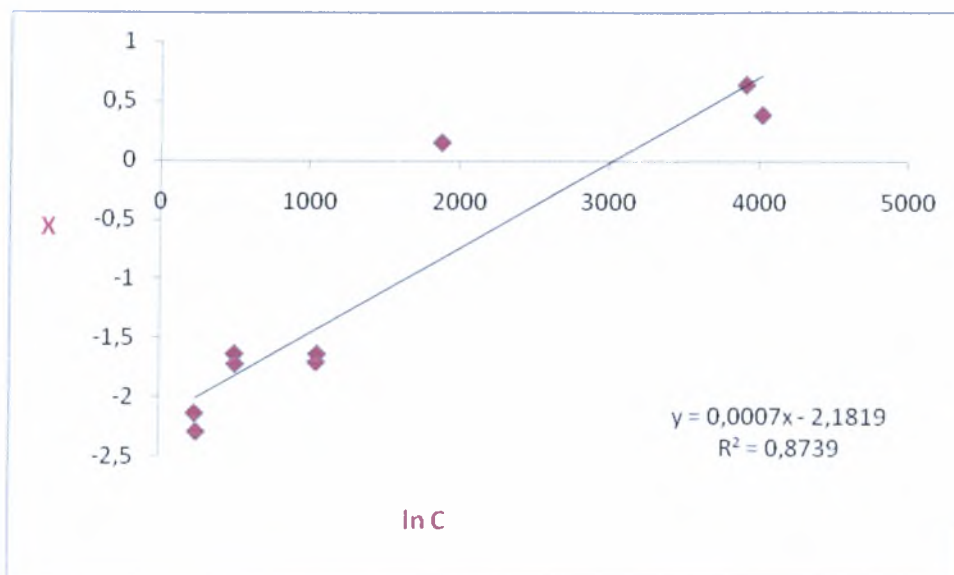




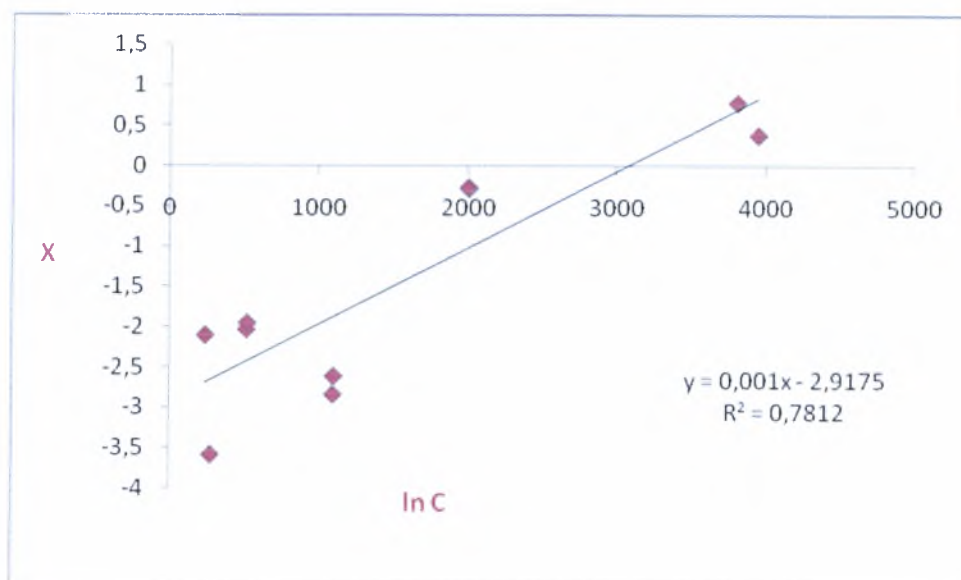
**Διάγραμμα 3.5.9:** Η προσρόφηση του καδμίου X(mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης στην ισορροπία σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,01M.



**Διάγραμμα 3.5.10:** Η προσρόφηση του καδμίου X(mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης στην ισορροπία σε pH=7 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,01M.



**Διάγραμμα 3.5.11:** Η προσρόφηση του καδμίου X(mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης στην ισορροπία σε pH=8 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,01M.



**Διάγραμμα 3.5.12:** Η προσρόφηση του καδμίου X(mg Cd/kg z-g) σε συνάρτηση με το ln της συγκέντρωσης στην ισορροπία σε pH=9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,01M.

pH	R <sup>2</sup>	A	B
4	0,8251	0,0004	-2,4148
5	0,7925	0,0009	-2,519
6	0,8972	0,0002	-23647
7	0,004	-8E-06	-2,4097
8	0,718	0,0006	-4,6127
9	0,3833	0,0003	-3,4576

**Πίνακας 3.5.1:** Οι τιμές των σταθερών A και B και του συντελεστή συσχέτισης R<sup>2</sup> της εξίσωσης Temkin για τις διάφορες τιμές pH και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M

Όπως φαίνεται από τις τιμές R<sup>2</sup> του πίνακα 3.5.1. η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης Cd από το σύστημα z-g στην ισόθερμο Temkin επιδεικνύουν καλή προσαρμογή στα pH 6, 4, 5, και 8 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M.

pH	R <sup>2</sup>	A	B
4	0,5164	0,0008	-2,8893
5	0,9289	0,0006	-2,0837
6	0,8409	0,0006	-1,8486
7	0,8732	0,0007	-1,8623
8	0,8739	0,0007	-2,1819
9	0,7812	0,001	-2,9175

**Πίνακας 3.5.2:** Οι τιμές των σταθερών A και B και του συντελεστή συσχέτισης R<sup>2</sup> της εξίσωσης Temkin για τις διάφορες τιμές pH και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

Όπως φαίνεται από τις τιμές R<sup>2</sup> του πίνακα 3.5.1. η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης Cd από το σύστημα z-g στην ισόθερμο Temkin επιδεικνύουν πολύ καλή προσαρμογή στα pH 5, 7, 8 και 6 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M και καλή προσαρμογή στο pH 9 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M

## 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για όλες τις συγκεντρώσεις Cd που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία η προσρόφηση Cd από το εδαφοβελτιωτικό ήταν γραμμική. Πιο συγκεκριμένα η προσρόφηση Cd από το σύστημα z-g αυξάνετε γραμμικά καθώς αυξάνετε η αρχική συγκέντρωση Cd (0-16 mg Cd/l) στα pH 4, 5, 6, 7, 8, 9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1 M και KCl 0,01M.

Η προσρόφηση του Cd σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση στην ισορροπία σχετίζεται γραμμικά στα pH 6, 8, 4 και 5 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M, ενώ παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M η προσρόφηση Cd σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση στην ισορροπία σχετίζεται γραμμικά στο pH 7. Υψηλότερος ρυθμός προσρόφησης Cd από το σύστημα z-g σε συνάρτηση με την συγκέντρωση ισορροπίας και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M παρουσιάζεται στο pH 8 ενώ παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01 M υψηλότερο ρυθμό προσρόφησης Cd παρατηρείται στο pH 4.

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Langmuir ήταν ικανοποιητική στα pH 5 και 6 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1M και ικανοποιητική μόνο στο pH 9 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01M.

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Freundlich ήταν ικανοποιητική στα pH 5 και 4 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1 M. και ικανοποιητική στα pH 7 και 5 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01 M.

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Temkin ήταν ικανοποιητική στα pH 6, 4 και 5 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,1 M. και ικανοποιητική στα pH 5, 6, 7 και 8 παρουσία ηλεκτρολύτη KCl 0,01 M.

Γενικότερα η μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις Langmuir, Freundlich και Temkin απέδειξε ότι τα πειραματικά μας δεδομένα είχαν την καλύτερη προσαρμογή στην εξίσωση Temkin.

Γενικότερα η μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις Langmuir, Freundlich και Temkin απέδειξε ότι τα πειραματικά μας δεδομένα είχαν την καλύτερη προσαρμογή στην εξίσωση Temkin.

Η σημασία της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Temkin μας δίνει τη δυνατότητα να καθορίζουμε την ποσότητα του εδαφοβελτιωτικού (z-g) που πρέπει να χρησιμοποιηθεί σε κάθε επίπεδο μόλυνσης Cd.

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Geering, H. R. and J. F. Hodgson. 1969. Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution: III. Characterization of Soil Solution Ligands and Their Complexes with  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ . *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**: 54-59.
- Γκόλια Ε. 2003. Ρύπανση εδαφών της Θεσσαλίας από βαρέα μέταλλα( Zn, Cu, Mn, Fe, Cd και Pb)) και πρόσληψη αυτών από ποικιλίες καπνού. Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των βαρέων μετάλλων σε επιλεγμένες περιοχές της μελέτης. Διδακτορική διατριβή. Π. Θ. Βόλος
- Hinz, C. and H. M. Selim. 1994. Transport of Zinc and Cadmium in Soils: Experimental Evidence and Modeling Approaches. . *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58**: 1316-1327.
- Ibekwe, A. M., J. S. Angle, R. L. Chaney and P. Van Berkum, 1998. Zinc and Cadmium Effects on Rhizobia and White Clover using Chelator-Buffered Nutrient Solution. *Soil Sci.Soc. Am. J.* **62**: 204-211.
- Ιωάννου Α. 2001. Σημειώσεις χημικής τεχνολογίας. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας.
- Κοσιάρης Γ. 1991. Τα ορυκτά των φυσικών ζεολιθών και προστασία του περιβάλλοντος. Ξάνθη Ι.Γ.Μ.Ε 5p
- Μητσιος Ι.Κ. 2000. Εδαφολογική μελέτη και εδαφολογικός χάρτης του αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην περιοχή Βελεστίνου. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα. Σελ. 91.
- Μητσιος Ι.Κ. 2004. Θρεπτικά στοιχεία και γονιμότητα εδάφους, μέθοδοι και εφαρμογές. Εκδόσεις Zymel.
- Mustafa, G., B., Singh and R. S. Kookana, 2004. Cadmium desorption from goethite in the presence of desferrioxamine B and oxalic. *SuperSoil 2004*
- Norvell, W. A. 1991., in *Micronutrients in Agriculture*. eds. Mordvedt, J. J., P. Giordano, and W. L. Lindsay, Sil Sci. Soc. of America. Madison. Chap. 6.
- Olsen, S. R. 1972. Micronutrient Interactions in Micronutrients in Agriculture. Mortvedt, J. J., Giordano, P. M. and Lindsay, W. L. eds. *Soil Sci. Science Soc. America*. Madison. Wis. pp 243.
- Pardo, M. T. 1997. Influence Of Electrolyte On Cadmium Interaction With Selected Andisols And Alfisols. *Soil Science*. 162(10):733-740

- Saurbeck, D. R. and P. Styperek. 1985., in *Chemical Methods for Assessing Bio-Available Metals in Sludges and Soils*. Eds. Leschber, R. , R. D Davis,. and P. L' Hermite. Elsevier. London. Pp. 49.
- Tiller K, Gerth J And Brummer, G. 1984. The Relative Affinities Of Cd, Ni And Zn For Different Soil Clay Fractions And Goethite. *Geoderma*, 34 17--35
- Webber,M.D., A. Kloke and J. Chr.Tjell. 1984., in *Processing and Use of Sewage Sludge*, eds. L'Hermite, P. and Ott, H. Reidel, Dordrecht. Pp. 371



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### Πειραματικά δεδομένα

α/α	Βάρος εδαφοβελτιωτικού [Kg]	Co (mg Cd/l)	C (mg Cd/l)	X (mg Cd/Kg z-g)	C/X (Kg/Lt)	log C	log X	ln C	
1	0,2024	0,1	1	0,084	253,4387352	2534,3874	2,403873	2,403873	2,47694
2	0,2195	0,1	1	0,096	230,6332574	2306,3326	2,362922	2,362922	2,34341
3	0,2014	0,1	2	0,143	516,3455809	5163,4558	2,71294	2,71294	1,94491
4	0,2047	0,1	2	0,114	515,9550562	5159,5506	2,712612	2,712612	2,17156
5	0,2011	0,1	4	0,134	1076,558926	10765,589	3,032038	3,032038	2,00992
6	0,2085	0,1	4	0,177	1026,800959	10268,01	3,011486	3,011486	1,73161
7	0,2103	0,1	8	0,144	2091,944841	20919,448	3,32055	3,32055	1,93794
8	0,2097	0,1	8	0,14	2098,998569	20989,986	3,322012	3,322012	1,96611
9	0,2015	0,1	16	0,394	4337,151365	43371,514	3,637205	3,637205	-0,9314
10	0,2103	0,1	16	0,668	4082,700903	40827,009	3,610948	3,610948	0,40347
11	0,2001	0,1	1	0,105	250,4747626	2504,7476	2,398764	2,398764	2,25379
12	0,2056	0,1	1	0,098	245,6809339	2456,8093	2,390371	2,390371	2,32279
13	0,2092	0,1	2	0,102	508,0688337	5080,6883	2,705923	2,705923	2,28278
14	0,2045	0,1	2	0,115	516,1858191	5161,8582	2,712806	2,712806	2,16282
15	0,2104	0,1	4	0,116	1033,764259	10337,643	3,014422	3,014422	2,15417
16	0,2008	0,1	4	0,13	1079,282869	10792,829	3,033135	3,033135	2,04022
17	0,208	0,1	8	1,178	1836,692308	18366,923	3,264036	3,264036	0,16381
18	0,2112	0,1	8	1,335	1767,234848	17672,348	3,247294	3,247294	0,28893
19	0,2114	0,1	16	2,609	3547,284768	35472,848	3,549896	3,549896	0,8
20	0,2094	0,1	16	1,444	3892,722063	38927,221	3,590253	3,590253	0,28893
21	0,2093	0,1	1	0,094	242,4080268	2424,0803	2,384547	2,384547	1
22	0,201	0,1	1	0,104	249,6318408	2496,3184	2,3973	2,3973	0,95896
23	0,2023	0,1	2	0,096	527,0588235	5270,5882	2,721859	2,721859	0,7

2,34341

24	0,2026	0,1	2	0,1	525,1727542	5251,7275	2,720302	2,720302	2,30259
25	0,206	0,1	4	0,106	1058,563107	10585,631	3,024717	3,024717	2,24432
26	0,2066	0,1	4	0,124	1050,609874	10506,099	3,021441	3,021441	2,08747
27	0,204	0,1	8	0,187	2144,745098	21447,451	3,331376	3,331376	1,67665
28	0,2005	0,1	8	0,174	2185,815461	21858,155	3,339613	3,339613	-1,7487
29	0,2022	0,1	16	0,243	4363,956479	43639,565	3,63988	3,63988	1,41469
30	0,2048	0,1	16	0,208	4318,125	43181,25	3,635295	3,635295	1,57022
31	0,2019	0,1	1	0,087	253,2342744	2532,3427	2,403522	2,403522	2,44185
32	0,2058	0,1	1	0,084	249,2517007	2492,517	2,396638	2,396638	2,47694
33	0,2066	0,1	2	0,099	515,2758955	5152,759	2,71204	2,71204	2,31264
34	0,2012	0,1	2	0,105	527,4353877	5274,3539	2,722169	2,722169	2,25379
35	0,2055	0,1	4	0,115	1058,686131	10586,861	3,024767	3,024767	2,16282
36	0,2082	0,1	4	0,055	1061,095101	10610,951	3,025754	3,025754	2,90042
37	0,2067	0,1	8	0,092	2142,467344	21424,673	3,330914	3,330914	2,38597
38	0,2005	0,1	8	0,09	2209,276808	22092,768	3,34425	3,34425	2,40795
39	0,2048	0,1	16	0,081	4352,851563	43528,516	3,638774	3,638774	2,51331
40	0,2071	0,1	16	0,093	4301,265089	43012,651	3,633596	3,633596	2,37516
41	0,208	0,1	1	0,004	268,1538462	2681,5385	2,428384	2,428384	5,52146
42	0,2078	0,1	1	-0,001	269,759384	2697,5938	2,430977	2,430977	#API0!
43	0,2018	0,1	2	-0,012	558,3349851	5583,3499	2,746895	2,746895	#API0!
44	0,2022	0,1	2	0,018	548,9218595	5489,2186	2,739511	2,739511	4,01738
45	0,2066	0,1	4	0,037	1074,191675	10741,917	3,031082	3,031082	3,29684
46	0,204	0,1	4	-0,003	1098,862745	10988,627	3,040943	3,040943	#API0!
47	0,2046	0,1	8	0,034	2180,332356	21803,324	3,338523	3,338523	3,38139
48	0,2052	0,1	8	0,061	2166,588694	21665,887	3,335776	3,335776	2,79688
49	0,2077	0,1	16	0,078	4292,883967	42928,84	3,632749	3,632749	2,55105
50	0,2094	0,1	16	0,128	4244,660936	42446,609	3,627843	3,627843	2,05573

51	0,2016	0,1	1	-0,011	280,8333333	2808,3333	2,448449	2,448449	#APIO!
52	0,2053	0,1	1	0,026	265,6794934	2656,7949	2,424358	2,424358	3,64966
53	0,2036	0,1	2	0,016	545,697446	5456,9745	2,736952	2,736952	4,13517
54	0,2014	0,1	2	0,033	546,9314796	5469,3148	2,737933	2,737933	3,41125
55	0,2031	0,1	4	0	1102,904973	11029,05	3,042538	3,042538	#APIO!
56	0,2036	0,1	4	0,092	1074,891945	10748,919	3,031365	3,031365	2,38597
57	0,2114	0,1	8	0,134	2083,708609	20837,086	3,318837	3,318837	2,00992
58	0,201	0,1	8	!	#TIMH!	#TIMH!	#TIMH!	#TIMH!	#TIMH!
59	0,201	0,1	16	0,089	4432,915423	44329,154	3,646689	3,646689	2,41912
60	0,2034	0,1	16	0,074	4384,73943	43847,394	3,641944	3,641944	2,60369
61	0,2054	0,01	1	0,008	270,4576436	27045,764	2,432099	2,432099	4,82831
62	0,2019	0,01	1	0,017	272,6498266	27264,983	2,435605	2,435605	4,07454
63	0,2052	0,01	2	0,102	517,9727096	51797,271	2,714307	2,714307	2,28278
64	0,2003	0,01	2	0,112	527,8482277	52784,823	2,722509	2,722509	2,18926
65	0,2076	0,01	4	0,407	969,2100193	96921,002	2,986418	2,986418	0,89894
66	0,2032	0,01	4	0,476	971,1811024	97118,11	2,9873	2,9873	0,74234
67	0,2007	0,01	8	0,822	2002,830095	200283,01	3,301644	3,301644	0,19601
68	0,206	0,01	8	0,784	1961,631068	196163,11	3,292617	3,292617	0,24335
69	0,2035	0,01	16	0,802	4182,250614	418225,06	3,62141	3,62141	0,22065
70	0,2068	0,01	16	0,987	4065,415861	406541,59	3,609105	3,609105	0,01309
71	0,2034	0,01	1	0,125	240,9046214	24090,462	2,381845	2,381845	2,07944
72	0,2077	0,01	1	0,109	240,2311026	24023,11	2,380629	2,380629	2,21641
73	0,2024	0,01	2	0,17	506,3241107	50632,411	2,704429	2,704429	1,77196
74	0,2025	0,01	2	0,148	512,1580247	51215,802	2,709404	2,709404	1,91054
75	0,2012	0,01	4	0,356	1014,234592	101423,46	3,006138	3,006138	1,03282
76	0,204	0,01	4	0,251	1029,137255	102913,73	3,012473	3,012473	-1,3823
77	0,201	0,01	8	0,739	2022,965174	202296,52	3,305988	3,305988	0,30246
78	0,2086	0,01	8	0,024	2141,208054	214120,81	3,330659	3,330659	-3,7297

79	0,2056	0,01	16	1,484	3953,774319	395377,43	3,597012	3,597012	0,39474 1 0,26543
80	0,2051	0,01	16	1,304	4012,559727	401255,97	3,603422	3,603422	6
81	0,2041	0,01	1	0,154	232,1215091	23212,151	2,365715	2,365715	-1,8708
82	0,2032	0,01	1	0,173	227,9133858	22791,339	2,35777	2,35777	1,75446
83	0,2068	0,01	2	0,163	497,4468085	49744,681	2,696747	2,696747	1,81401
84	0,2033	0,01	2	0,165	505,4599115	50545,991	2,703687	2,703687	1,80181
85	0,2031	0,01	4	0,044	1090,773018	109077,3	3,037734	3,037734	3,12357
86	0,202	0,01	4	0,286	1029,623762	102962,38	3,012679	3,012679	1,25176
87	0,2005	0,01	8	0,959	1966,563591	196656,36	3,293708	3,293708	0,04186
88	0,2054	0,01	8	0,989	1911,470302	191147,03	3,281368	3,281368	0,01106 0,59498
89	0,201	0,01	16	1,813	3952,597015	395259,7	3,596883	3,596883	3 0,10795
90	0,2019	0,01	16	1,114	4128,855869	412885,59	3,61583	3,61583	7
91	0,2066	0,01	1	0,145	231,7521781	23175,218	2,365024	2,365024	1,93102
92	0,2004	0,01	1	0,146	238,6427146	23864,271	2,377748	2,377748	1,92415
93	0,2049	0,01	2	0,217	487,3011225	48730,112	2,687797	2,687797	1,52786
94	0,2043	0,01	2	0,18	498,8742046	49887,42	2,697991	2,697991	-1,7148
95	0,2015	0,01	4	0,31	1025,508685	102550,87	3,010939	3,010939	1,17118
96	0,202	0,01	4	0,339	1014,930693	101493,07	3,006436	3,006436	1,08176
97	0,2077	0,01	8	0,926	1907,28936	190728,94	3,280417	3,280417	0,07688
98	0,2063	0,01	8	0,781	1959,592826	195959,28	3,292166	3,292166	0,24718 0,31042
99	0,2068	0,01	16	1,364	3963,326886	396332,69	3,59806	3,59806	2
100	0,2018	0,01	16	0,038	4429,494549	442949,45	3,646354	3,646354	3,27017
101	0,2	0,01	1	0,101	251,72	25172	2,400918	2,400918	2,29263
102	0,205	0,01	1	0,118	240,9365854	24093,659	2,381903	2,381903	2,13707
103	0,2002	0,01	2	0,195	504,8951049	50489,51	2,703201	2,703201	1,63476
104	0,2003	0,01	2	0,179	509,1163255	50911,633	2,706817	2,706817	1,72037
105	0,201	0,01	4	0,195	1060,099502	106009,95	3,025347	3,025347	1,63476

106	0,203	0,01	4	0,182	1053,241379	105324,14	3,022528	3,022528	1,70375
107	0,201	0,01	8	0,006	2227,18408	222718,41	3,347756	3,347756	-5,116 0,15357
108	0,2036	0,01	8	1,166	1879,685658	187968,57	3,274085	3,274085	9
109	0,2021	0,01	16	1,474	4025,017318	402501,73	3,604768	3,604768	0,38798 0,64343
110	0,2016	0,01	16	1,903	3915,833333	391583,33	3,592824	3,592824	2
111	0,2002	0,01	1	0,028	271,8881119	27188,811	2,43439	2,43439	3,57555
112	0,2076	0,01	1	0,123	236,5703276	23657,033	2,37396	2,37396	2,09557
113	0,204	0,01	2	0,132	512,7843137	51278,431	2,709935	2,709935	2,02495
114	0,2009	0,01	2	0,143	517,630662	51763,066	2,71402	2,71402	1,94491
115	0,2017	0,01	4	0,059	1094,179474	109417,95	3,039089	3,039089	2,83022
116	0,2002	0,01	4	0,074	1098,181818	109818,18	3,040674	3,040674	2,60369
117	0,2024	0,01	8	0,758	2003,715415	200371,54	3,301836	3,301836	0,27707
118	0,2023	0,01	8	0,77	2001,384083	200138,41	3,30133	3,30133	0,26136 0,38526
119	0,2058	0,01	16	1,47	3953,741497	395374,15	3,597008	3,597008	2 0,78800
120	0,2027	0,01	16	2,199	3812,807104	381280,71	3,581245	3,581245	3
121	0,2094	0,1	0	0,06	-16,04584527	160,45845	#API@!	#API@!	2,81341
122	0,209	0,1	0	0,06	-16,07655502	160,76555	#API@!	#API@!	2,81341
123	0,2084	0,1	0	0,061	-16,3915547	163,91555	#API@!	#API@!	2,79688
124	0,203	0,1	0	0,02	-5,517241379	55,172414	#API@!	#API@!	3,91202
125	0,2017	0,1	0	0,034	-9,439762023	-94,39762	#API@!	#API@!	3,38139
126	0,2024	0,1	0	0	0	0	#API@!	#API@!	#API@!
127	0,2002	0,1	0	0,058	-16,22377622	162,23776	#API@!	#API@!	2,84731
128	0,2021	0,1	0	0,065	-18,0108857	180,10886	#API@!	#API@!	2,73337
129	0,2018	0,1	0	0,062	-17,20515362	172,05154	#API@!	#API@!	2,78062
130	0,2009	0,1	0	0,053	-14,77351916	147,73519	#API@!	#API@!	2,93746
131	0,2032	0,1	0	0	0	0	#API@!	#API@!	#API@!
132	0,2027	0,1	0	0,033	-9,116921559	91,169216	#API@!	#API@!	3,41125
133	0,2011	0,01	0	! #TIMH	#TIMH!	#TIMH!	#TIMH!	#TIMH!	#TIMH!

134	0,2064	0,01	0	0,063	-17,09302326	1709,3023	#API@!	#API@!	2,76462
135	0,2031	0,01	0	0,055	-15,16494338	1516,4943	#API@!	#API@!	2,90042
136	0,2031	0,01	0	0,058	-15,99212211	1599,2122	#API@!	#API@!	2,84731
137	0,2041	0,01	0	-0,042	11,52376286	1152,3763	1,061594	1,061594	#API@!
138	0,2025	0,01	0	0,06	-16,59259259	1659,2593	#API@!	#API@!	2,81341
139	0,2053	0,01	0	0	0	0	#API@!	#API@!	#API@!
140	0,2061	0,01	0	0,047	-12,77049976	-1277,05	#API@!	#API@!	3,05761
141	0,2053	0,01	0	0,055	-15,00243546	1500,2435	#API@!	#API@!	2,90042
142	0,2031	0,01	0	0,054	-14,88921713	1488,9217	#API@!	#API@!	2,91877
143	0,2041	0,01	0	0,067	-18,38314552	1838,3146	#API@!	#API@!	2,70306
144	0,2043	0,01	0	0,056	-15,34997553	1534,9976	#API@!	#API@!	-2,8824



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000104274