



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ**

**“Μελέτη της προσρόφησης του χαλκού από την αγριαγκινάρα  
(Cynara cardunculus) σε διάφορες θερμοκρασίες”**

---



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΜΑΝΑΚΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ  
ΔΗΜΗΡΚΟΥ ΑΝΘΟΥΛΑ**

**ΒΟΛΟΣ  
ΙΟΥΝΙΟΣ 2017**



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

Αριθ. Εισ.: 17223/1  
Ημερ. Εισ.: 13/02/2018  
Δωρεά: Συγγραφέα  
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ-ΦΠΑΠ  
2017  
MAN

“Μελέτη της προσρόφησης του χαλκού από την αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*)  
σε διάφορες θερμοκρασίες”

---

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ**

“Μελέτη της προσρόφησης του χαλκού από την αγριαγκινάρα  
(*Cynara cardunculus*) σε διάφορες θερμοκρασίες”

---

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΜΑΝΑΚΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΔΗΜΗΡΚΟΥ ΑΝΘΟΥΛΑ**

**ΜΕΛΟΣ: ΔΑΝΑΛΑΤΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ**

**ΜΕΛΟΣ: ΑΝΤΩΝΙΑΔΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ**

**ΒΟΛΟΣ**

**ΙΟΥΝΙΟΣ 2017**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

- Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς Τον Άγιο Τριαδικό Θεό διότι η Πρόνοια Του με αξίωσε να ενταχθώ στην Ανώτατη Πανεπιστημιακή Εκπαίδευση και να ολοκληρώσω τις σπουδές μου συγγράφοντας την παρούσα πτυχιακή διατριβή.
- Με το πέρας της πτυχιακής μου διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα Δημήρκου Ανθούλα, Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και Διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου μια εργασία με ερευνητικό περιεχόμενο, αλλά και για την πολύπλευρη στήριξη και αρωγή που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της πτυχιακής μου. Θα ήθελα να την ευχαριστήσω θερμά τόσο για τις επιστημονικές της συμβουλές όσο και για την ψυχολογική υποστήριξη που μου προσέφερε όχι μόνο κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας αλλά και μετέπειτα.
- Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Ν. Δαναλάτο, Πρόεδρο και Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και Διευθυντή του Εργαστηρίου Γεωργίας-Οικολογίας Φυτών Μεγάλης Καλλιέργειας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή και για τον χρόνο που αφιέρωσε στην διόρθωση της παρούσας πτυχιακής διατριβής.
- Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. κ. Β. Αντωνιάδη Επίκουρο Καθηγητή, του Τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή και για τον χρόνο που αφιέρωσε στην διόρθωση της παρούσας πτυχιακής διατριβής.
- Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου, τους γονείς μου, τον αδερφό μου αλλά και τους παππούδες μου, για τους κόπους και τις θυσίες που έκαναν όλα αυτά τα χρόνια προκειμένου να φτάσει στο τέλος του όλο αυτό το ταξίδι. Η αρωγή τους ήταν εξαιρετικά σημαντική και η παρουσία τους στη ζωή μου έπαιξε καταλυτικό παράγοντα για να συνεχίσω να αγωνίζομαι όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα	
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
1.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ .....	7
<b>1.1ΑΓΡΙΑΓΚΙΝΑΡΑ ΓΕΝΙΚΑ .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1.1ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ .....</b>	<b>7</b>
1.1.2 ΚΛΙΜΑ.....	8
1.1.3 ΕΔΑΦΟΣ.....	8
1.1.4 ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ.....	9
1.1.5 ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ.....	9
1.1.6 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	10
1.1.7 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΕΛΕΤ.....	10
1.1.8 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΚΡΟΕΣ .....	11
1.1.9 ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ .....	12
1.1.10 ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΙΣΜΑΤΑ .....	13
1.1.11 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΓΡΙΑΓΚΙΝΑΡΑΣ.....	13
1.1.12 ΠΩΣ ΤΡΩΓΕΤΑΙ .....	15
1.2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ .....	18
1.3 ΧΑΛΚΟΣ .....	24
1.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	24
1.3.2 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΧΑΛΚΟΣ .....	24
1.3.3 ΙΣΤΟΡΙΑ.....	24
1.3.4 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ.....	25
1.3.4α ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ-ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ ΧΑΛΚΟΥ.....	25
1.3.4.βΛΙΠΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ.....	27
1.3.4.γ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ.....	29
1.3.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΧΑΛΚΟΥ .....	29
1.3.6 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	30
1.3.7 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	30
1.3.8 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	30
1.3.9 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	31
1.3.10 Ο ΧΑΛΚΟΣ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΔΑΦΟΣ-ΦΥΤΟ.....	31
1.3.10.1 Ο ΧΑΛΚΟΣ ΣΤΗ ΘΡΕΨΗ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ.....	31
1.3.10.2 ΠΡΟΣΛΗΨΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΑ ΦΥΤΑ .....	33
1.3.11 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ .....	42
1.3.12 ΧΡΗΣΕΙΣ.....	42
1.3.13 ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ.....	42

“Μελέτη της προσρόφησης του χαλκού από την αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*)  
σε διάφορες θερμοκρασίες”

---

1.4	ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	43
1.5	ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	44
1.5.1	ΕΞΙΣΩΣΗ LANGMUIR.....	45
1.5.2	ΕΞΙΣΩΣΗ FREUNDLICH.....	48
1.5.3	ΕΞΙΣΩΣΗ TEMKIN.....	49
1.6	ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ.....	49
2.	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	51
2.1	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....	51
2.1.1	ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΑΓΡΙΑΓΚΙΝΑΡΑΣ.....	51
2.1.2	ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΑΓΡΙΑΓΚΙΝΑΡΑ.....	51
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	54
3.1	ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ.....	63
3.1.1	ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΓΡΙΑΓΚΙΝΑΡΑ.....	63
4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	66
5.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	67

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της προσρόφησης του χαλκού (Cu) από την αγριαγκινάρα σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις του μετάλλου και σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού είναι 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 40, 60, 80 και 100 ppm και οι θερμοκρασίες 20, 40 και 60°C. Επιπλέον, το πείραμα έγινε σε τρεις επαναλήψεις για κάθε θερμοκρασία.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν αναφέρονται στην προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin από όπου προκύπτει η κάτωθι σειρά στους 20°C και 60°C: Langmuir>Temkin>Freundlich ενώ στους 40°C:Langmuir>Freundlich>Temkin. Επίσης, από τη Langmuir προκύπτει ότι στους 20°C η μέγιστη προσρόφηση χαλκού από την αγριαγκινάρα είναι 33333,3 mg/kg, ενώ στους 40 και 60°C είναι 20000 mg/kg.

Από τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής προκύπτει ότι η αρνητική τιμή του  $\Delta G$  υποδηλώνει πως η αντίδραση είναι αυθόρμητη και η μείωση της τιμής του  $\Delta G$  με την αύξηση της θερμοκρασίας σημαίνει μείωση της κίνησης, επομένως μείωση της προσρόφησης του χαλκού από την αγριαγκινάρα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αρνητική τιμή της ενθαλπίας δηλώνει ότι η αντίδραση είναι εξώθερμη, ενώ η θετική τιμή της μεταβολής της εντροπίας δηλώνει αντίδραση χαμηλής τάξης, δηλαδή αυξημένη τυχαία κίνηση των ιόντων χαλκού.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με τον όρο βαρέα μέταλλα εννοούμε εκείνα τα μέταλλα τα οποία έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από  $5 \text{ g/cm}^3$  ή το ατομικό τους βάρος είναι μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου (Fe), δηλαδή είναι σχετικά πυκνά. Ως παραδείγματα βαρέων μετάλλων μπορούν να αναφερθούν το κάδμιο, ο κασσίτερος, το κοβάλτιο, ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο χρυσός, ο ψευδάργυρος κλπ. Η προέλευση των βαρέων μετάλλων είναι καθαρά φυσική και γεωλογική ή αλλιώς μπορούν να προέρχονται από τις διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, ακόμα και από την ατμοσφαιρική ρύπανση. Ωστόσο, ο όρος βαρέα μέταλλα αναφέρεται και στα μεταλλοειδή όπως το αρσενικό και το αντιμόνιο. Επίσης, τα βαρέα μέταλλα δεν μπορούν να διασπαστούν σε πιο απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν, αλλά παραμένουν αναλλοίωτα για πάρα πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα (http-2).

Πολλά από αυτά τα μέταλλα σε κάποιες συγκεκριμένες ποσότητες είναι απαραίτητα για τη δράση των βιταμινών και για τις ζωτικές λειτουργίες του ανθρώπινου οργανισμού ως ιχνοστοιχεία. Παρόλα αυτά όμως, σε μεγάλες ποσότητες συνεπάγονται δυσμενείς επιδράσεις και μπορούν να γίνουν ιδιαίτερα τοξικά. Μερικά από τα συμπτώματα από τις επιδράσεις των βαρέων μετάλλων είναι υψηλή πίεση, κατάθλιψη, απώλεια μνήμης, αυξημένη χοληστερόλη, τριγλυκερίδια κλπ (http-9).

Χρήσεις των βαρέων μετάλλων εντοπίζονται στην πυρηνική επιστήμη, τη μηχανολογία, τη σαπωνοποιία, την ηλεκτρονική μικροσκοπία, επιστήμες οι οποίες εκμεταλλεύονται την πυκνότητα και τη χημεία τους (http-2).

Η προσρόφηση του χαλκού και γενικότερα των βαρέων μετάλλων από κάποιο υλικό εξαρτάται από το pH, τη συγκέντρωση του κατιόντος, την ιοντική ισχύ του διαλύματος, αλλά και από τη φάση του προσροφηθέντος ιόντος.

Ο χαλκός, όπως προαναφέρθηκε, είναι ένα από τα βαρέα μέταλλα που είναι απαραίτητα για τον ανθρώπινο οργανισμό γιατί λαμβάνει μέρος στην ανάπτυξη του αγγειακού και του σκελετικού συστήματος, βοηθάει στην απορρόφηση του σιδήρου από τον οργανισμό, αλλά και στη λειτουργία του νευρικού συστήματος. Ωστόσο, σε περίπτωση υπέρβασης της ημερήσιας πρόσληψης υπάρχει αυξημένη πιθανότητα εμφάνισης νεφρικών και ηπατικών διαταραχών (http-9).



## 1.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

### 1.1ΑΓΡΙΑΓΚΙΝΑΡΑ ΓΕΝΙΚΑ

Η αγριαγκινάρα έχει χαρακτηριστεί από πολλούς ως το <<πετρέλαιο της Ελλάδας>> και πράγματι μπορεί να αποτελέσει τη μελλοντική ελληνική απάντηση στην παγκόσμια αγορά των βιοκαυσίμων. Είναι ένα ενεργειακό φυτό το οποίο μπορεί να καλλιεργηθεί ακόμα και στα πιο άγονα εδάφη και μπορεί να διακριθεί ως στερεό καύσιμο(βιομάζα) σε μορφή πελέτας γιατί έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή θερμικής ενέργειας για βιομηχανική και οικιακή χρήση και να αντικαταστήσει επάξια το πετρέλαιο θέρμανσης. Η καλλιέργεια της αγριαγκινάρας μπορεί να δώσει σημαντικές ευκαιρίες στους Έλληνες παραγωγούς με ένα πολύ ελκυστικό κέρδος, διότι οι ανάγκες άρδευσής της είναι πολύ ελάχιστες έως μηδαμινές. Ο λόγος, όμως, που το συγκεκριμένο φυτό δεν έχει ανάγκες άρδευσης, λίπανσης και φυτοφαρμάκων είναι επειδή πρόκειται στην ουσία για ένα ζιζάνιο το οποίο μπορεί να καλλιεργηθεί και να δώσει εκμηδενισμένο κόστος παραγωγής, κάτι το οποίο, σε πιθανή αντικατάσταση 1 εκατομμυρίου στρεμμάτων στην περιοχή της Θεσσαλίας σημαίνει εξοικονόμηση 400 εκατομμύρια κυβικά μέτρα νερού ([http-7](#)).

#### 1.1.1ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ

Είναι φυτό το οποίο ανήκει στην οικογένεια Asteraceae και το επιστημονικό του όνομα είναι *Cynara cardunculus*. Ονομάζεται επίσης και γαϊδουράγκαθο και προέρχεται από τη δυτική και κεντρική Μεσόγειο περιοχή όπου εξημερώθηκε στην αρχαιότητα ([http-5](#)). Πρόκειται για ένα πολυετές φυτό που έχει ετήσια ανάπτυξη και κάθετο ριζικό σύστημα. Στη βάση του φυτού υπάρχουν κάποια πολύ μεγάλα ανοιχτοπράσινα φύλλα τα οποία καταλήγουν σε ισχυρά και μεγάλα κίτρινα αγκάθια. Οι αγριαγκινάρες φύονται κατ'εναλλαγή και είναι άμισχες. Τα άνθη βρίσκονται σε μικρές σφαιρικές ανθοδόχες με διάταξη των ανθέων σε κεφαλή και καρπό αχάινιο. Η ανθοδόχη μερικές φορές μπορεί να ξεπεράσει τα 8 εκατοστά σε διάμετρο και τα βράκτια φύλλα που την περιβάλλουν έχουν σχήμα ωοειδές, ενώ στην κορυφή τα φύλλα γίνονται στενά και καταλήγουν σε αγκάθια. Τα φύλλα και κατ'επέκταση ολόκληρη η ανθική κεφαλή έχουν χρώμα κυανοπράσινο ως μοβ και υπάρχει

περίπτωση το φυτό να αναπτύξει περισσότερες από μία κεφαλές. Το αχάινιο της αγριαγκινάρας έχει σχήμα οβάλ και οι καρποί έχουν 20% πρωτεΐνες και 25% έλαια. Η σύνθεση του ελαίου είναι 10% παλμιτικό οξύ, 3% στεατικό οξύ, 25% ολεϊκό οξύ, 60% λινολεϊκό οξύ κλπ. Αξιοσημείωτο είναι ότι και οι σπόροι βρέθηκαν να έχουν και αυτοί αντιοξειδωτικούς παράγοντες ([http-10](#)).

### 1.1.2 ΚΛΙΜΑ

Η αγριαγκινάρα ή αλλιώς το γαϊδουράγκαθο, όπως προαναφέρθηκε, είναι ένα ιθαγενές φυτό της Μεσογείου και είναι ιδιαίτερα ανεκτικό σε ξηροθερμικές συνθήκες, αλλά είναι ευπαθές στο ψύχος. Όταν καλλιεργηθεί, για να αποδώσει ικανοποιητικά, απαιτεί βροχοπτώσεις ύψους 450 χιλιοστών ([http-10](#)). Είναι προσαρμοσμένο σε ξηρά κλίματα και ιδιαίτερα στις περιοχές της Μεσογείου που επεκτείνονται από το Μαρόκο και την Πορτογαλία ανατολικά προς τη Λιβύη και την Ελλάδα, ενώ βόρεια προς τη Γαλλία και την Κροατία. Στη Γαλλία, όμως, βρίσκεται μόνο στις νότιες περιοχές. Επίσης, μπορεί να είναι ιθαγενές και στην Κύπρο, στις Κανάριες Νήσους και τη Μαδέρα και θεωρείται ζιζάνιο επίσης στην Αυστραλία και την Καλιφόρνια ([http-5](#)).

### 1.1.3 ΕΔΑΦΟΣ

Ως προς τις απαιτήσεις της στο έδαφος, η αγριαγκινάρα αναπτύσσεται καλύτερα σε ελαφρύ αμμοπηλώδες και έχει κάποια ανοχή στην αλατότητα, ενώ ακόμα και η ύπαρξη πετρών ίσως να μην επηρεάσει την ανάπτυξη του φυτού, αλλά μπορεί να δυσκολέψει τη μηχανοποίηση της καλλιέργειας. Η βλάστηση του φυτού ξεκινάει κάθε χρόνο με τις πρώτες φθινοπωρινές βροχές και γίνεται από υπόγειους οφθαλμούς των ριζών, ενώ στη συνέχεια παράγεται και η χαρακτηριστική ροζέτα με την οποία διαχειμάζει το φυτό. Κατά την περίοδο της άνοιξης, αναπτύσσεται το στέλεχος και στην αρχή του καλοκαιριού εμφανίζεται η ταξιανθία, όμως κατά τη διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου το στέλεχος ξηραίνεται και συγκομίζεται. Ωστόσο, εάν δεν συγκομιστεί, οι σπόροι διασπείρονται με φυσικό τρόπο τον Αύγουστο ([http-10](#)).

#### 1.1.4 ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ

Η αγριαγκινάρα μπορεί να καλλιεργηθεί και σε επικλινή εδάφη χωρίς ιδιαίτερα προβλήματα. Η σπορά της γίνεται τον Σεπτέμβριο ή τον Οκτώβριο σε νοτιότερες περιοχές ή τον Απρίλιο σε περιοχές με πρώιμους φθινοπωρινούς παγετούς. Η ποσότητα σπόρου που χρησιμοποιείται είναι 200-300 γραμμάρια ανά στρέμμα και η σπορά γίνεται με συνηθισμένη πνευματική μηχανή. Καλές αποστάσεις για τη σπορά της είναι 0,75-1 μέτρο μεταξύ των γραμμών και 0,35-0,50 μέτρα πάνω στις γραμμές, δηλαδή με μία πυκνότητα φυτών 1000-1500 φυτά ανά στρέμμα. Στην αρχή μετά τη σπορά γίνεται ζιζανιοκτονία, αλλά στη συνέχεια κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας δεν είναι απαραίτητη γιατί το φυτό αυτό ανταγωνίζεται τα ζιζάνια. Επειδή και η ίδια η αγριαγκινάρα είναι ισχυρό ζιζάνιο, δεν επιτρέπει την ανάπτυξη άλλων ζιζανίων, ενώ σε μακροχρόνια πειράματα δεν εμφανίστηκαν ασθένειες και εχθροί του φυτού και η καλλιέργειά της μπορεί να επιτευχθεί χωρίς τη χρήση φυτοφαρμάκων. Επίσης, η αγριαγκινάρα λόγω του πλούσιου ριζικού της συστήματος, το οποίο εκμεταλλεύεται άριστα τους εδαφικούς πόρους, χρειάζεται λιγότερο άζωτο. Ως πολυετής καλλιέργεια, η προετοιμασία και η σπορά του αγρού θα γίνει μία φορά στα επτά με δώδεκα χρόνια. Παρόλα αυτά, απαιτείται προσοχή, επειδή λάθη κατά την προετοιμασία και τη σπορά είναι μη αναστρέψιμα. Όσον αφορά τη λίπανση, καλό είναι να ενσωματώνεται βασική λίπανση φωσφορούχου λιπάσματος (25 κιλά ανά στρέμμα) και επιφανειακή λίπανση 8 μονάδες αζώτου που μεταφράζεται στα 17 κιλά ανά στρέμμα ([http-7](http://7)).

#### 1.1.5 ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ

Η αγριαγκινάρα αξιοποιεί με τον καλύτερο τρόπο τις χειμερινές βροχές και δίνει υψηλές αποδόσεις χωρίς άρδευση ή με ελάχιστες αρδεύσεις. Όπως αναφέρθηκε και πιο πριν, είναι ένα φυτό το οποίο είναι προσαρμοσμένο στις κλιματικές συνθήκες της Ελλάδας και το σημαντικότερο πλεονέκτημά του είναι ότι αναπτύσσεται από τον Οκτώβριο έως τον Ιούνιο με αποτέλεσμα να χρησιμοποιεί το νερό των βροχοπτώσεων για την ανάπτυξή του. Η αποξηραμένη ύλη της αγριαγκινάρας μπορεί να γίνει με ευκολία βιοκαύσιμο και να χρησιμοποιηθεί στην ηλεκτροπαραγωγή. Η

απόδοση σε ξηρή ουσία κυμαίνεται από 1200 έως 1600 κιλά σε μη αρδευόμενα χωράφια, αλλά με 2-3 αρδεύσεις από τα μέσα Απριλίου μέχρι τέλη Μαΐου, όπου την περίοδο αυτή η διαθεσιμότητα του νερού είναι αρκετά υψηλή σε πολλές περιοχές, οι αποδόσεις μπορούν να φτάσουν μέχρι και τα 2500 κιλά ξηρής ουσίας ανά στρέμμα ([http-3](#)). Επίσης, η αγριαγκινάρα παράγει γύρω στα 100 με 150 κιλά ανά στρέμμα με αποδόσεις σε βιοκαύσιμα περίπου στα 28 με 41 λίτρα ανά στρέμμα ([http-10](#)).

#### 1.1.6 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Το βιοντίζελ, όπως μαρτυρεί και η λέξη, είναι βιοκαύσιμο και η χρήση του συμβάλλει στη μείωση του άνθρακα. Παρουσιάζει ισχυρή απορρυπαντική δράση στους κινητήρες, ενώ η προσθήκη του στο πετρελαϊκό ντίζελ ακόμα και σε μικρό ποσοστό, έχει ως αποτέλεσμα την ανάκτηση των λιπαντικών ιδιοτήτων του πετρελαίου κίνησης. Τα αχαίνια της αγριαγκινάρας έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε έλαια. Τα λιπαρά οξέα που περιέχονται εκεί είναι περίπου της ίδιας αναλογίας με αυτά του ηλίανθου. Το βιοντίζελ εκχυλίζεται από το έλαιο της αγριαγκινάρας μέσω μίας διαδικασίας που είναι γνωστή με το όνομα μετεστεροποίηση και διενεργείται είτε με αιθανόλη είτε με μεθανόλη παρουσία καταλύτη. Αυτό το βιοντίζελ που παράγεται μέσω αιθανόλης αξιολογείται καλύτερα από το αντίστοιχο που παράγεται με μεθανόλη. Τα έλαια της αγριαγκινάρας μαζί με την μεθανόλη και την παρουσία καταλύτη, υφίστανται τη διαδικασία της μετεστεροποίησης μέσα σε αντιδραστήρα. Το προϊόν της μετεστεροποίησης διαχωρίζεται και προκύπτουν ως τελικά προϊόντα το βιοντίζελ και η γλυκερίνη. Σήμερα, η περιεκτικότητα του βιοντίζελ στο ντίζελ κίνησης ανέρχεται περίπου στο 20%. Ωστόσο όμως, επειδή το βιοντίζελ θεωρείται ένα ισχυρό διαλυτικό πλαστικών εξαρτημάτων η χρήση του θα πρέπει να γίνεται με προσοχή στους κινητήρες διότι μπορεί να χρειαστούν αντικατάσταση ορισμένων πλαστικών εξαρτημάτων, αλλά τα τελευταία χρόνια οι κινητήρες ντίζελ νέας τεχνολογίας σχεδιάζονται για χρήση βιοντίζελ 100% ([http-10](#)).

#### 1.1.7 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΕΛΕΤ

Η αγριαγκινάρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη παραγωγής pellets. Τα pellets ή πελέτες είναι μικρά κυλινδρικά τεμάχια από συμπιεσμένο ξύλο ή άλλες

μορφές βιομάζας καλλιεργούμενων φυτών όπως η αγριαγκινάρα ή υπολειμμάτων γεωργικών ή δασικών, διαφόρων μεγεθών, που μπορούν εύκολα να συσκευαστούν, να μεταφερθούν με βυτιοφόρα και να τοποθετηθούν στους αποθηκευτικούς χώρους από όπου μεταφέρονται αυτόματα για την καύση τους σε σύγχρονους καυστήρες με την επιθυμητή ροή. Οι πελέτες έχουν υγρασία γύρω στο 8% και θερμική αξία περίπου 19-21 MJ ανά κιλό, δηλαδή 2 κιλά ισοδυναμούν με περίπου 1 λίτρο πετρέλαιο. Η αντικατάσταση 2 εκατομμυρίων στρεμμάτων σιταριού (από τα περίπου 10000000 στρεμμάτων σιτηρών ή το 5% της ελληνικής γεωργικής γης) με αγριαγκινάρα, κάτι το οποίο είναι εφικτό, θα απέδιδε παραγωγή περίπου 1000000 τόνους ισοδύναμου πετρελαίου θέρμανσης. Η παραγωγή αυτή είναι τουλάχιστον εξαπλάσια της σημερινής υποχρέωσης της Ελλάδας σε βιοκαύσιμο, το οποίο σχεδόν εισάγεται εξ ολοκλήρου, με τεράστιο οικονομικό όφελος για τον Έλληνα καταναλωτή που σύμφωνα με κάποιες εκτιμήσεις μπορεί να ξεπεράσει το ένα τρίτο της αξίας του πετρελαίου ([http-7](http://7)).

#### 1.1.8 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΚΡΟΕΣ

Οι περιβαλλοντικές εκροές των υπό μελέτη συστημάτων καλλιεργειών αγριαγκινάρας για την παραγωγή βιοενέργειας είναι χαμηλότερες από αυτές των παραδοσιακών καλλιεργειών. Πιο συγκεκριμένα:

- Μείωση της νιτρορύπανσης διότι η αγριαγκινάρα χρειάζεται λιγότερο άζωτο, κάτι το οποίο φαίνεται σε προηγούμενα πειράματα όπου υψηλές αποδόσεις επιτεύχθηκαν με 0-5 μονάδες αζώτου ανά στρέμμα. Τα χαμηλότερα επίπεδα λίπανσης συντελούν στη μείωση της νιτρορύπανσης που γενικά απειλεί πολλές περιοχές με καλλιέργειες σιταριού, βαμβακιού, τεύτλων, καπνού κλπ.
- Μείωση φυτοφαρμάκων: Η μεγάλη ανταγωνιστικότητα της αγριαγκινάρας περιορίζει την ανάπτυξη των ζιζανίων. Είναι ανθεκτική και δεν διατρέχει μεγάλο κίνδυνο προσβολής από σοβαρές ασθένειες και έντομα. Ως εκ τούτου, η χρήση μυκητοκτόνων, εντομοκτόνων και ζιζανιοκτόνων είναι σχεδόν μηδενική.

- Διαχείριση νερού: Η αγριαγκινάρα εκμεταλλεύεται άριστα τις χειμερινές βροχές και δίνει υψηλές αποδόσεις χωρίς άρδευση.
- Διάβρωση και ερημοποίηση: Η αγριαγκινάρα μετά τις πρώτες βροχές του φθινοπώρου αναπτύσσεται με ταχύτατους ρυθμούς και καλύπτει πλήρως το έδαφος προστατεύοντας το από τη διάβρωση που απειλεί ιδιαίτερα τα επικλινή εδάφη της ξηροθερμικής ζώνης της χώρας μας.
- Αύξηση εδαφικής γονιμότητας: Είναι αξιοσημείωτο να αναφερθεί η συμβολή της καλλιέργειας στην αύξηση της γονιμότητας των εδαφών με τον εμπλουτισμό τους με οργανική ουσία και τη δημιουργία καλής δομής, έτσι ώστε να δίνει μεγάλες αποδόσεις στις επόμενες καλλιέργειες ([http-8](#)).

#### 1.1.9 ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ

Ιδιαίτερα συμφέρουσα θεωρείται η αντικατάσταση καλλιεργείων σιτηρών, βαμβακιού και άλλων ετήσιων εκτατικών καλλιεργείων με παραγωγή αγριαγκινάρας. Οι πρώτες εκτιμήσεις της τιμής βιομάζας για τον παραγωγό, με τη σύμφωνη γνώμη των βιομηχάνων, μπορεί να κυμανθεί γύρω στα 6 λεπτά ανά κιλό. Από εκεί προκύπτει ότι ο παραγωγός σιταριού που κερδίζει σήμερα περίπου 10 ευρώ ανά στρέμμα θα κερδίζει 60-90 ευρώ ανά στρέμμα και ο βαμβακοπαραγωγός που κερδίζει 120 ευρώ ανά στρέμμα θα κερδίζει 200 ευρώ ανά στρέμμα. Ωστόσο, η τελική τιμή θα διαμορφωθεί από την αγορά και από τις μελλοντικές τιμές του πετρελαίου. Με μελέτη αρκετών χρόνων έχει αποδειχθεί πως πρόκειται για μία πολύ συμφέρουσα καλλιέργεια αφού το κόστος είναι μόλις 2,5 ευρώ ανά στρέμμα για τον πρώτο χρόνο και μηδενικό για τα επόμενα χρόνια διότι ζει 8-12 χρόνια, τη στιγμή που το κόστος ανά στρέμμα για τα άλλα ενεργειακά φυτά είναι πολύ υψηλότερο. Οι παραγωγοί χρειάζεται μόνο να αγοράσουν το σπόρο της αγριαγκινάρας που κοστίζει 12 ευρώ το κιλό, με κάθε κιλό να φτάνει για 4-5 στρέμματα ([http-7](#)).

#### 1.1.10 ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΙΣΜΑΤΑ

Ένα από τα πολλά σημαντικά πλεονεκτήματα της χρήσης της αγριαγκινάρας είναι ότι η καλλιέργειά της απορροφά τα αέρια του θερμοκηπίου που εκπέμπονται κατά την καύση της, δηλαδή επιτυγχάνεται ο λεγόμενος κλειστός κύκλος μηδενικών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης, κατά την καύση της δεν παράγεται διοξείδιο του θείου. Βεβαίως, εμπόδιο για τη χρήση της θεωρείται το υψηλό κόστος, το οποίο όμως μπορεί να ισοσκελιστεί σε περίπτωση που επαναληφθούν οι υψηλές τιμές των καυσίμων ή ακόμα και εάν υπάρξει καλύτερη οργάνωση σε επίπεδο συλλογής και μεταφοράς της βιομάζας (<http-7>).

#### 1.1.11 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΓΡΙΑΓΚΙΝΑΡΑΣ

Άλλες ονομασίες της αγριαγκινάρας, εκτός από γαϊδουράγκαθο, είναι κουφάγκαθο, γαλακταγκάθι, γυμαράγκαθο, κάρδος, αγκάθι, αγιάγκαθο, αγκάβατος και σίλυβο. Η αγριαγκινάρα έχει σημαντικές θεραπευτικές ιδιότητες. Στη βοτανοθεραπευτική χρησιμοποιούνται κυρίως οι σπόροι από τα άνθη του οι οποίοι μαζεύονται προς το τέλος του καλοκαιριού όταν ξεραθούν πλήρως. Ομοίως και τα υπόλοιπα μέρη του φυτού χρησιμοποιούνται για τις φαρμακευτικές τους ιδιότητες αλλά έχουν χαμηλότερες περιεκτικότητες σε δραστικές ουσίες. Η αγριαγκινάρα έχει ήδη χρησιμοποιηθεί από τα ελληνορωμαϊκά χρόνια και ιδιαίτερα για την υποστήριξη του ήπατος και την αποτοξίνωση του αίματος. Περίπου από το 1890, τα φαρμακεία στις ΗΠΑ χορηγούσαν το εκχυλίσμα για τη θεραπεία της συμφόρησης των πεπτικών με λιπώδη διήθηση. Στη γερμανική φαρμακοποιία έχουν αναγνωριστεί οι σπόροι και τα τιτλοδοτημένα εκχυλίσματα της αγριαγκινάρας ως θεραπευτικά των πεπτικών διαταραχών και των οργανικών βλαβών από δηλητήρια και τοξίνες, αλλά και ως υποστηρικτική θεραπεία σε χρόνιες φλεγμονώδεις παθήσεις και σε κίρρωση του ήπατος. Η δραστική ουσία της αγριαγκινάρας ονομάζεται σιλυμαρίνη (σιλυβίνη, σιλυδιανίνη και σιλυκριστίνη). Αυτό είναι φλαβονοειδές και αντιοξειδωτικό το οποίο βοηθάει στην αναγέννηση των κατεστραμμένων ηπατικών κυττάρων και μεγάλων τμημάτων ιστών, ενεργοποιώντας την πρωτεϊνική σύνθεση στα ηπατικά κύτταρα με την αύξηση της δραστηριότητας του γενετικού υλικού (DNA-RNA). Παράλληλα προστατεύει τα ηπατικά κύτταρα, εμποδίζοντας τις τοξίνες να εισχωρήσουν σ' αυτά

και εξουδετερώνοντας τις τοξίνες που έχουν ήδη εισχωρήσει. Επίσης, στη σύγχρονη βοτανοθεραπευτική, η αγριαγκινάρα είναι το κύριο γιατρικό που χρησιμοποιείται στη προστασία του συκωτιού από τις διάφορες λοιμώξεις, κατανάλωση αλκοόλ ή ακόμα και από τις χημειοθεραπείες. Μπορεί να βοηθήσει στο να περιοριστούν οι βλάβες στο συκώτι αλλά και στην ανανέωση των κυττάρων του. Βλάβες στο συκώτι μπορεί να προέλθουν από φάρμακα και από τη συστηματική τους χρήση, διότι το ήπαρ δεν καταστρέφεται μόνο από το αλκοόλ αλλά και από τα φάρμακα. Τέτοια φάρμακα είναι η παρακεταμόλη ύστερα από μεγάλες συστηματικές και καθημερινές δόσεις, διάφορα αντιβιοτικά, αγχολυτικά και ψυχοφάρμακα τα οποία βρίσκονται στην πρώτη λίστα επικινδυνότητας. Το φυτό της αγριαγκινάρας είναι αποτελεσματικό στην πρωτοπαθή ή μεταστατική νόσο στο συκώτι. Επίσης, χορηγείται σε όλα τα προβλήματα της χοληδόχου κύστης καθώς αυξάνει την έκκριση και τη ροή της χολής από το ήπαρ και της χοληδόχου κύστης. Είναι αντίδοτο σε δηλητηριάσεις από μύκητες του γένους *Amanita* καθώς και από άλλες τοξίνες του περιβάλλοντος. Ακόμα, χρησιμοποιείται σαν δυναμωτικό του εγκεφάλου και της μνήμης, σαν καταπραυντικό στη καταρροή και στη πλευρίτιδα αλλά και στην ψωρίαση. Πρόσφατα, ανακαλύφθηκε η αντικαρκινική, η νευροπροστατευτική αλλά και η καρδιοπροστατευτική του δράση λόγω της μείωσης της χοληστερόλης που προκαλεί. Επίσης, μεταβάλλει θετικά τα επίπεδα των ηπατικών ενζύμων (τρανσαμινάσες) σε ασθενείς με κίρρωση, ιογενή ηπατίτιδα και λιπώδη διήθηση, βελτιώνει τα συμπτώματα της προκληθείσας τοξικής βλάβης σε όργανα (ναυτία, αδυναμία, απώλεια όρεξης, κόπωση και πόνος) και επιπροσθέτως αυξάνει τη ροή των γαστρικών υγρών που ανακουφίζουν τη δυσπεψία και τους πονοκεφάλους που συνδέονται με τη συμφόρηση των οργάνων αποτοξίνωσης. Ενισχύοντας την απομάκρυνση των τοξινών μέσω της αποτοξίνωσης, βότανα όπως η αγριαγκινάρα, μπορεί να βοηθήσουν στην αποκατάσταση του μεταβολισμού και στην αύξηση της απώλειας λίπους. Με τη βοήθεια της αγριαγκινάρας μπορεί να μειωθούν και τα επίπεδα της γλυκόζης στο αίμα, με συνέπεια τα επίπεδα της ινσουλίνης να κρατηθούν πιο σταθερά, διότι με πιο υψηλά επίπεδα ινσουλίνης υποβοηθάται η αποθήκευση λίπους στο σώμα. Τα φλαβονοειδή, επίσης, που περιέχει η αγριαγκινάρα συμβάλλουν στη μείωση της χοληστερόλης και των τριγλυκεριδίων στο αίμα, τα οποία είναι συχνά αυξημένα πάνω από τα φυσιολογικά όρια σε άτομα που είναι υπέρβαρα ή παχύσαρκα. Με τον καθαρισμό του ήπατος, το συκώτι αποκαθίσταται και έχει μέγιστη



αποδοτικότητα. Η μείωση της συσσώρευσης των τοξικών ουσιών θα έχει ως αποτέλεσμα και το δέρμα να φαίνεται πιο λαμπερό και πιο νέο. Επιπλέον, βοηθάει στην επιληψία, στην αϋπνία, αυξάνει όμως την πίεση του αίματος, καταπολεμάει το βήχα και το βρογχικό άσθμα, τις αιμορροΐδες και χρησιμεύει και ως αντικαταθλιπτικό (http-1).

#### 1.1.12 ΠΩΣ ΤΡΩΓΕΤΑΙ

Η ρίζα και τα φρέσκα νέα φύλλα της αγριαγκινάρας τρώγονται ωμά ή μαγειρεμένα αλλά πρέπει να αφαιρεθούν πρώτα οι αιχμηρές άκρες τους, κάτι το οποίο είναι αρκετά χρονοβόρο. Τα φύλλα είναι αρκετά παχιά και έχουν ήπια γεύση όταν είναι νέα, αλλά γίνονται πιο πικρά το καλοκαίρι με τη ζέστη. Όταν δε είναι μαγειρεμένα έχουν γεύση σπανακιού. Τα κεφάλια της μπορούν να φαγωθούν όπως οι αγκινάρες πριν ανθίσουν, αλλά είναι πολύ πιο μικρά. Οι ξεφλουδισμένοι μίσχοι της αγριαγκινάρας τρώγονται ωμοί ή μαγειρεμένοι, είναι εύγευστοι και θρεπτικοί και μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως το σπαράγγι ή να χρησιμοποιηθούν σε σαλάτες. Τρώγονται καλύτερα την άνοιξη όταν είναι νέοι πριν σκληρύνουν και οι ψημένοι σπόροι της είναι υποκατάστατο του καφέ. Όσον αφορά την προετοιμασία της, ρίχνουμε μία κουταλιά φαγητού από τριμμένη αγριαγκινάρα ή από άτριπτη σε ένα δοχείο όπου στη συνέχεια προσθέτουμε ένα ποτήρι νερό. Όλο το περιεχόμενο το βράζουμε για 5 έως 10 λεπτά και ύστερα από ένα διάστημα το υγρό στραγγίζεται και πίνεται. Το ρόφημα αυτό πίνεται 2-3 φορές την ημέρα, ενώ για πλύσεις προετοιμάζεται το παραπάνω τσάι πιο συμπυκνωμένο σε δόση 50-60 γραμμάρια σε ένα λίτρο νερού. Ωστόσο σε έγκυες γυναίκες πρέπει να αποφεύγεται και να μην δίνεται σε παιδιά παρόλο που δεν παρουσιάζει τοξικότητα. Σε υψηλές και μακροχρόνιες δόσεις ίσως χρειαστεί συμπληρωματικά κάποιο σκεύασμα πλούσιο σε φυτικές ίνες, γιατί λόγω της χολαιρετικής δράσης του φυτού μπορεί να ερεθιστεί ο εντερικός βλεννογόνο και να προκληθεί μικρή μάζα κοπράνων. Για αυτό το λόγο τα βότανα ή τα φυσικά σκευάσματα πρέπει πάντα να χρησιμοποιούνται υπό την επίβλεψη ειδικού ιατρού και ποτέ με δική μας πρωτοβουλία (http-1).



Εικόνα 1. Το άνθος της αγριαγκινάρας.



Εικόνα 2. Αγριαγκινάρες.

“Μελέτη της προσρόφησης του χαλκού από την αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*)  
σε διάφορες θερμοκρασίες”

---



Εικόνα 3. Συγκομιδή αγριαγκινάρας.



Εικόνα 4. Το ξύλο της αγριαγκινάρας.



Εικόνα 5. Χωράφι με αγριαγκινάρες.

## 1.2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Προσρόφηση είναι η διεργασία κατά την οποία μόρια ενός αερίου ή υγρού έρχονται σε επαφή και προσκολλώνται σε μία στερεή επιφάνεια. Η προσρόφηση χρησιμοποιείται για την αφύγρανση ενός αερίου ρεύματος μαζί με τον έλεγχο σειράς περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως:

- Απομάκρυνση ιχνών (<100 ppm) αερίων με ιδιαίτερη οσμή.
- Συγκέντρωση και ανάκτηση διαλυτών: βιομηχανία ημιαγωγών, χημική βιομηχανία κτλ (βενζόλιο, αιθανόλη, φρέον κτλ).
- Εκπλήρωση των απαιτήσεων σε εκπομπές VOC ( τυπικά, η προσρόφηση είναι αποτελεσματική για κάθε οργανική ουσία με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 45 για συγκεντρώσεις από 10 μέχρι 10000 ppm).
- Απομάκρυνση ιχνών από επικίνδυνους αέριους ρύπους (HAPs), όπως: πολυκυκλικές οργανικές ενώσεις, διοξίνες, φουράνια, εντομοκτόνα, φαινολικές ενώσεις κτλ.

- Απομάκρυνση ατμών υδραργύρου.

Όμως, η προσρόφηση συνιστάται εάν το αέριο προς επεξεργασία περιέχει σημαντικές ποσότητες σωματιδίων ή άλλων υλικών που μπορούν να φράξουν το προσροφητικό υλικό. Όταν, απομακρύνονται οργανικές ουσίες θα πρέπει να διασφαλιστεί ότι η συγκέντρωση του αερίου δεν υπερβαίνει το 25% του κατώτερου επιπέδου εκρηξισιμότητας (LEL). Η διεργασία προσρόφησης διακρίνεται σε κάποιου είδους μηχανισμούς προσρόφησης, οι οποίοι είναι οι εξής (http-6):

- **Φυσική προσρόφηση ή προσρόφηση vanderWaals:**

Η προσρόφηση αυτή οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις van der Waals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης. Επίσης:

- ✓ Υπάρχει ασθενής δεσμός του μορίου του αερίου με το στερεό.
- ✓ Αντιστρεπτή διεργασία με θέρμανση ή μείωση της πίεσης.
- ✓ Η φυσική προσρόφηση είναι μια διεργασία εξώθερμη, δηλαδή απελευθερώνεται θερμότητα ( περίπου 0,1 kcal/mole).

- **Χημική προσρόφηση ή χημειορρόφηση:**

Π.χ. μετατροπή  $\text{SO}_2$  σε  $\text{SO}_3$  σε ενεργό άνθρακα, προσρόφηση  $\text{H}_2\text{S}$  σε οξείδια Fe.

Η προσρόφηση αυτού του τύπου οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφάνειας (Λέκκας, 1996). Είναι μια μη αντιστρεπτή και ισχυρά εξώθερμη διεργασία (περίπου 10 kcal/mole). Η χημική προσρόφηση είναι αποτέλεσμα χημικών ομοιοπολικών δεσμών και διακρίνεται σε τέσσερις μορφές οι οποίες είναι:

**1)Ανταλλαγή ιόντων:** Το προσροφούμενο μόριο δεσμεύεται σαν κατιόν στην επιφάνεια, πράγμα το οποίο οφείλεται στην πρωτονίωση του μορίου από τα υδρογονοκατιόντα στη θέση ανταλλαγής, πάνω στην επιφάνεια ή στην πρωτονίωση μέσα στο υδατικό διάλυμα. Η φύση των ανόργανων ιόντων επηρεάζει την ευκολία των αντιδράσεων ανταλλαγής. Βέβαια, οι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση είναι τόσο ο αριθμός των σημείων προσέγγισης όσο και τα χημικά χαρακτηριστικά των μορίων.

**2)Πρωτονίωση:** Παρατηρείται στην προσρόφηση βασικών ενώσεων, οι οποίες αποκτούν θετικό φορτίο και προσροφούνται ισχυρά με ιοντοανταλλαγή.

**3)Δεσμοί υδρογόνου:** Οι δεσμοί υδρογόνου λαμβάνουν χώρα με σχηματισμό γέφυρας υδρογόνου μεταξύ δυο ηλεκτραρνητικών ατόμων. Αυτό το είδος της προσρόφησης είναι δύσκολο να καταταχθεί σε φυσική ή χημική, θεωρείται όμως ότι συνυπάρχει με τη διεργασία της πρωτονίωσης. Η μικρή ισχύς οφείλεται στη μερική μεταφορά φορτίου σε αντίθεση με την πρωτονίωση, όπου η μεταφορά φορτίου είναι πλήρης.

**4)Σχηματισμός συμπλοκών ενώσεων:** Η προσρόφηση μπορεί να περιλαμβάνει και το σχηματισμό συμπλοκών ενώσεων. Τα σύμπλοκα είναι σχηματισμοί που προέρχονται από υποκαταστάτες δότες μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων και κατιόντα μεταβατικών μετάλλων (δέκτες ηλεκτρονίων). Ο αριθμός των υποκαταστατών, γύρω από ένα ιόν, εξαρτάται από το μέταλλο και από το σχήμα των υποκαταστατών. Υπάρχουν δύο είδη συμπλοκών ενώσεων, οι ενώσεις σχήματος εσωτερικής σφαίρας με τους υποκαταστάτες απευθείας ενωμένους με το μεταλλικό ιόν και οι ενώσεις σχήματος εξωτερικής σφαίρας όπου οι υποκαταστάτες δεν είναι απευθείας ενωμένοι (Alvetly, 2005).

▪ **Ηλεκτροστατική προσρόφηση:**

Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονοεναλλακτών όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

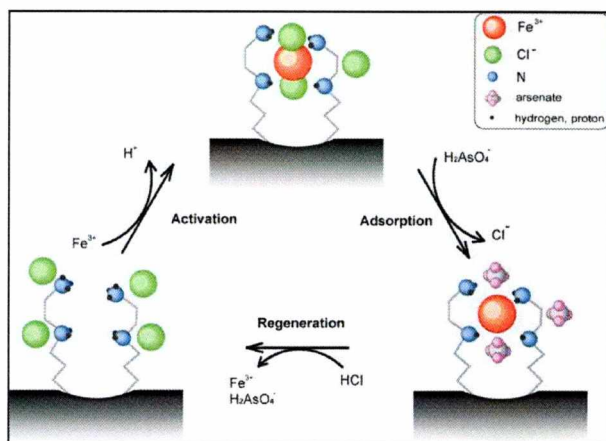
Η προσρόφηση σε στερεούς προσροφητές έχει μεγάλη περιβαλλοντική σημασία λόγω του ότι μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά ρυπαντές που βρίσκονται τόσο

στην αέρια όσο και στην υγρή φάση. Λόγω της υψηλής απομάκρυνσης των ρυπαντών που επιτυγχάνεται, η διεργασία αυτή χρησιμοποιείται συχνά στο τέλος της επεξεργασίας νερού ή αποβλήτων (Noll *et al*, 1992).

- Το στερεό υπόστρωμα πάνω στο οποίο επιτελείται η προσρόφηση καλείται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής.
- Τα προσροφούμενα είδη είναι το προσροφήσιμο υλικό.
- Το προσροφημένο υλικό είναι το προσρόφημα.
- Προσρόφηση συμβαίνει στις εσωτερικές επιφάνειες των πόρων.

Τα προσροφητικά μέσα διακρίνονται σε άνθρακες (ενεργοποιημένος ή ενεργός άνθρακας), ενεργοποιημένη αλουμίνα (ή και βωξίτης), silica gel, μοριακά κόσκινα και συνθετικά πολυμερή (Cusler, 1999). Οι άνθρακες έχουν μη πολικές επιφάνειες και προσροφούν μη πολικά μόρια. Παρασκευάζονται από οργανικές και ανόργανες πρώτες ύλες, μεταξύ των οποίων πετρελαϊκό κωκ, ξύλο και φλοιοί κοκκοφοίνικα. Οι ενεργοί άνθρακες, στην παραγωγή των οποίων εφαρμόζονται βιομηχανικές διεργασίες για τον πιο ακριβή έλεγχο του μεγέθους πόρων, χρησιμοποιούνται στην ανάκτηση διαλυτών και τον καθαρισμό αερίων και νερού. Η ενεργή αλουμίνα, η οποία διαθέτει πολική επιφάνεια, χρησιμοποιείται ως αφυδατικό στην εργαστηριακή χρωματογραφία. Το silica gel, που περιέχει άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, δρα επίσης ως αφυδατικό. Η πιο σημαντική τάξη των ανόργανων προσροφητικών είναι οι ζεόλιθοι, οι οποίοι είναι μια κατηγορία μοριακών κοσκίνων. Τα μοριακά κόσκινα είναι κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά υλικά με μικροπορώδες δίκτυο και χρησιμοποιούνται για διαχωρισμό μορίων διαφορετικού μεγέθους, όπως π.χ. κανονικών και διακλαδισμένων παραφινών (Νικολαΐδης, 2005). Η σημαντικότερη παράμετρος για μεγάλη προσροφητική ικανότητα είναι η εσωτερική επιφάνεια στα πορώδη υλικά. Με την αύξηση της συσσώρευσης της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού συνεπάγεται μεγάλη εσωτερική επιφάνεια.

“Μελέτη της προσρόφησης του χαλκού από την αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*) σε διάφορες θερμοκρασίες”

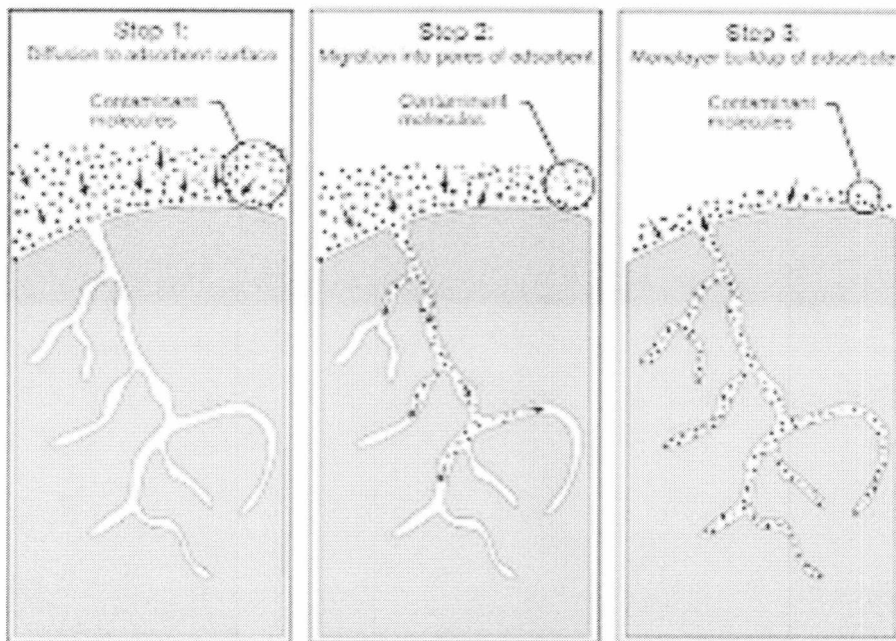


Εικόνα 6. Μηχανισμός της προσρόφησης

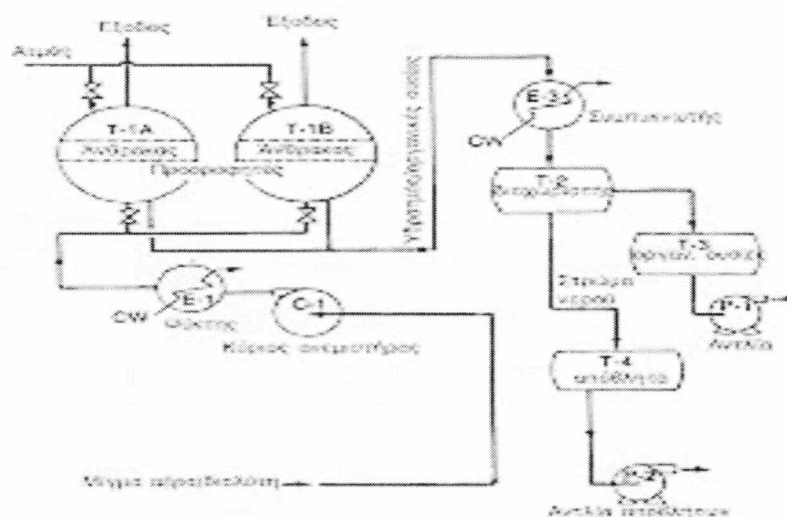
Πίνακας Ι. Διαφορές ανάμεσα στην φυσική και την χημική ρόφηση

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ	ΧΗΜΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ
<b>ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΡΟΦΗΣΗΣ (ΔΗ)</b>	Χαμηλή, <2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμοότητας εξάτμισης	Υψηλή, >2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμοότητας εξάτμισης
<b>ΦΥΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΟΥΜΕΝΗΣ ΦΑΣΗΣ</b>	Μονοστρωματική ή πολυστρωματική, μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	Μόνο μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό των προσροφημένων συστατικών
<b>ΕΥΡΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ</b>	Σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	Πιθανή πραγματοποίηση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
<b>ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ</b>	Μη μεταφορά ηλεκτρονίων, αν και μπορεί να δημιουργηθεί πόλωση της προσροφούμενης ουσίας	Μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δημιουργία δεσμού ανάμεσα σε προσροφούμενη ουσία και επιφάνεια
<b>ΑΝΤΙΣΤΡΕΨΙΜΟΤΗΤΑ</b>	Ταχεία και αναστρέψιμη, δεν απαιτεί ενεργοποίηση,	Μπορεί να είναι βραδεία και μη αναστρέψιμη, απαιτεί ενεργοποίηση





Εικόνα 7:  
 Στάδιο 1: Διάχυση στην επιφάνεια του προσροφητικού.  
 Στάδιο 2: Μεταφορά στους πόρους του προσροφητικού.  
 Στάδιο 3: Δημιουργία μονοστιβάδας της προσροφημένης ουσίας.



Εικόνα 8: Προκαταρκτικό διάγραμμα ροής για ένα σύστημα ανάκτησης διαλύτη (τολουολίου/οξικό αιθύλιο) με προσρόφηση σε σταθεροποιημένη κλίνη άνθρακα.

Οι παράγοντες που επιδρούν στη χωρητικότητα ενός προσροφητή είναι οι εξής (http-6):

- Ειδική επιφάνεια (surface area)
- Το μέγεθος και η κατανομή των πόρων
- Πολικότητα (polarity)

### 1.3 ΧΑΛΚΟΣ

#### 1.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο χαλκός θεωρείται ένα από τα πλέον <<οικεία μέταλλα στη ζωή μας>> (Ochiai, 1986).

Η βιομηχανία χαλκού αποτέλεσε και αποτελεί τη βάση της οικονομίας για πολλές χώρες (Mtambala-Manga, 1970).

Ο χαλκός διαδραματίζει πολλούς ρόλους στη φυσιολογία των φυτικών και ζωικών οργανισμών (Prohaska 1987, Zhao 1986) και χρησιμοποιείται στη θεραπεία ενάντια διαφόρων μεταβολικών διαταραχών (Munteanu et al. 1985).

Ο χαλκός είναι ένα από τα πιο σημαντικά και απαραίτητα στοιχεία, τόσο για τα φυτά όσο και για τα ζώα και σε μεταλλική κατάσταση έχει μεταλλική λάμψη και κόκκινο χρώμα. Κυρίως, χρησιμοποιείται για την παραγωγή καλωδίων και κραμάτων του, κυρίως με σίδηρο (μπρούντζος), ενώ στη φύση σχηματίζει κυρίως σουλφίδια, θεικές ενώσεις και ανθρακικά άλατα. Σε αναγωγικές συνθήκες βρίσκεται κυρίως με τη μεταλλική του μορφή. (Μήτσιος, 2004)

#### 1.3.2 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΧΑΛΚΟΣ

Το χημικό στοιχείο **χαλκός** (*Cuprum*) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63,546. Έχει θερμοκρασία τήξης 1084,6°C και θερμοκρασία βρασμού 2567°C. Συμβολίζεται ως **Cu**. Έχει κοκκινωπό χρώμα και είναι όλκιμος και ελατός. Επίσης, ανήκει στην ομάδα της 1<sup>ης</sup> κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης (http-3).

#### 1.3.3 ΙΣΤΟΡΙΑ

Σύμφωνα με τους αρχαιολόγους ο χαλκός είναι το πρώτο από τα μέταλλα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για την κατασκευή σκευών, εργαλείων και όπλων. Εκτιμάται ότι ο χαλκός έγινε γνωστός περίπου το 9000 π.Χ., πιθανόν επειδή απαντά ως αυτοφυής και δεν απαιτεί μεταλλουργική διαδικασία για την παρασκευή του σε καθαρή μορφή.

Η χρήση καθαρού χαλκού ήταν γνωστή στη Μικρά Ασία από το 6500 π.Χ. ενώ από τα μέσα της 4<sup>ης</sup> χιλιετίας άρχισε να αναπτύσσεται η μεταλλουργία που προκάλεσε και την αστικοποίηση της Μεσοποταμίας. Κοντά στο 3000 π.Χ. η χρήση χαλκού ήταν πλήρως διαδεδομένη στην Εγγύς Ανατολή. Η χρήση του ορείχαλκου ήταν ευρύτερα διαδεδομένη στη 2<sup>η</sup> χιλιετία μέχρι την 1<sup>η</sup> όπου ακολούθησε η ευρύτερη χρήση του σιδήρου.

Επίσης, η μεταλλουργία του χαλκού ήταν ενεργή γενικότερα στο χώρο του Αιγαίου (πχ. στη Σέριφο) κατά τη διάρκεια της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού, η οποία θεωρητικά σηματοδοτεί την έναρξη της χρήσης του χαλκού για την κατασκευή εργαλείων, όπλων, χρηστικών αγγείων, κοσμημάτων κλπ.

Το αγγλικό του όνομα *copper* προκύπτει από το λατινικό *Cuprum*, λέξη η οποία με τη σειρά της προέρχεται από το νησί της Κύπρου, όπου και εξορυσσόταν κατά τη ρωμαϊκή εποχή ([http-3](http://3)).

### 1.3.4 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ

#### 1.3.4α ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ-ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ ΧΑΛΚΟΥ

Ο χαλκός ανευρίσκεται αυτοφυής στη φύση, ωστόσο σήμερα τα κοιτάσματα αυτοφυούς χαλκού είναι είτε περιορισμένα είτε μη οικονομικά εκμεταλλεύσιμα, όπως το αποκαλούμενο <<Disseminated Copper Ore>> στη Μοντάνα και άλλες πολιτείες των ΗΠΑ.

Περισσότερο συνήθης είναι η εμφάνισή του στο φλοιό της γης ως θειούχο ορυκτό, όπως ο χαλκοπυρίτης ( $\text{CuFeS}_2$ ), ο κοβελλίνης ( $\text{CuS}$ ), ο χαλκοσίνης ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), ο κυπρίτης, ο μαλαχίτης και ο αζουρίτης. Η συγκέντρωσή του στα ορυκτά αυτά είναι συνήθως χαμηλή. Τυπικά μεταλλεύματα χαλκού περιέχουν από 0,5% Cu (ανοικτά ορυχεία) έως 1-2% Cu (υπόγεια ορυχεία). Μεταλλικός χαλκός παράγεται από τα παραπάνω μεταλλεύματα με πυρομεταλλουργία: φρύξη, σύντηξη και εξευγενισμό.

Ο χαλκός εμφανίζεται επίσης σε μικρότερο βαθμό στα οξειδωμένα μεταλλεύματα (ανθρακικά, οξειδία, υδροξυ-πυριτικά, θειικά). Μεταλλικός χαλκός παράγεται από αυτά τα μέταλλα με υδρομεταλλουργία: εκχύλιση, βιοεκχύλιση, εκχύλιση σε οργανικό διαλύτη και ηλεκτρονύκωση.

Τα μεταλλεύματα χαλκού απαντώνται σε πολλούς κοιτασματολογικούς τύπους παγκοσμίως, μεταξύ των οποίων σημαντικά είναι τα μεταλλεύματα πορφυρικού

τύπου όπου είναι συνήθης η παράλληλη μεταλλοφορία του χρυσού. Επίσης μεγάλη σημασία ως μελλοντικές πηγές χαλκού έχουν οι περιεκτικότητες χαλκού στα πεδία <<κονδύλων>> (nodules) σε μεγάλα βάθη σε ωκεάνιες περιοχές, καθώς και σε κοιτάσματα συμπαγών θειούχων μεταλλευμάτων που συνδέονται με ηφαιστειακή δραστηριότητα.

Μια τρίτη σημαντική πηγή του χαλκού είναι τα σκραπ χαλκού και κραμάτων χαλκού. Η παραγωγή χαλκού από αντικείμενα που ανακυκλώνονται είναι επίσης σημαντική, δηλαδή 10-15% της παραγωγής των ορυχείων.

Στην Ελλάδα δεν παράγεται πρωτογενής χαλκός από ίδια κοιτάσματα. Ο δευτερογενής χαλκός, από ανακύκλωση, που παράγεται δεν μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια διότι πραγματοποιείται σε μεγάλο βαθμό από ένα κύκλωμα παράνομων συλλεκτών και μεταποιητών που δεν ελέγχονται από την ελληνική πολιτεία (<http-3>).



Εικόνα 9. Επεξεργασία μεταλλευμάτων χαλκού.

Οι ερευνητές Aubert και Pinta (1977), μελέτησαν την περιεκτικότητα ορισμένων πετρωμάτων σε χαλκό. Στον πίνακα II παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε χαλκό ορισμένων πετρωμάτων και ορυκτών, στη λιθόσφαιρα, στο φλοιό της γης και στο έδαφος.

**Πίνακας II. Περιεκτικότητα σε χαλκό (Cu) διάφορων υλικών (Adriano, 1986, Kabata και Brummer, 1991, USEPA, 1993).**

Υλικό	Εύρος περιεκτικότητας σε mg Cu/kg υλικού	Μέσος όρος περιεκτικότητας σε mg Cu/kg υλικού
Βασάλτης	30-160	90
Γρανίτης	4-30	15
Πυρόξενοι	10-40	15
Άργιλος	30-150	50
Ηφαιστειογενή πετρώματα	5-20	-
Ασβεστόλιθος	5-20	-
Λιθόσφαιρα	-	70
Φλοιός της γης	24-55	-
Έδαφος	2-100	20-30

Τα βασάλτικα πετρώματα έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χαλκό απ' ό τι τα γρανιτικά και τα ανθρακικά πετρώματα (Krauskopf, 1972). Στα ηφαιστειογενή πετρώματα, η ύπαρξη του χαλκού έχει σχέση με τη διαδικασία της διαφοροποίησης κατά τη διάρκεια της κρυσταλλοποίησης. Ωστόσο, ο χαλκός μπορεί να αντικαταστήσει τα στοιχεία μαγνήσιο, σίδηρο, ψευδάργυρο, νικέλιο με ισόμορφη αντικατάσταση στα πυριτικά ορυκτά (Μήτσιος 2004).

#### 1.3.4.β ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Οι ερευνητές Grossenbacher (1916) και Floyd (1917) έκαναν λόγο για τη χρήση του χαλκού για την αύξηση της παραγωγής και ανέφεραν ότι η χρήση του πενταένδρου θεικού χαλκού έχει ευεργετικά αποτελέσματα. Στη γεωργία, ο χαλκός χρησιμοποιείται με διάφορες μορφές όπως φαίνεται από τον πίνακα III. Η συνεισφορά

τους στη ρύπανση του εδάφους από χαλκό είναι μικρή, διότι στα περισσότερα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται, η περιεκτικότητα του χαλκού είναι συνήθως κάτω από 100 mgCu/kg λιπάσματος και σπάνια πάνω από 100 mg. Παράλληλα όμως, με τη χρήση μυκητοκτόνων, όπως το μίγμα Bordeaux το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές καλλιέργειες, αυξάνεται η ρύπανση του εδάφους από το χαλκό, καθώς υπολογίζεται περίπου ότι κάθε χρόνο προστίθενται στο έδαφος  $7 \cdot 10^7$  kg Cu (Μήτσιος, 2004).

**Πίνακας III. Χημικές ουσίες χαλκού που χρησιμοποιούνται ως λιπάσματα.**

Χημικός τύπος	%Cu	Διαλυτότητα στο ύδωρ
Cu	100	Αδιάλυτο
Cu <sub>2</sub> O	89	Αδιάλυτο
CuO	75	Αδιάλυτο
CuS	66	Αδιάλυτο
Cu <sub>2</sub> S	80	Αδιάλυτο
CuFeS <sub>2</sub>	35	Αδιάλυτο
CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>	57	Αδιάλυτο
2CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>	55	Αδιάλυτο
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	25	Διαλυτό
CuSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	35	Διαλυτό
CuSO <sub>4</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub> (γενικός τύπος)	13-53	Αδιάλυτο
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O		Διαλυτό
Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	32	Ελάχιστα διαλυτό
CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .O.5H <sub>2</sub> O	40	Αδιάλυτο
CuCl <sub>2</sub> .2CuO.4H <sub>2</sub> O	52	Αδιάλυτο
Cu(NH <sub>4</sub> )PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	32	Αδιάλυτο
Na <sub>2</sub> CuEDTA	13	Διαλυτό
NaCuHEDTA	9	Διαλυτό
-	5-7	Διαλυτό
-	Ποικίλλει	Ποικίλλει
-	Ποικίλλει	Ποικίλλει
-	0,04-1,0	Ελάχιστα διαλυτό
-	0,002-0,00	Ελάχιστα διαλυτό
-	0,06-0,19	Ελάχιστα διαλυτό

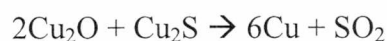
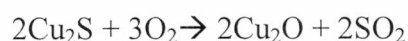
#### 1.3.4.γ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

Η έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα και η βιοσυσσώρευση του χαλκού έχουν ως αποτέλεσμα τη συσσώρευσή του σε επιφανειακούς ορίζοντες. Τα καυσαέρια των διάφορων εργοστασίων, αλλά και η ποσότητα του χαλκού που παρασύρεται από τον αέρα σε μορφή σκόνης παίζουν ρόλο στις ατμοσφαιρικές εισροές του μετάλλου. Στην Αγγλία, για παράδειγμα, έχει υπολογιστεί ότι η ετήσια ποσότητα χαλκού που αποτίθεται με τη σκόνη κυμαίνεται από 100 μέχρι 480 g Cu/ha. Η απομάκρυνση του χαλκού από τα φυτά κυμαίνεται από 50 – 100 g Cu/ha και έτσι η ποσότητα του χαλκού που αποτίθεται με τη σκόνη δεν είναι αρκετή για να καλύψει τις ανάγκες των ζώων και των φυτών (Sorrocks και Alloway, 1987).

Στις περισσότερες περιπτώσεις η συγκέντρωση του χαλκού στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους μειώνεται καθώς αυξάνεται η απόσταση από την πηγή που προκαλεί τη ρύπανση. Η ρύπανση που δημιουργείται από τα καυσαέρια των εργοστασίων, συνήθως παρουσιάζεται τοπικά, αλλά γενικά συμβάλει στη συνολική ρύπανση της ατμόσφαιρας. Στη δυτική και κεντρική Ευρώπη εντοπίζεται ρύπανση εδαφών από ατμοσφαιρικές αποθέσεις (Μήτσιος 2004).

#### 1.3.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΧΑΛΚΟΥ

Ο χαλκός συνήθως παρασκευάζεται με φρύξη μεταλλεύματος θειούχου χαλκού, οπότε παράγεται οξειδίο του χαλκού, το οποίο αντιδρά με τον θειούχο και δίνει καθαρό χαλκό:



Ο παραγόμενος χαλκός δεν έχει μεγάλο βαθμό καθαρότητας, γι' αυτό υφίσταται ηλεκτρόλυση, οπότε η καθαρότητά του φτάνει το 99,9% και επίσης στο ηλεκτρόδιο επικάθονται σίδηρος και άργυρος (http-3).

### 1.3.6 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ο χαλκός είναι μέταλλο με χαρακτηριστικό χρώμα (ερυθρό του χαλκού) και χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Επίσης, είναι μαλακός (σκληρότητα 2.5-3 στην κλίμακα Mohs), δύστηκτος (σημείο τήξεως 1084,6°C και σημείο βρασμού 2562°C) και όπως αναφέρθηκε πιο πριν ιδιαίτερα ελατός και όλκιμος, πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Ωστόσο, λόγω της ιδιότητάς του όταν είναι τηγμένος να απορροφά ατμοσφαιρικό αέρα, τον οποίο αποβάλλει ψυχόμενος, δεν μπορούν να κατασκευασθούν χυτά αντικείμενα από χαλκό. Ακόμα, δεν εμφανίζει σχιστότητα και έχει ανώμαλη θραύση, είναι τελείως αδιαφανής ακόμη και σε λεπτά ελάσματα, δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες και σε επαφή με άλλα μέταλλα εμφανίζει διαφορά δυναμικού, το λεγόμενο φαινόμενο Galvani ([http-3](#)).

### 1.3.7 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ο χαλκός εμφανίζει δύο αριθμούς οξείδωσης (+1 και +2). Δεν είναι ιδιαίτερα δραστικό μέταλλο γι' αυτό και δεν αντιδρά εύκολα με άλλα στοιχεία και δεν χρησιμοποιείται ευρέως ως αναγωγικό. Στον ατμοσφαιρικό αέρα καλύπτεται αρχικά από οξείδιό του, το οποίο με το διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε ανθρακικό χαλκό προσδίδοντάς του πράσινο χρώμα. Αντιδρά με οξυγόνο, θείο και αλογόνα προς τις αντίστοιχες ενώσεις και τέλος, δεν προσβάλλεται από αραιά οξέα ούτε από πυκνό θειικό οξύ αλλά προσβάλλεται από το νιτρικό οξύ (HNO<sub>3</sub>) ([http-3](#)).

### 1.3.8 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Ο χαλκός βρίσκεται στο έδαφος με τις παρακάτω μορφές:

- Υδατοδιαλυτά ιόντα του μετάλλου, καθώς και ανόργανα και οργανικά σύμπλοκα του στο εδαφικό διάλυμα.
- Ανταλλάξιμος χαλκός.
- Σταθερά οργανικά σύμπλοκα με την οργανική ουσία.
- Προσροφημένος χαλκός στα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου.



- Προσροφημένος χαλκός στα κολλοειδή σωματίδια της αργίλου ή των χουμικών οξέων.
- Χαλκός που είναι δεσμευμένος στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών του εδάφους.

Η μορφή του χαλκού που υπάρχει περισσότερο στα εδάφη είναι η δεσμευμένη με την οργανική ουσία μορφή. Ακολουθούν, η ποσότητά του που είναι δεσμευμένη από τα οξείδια, υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου και η ποσότητά του που συγκρατείται στα ορυκτά της αργίλου. (Μήτσιος, 2004)

### 1.3.9 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Η ολική ποσότητα του χαλκού στο έδαφος προσδιορίζεται με:

- Πέψη του εδαφικού δείγματος σε ειδικές οβίδες με θέρμανση με μίγμα οξέων: HCl, HNO<sub>3</sub>, HF.
- Πέψη του εδαφικού δείγματος, χωρίς να περιέχεται η ποσότητα του χαλκού που είναι προσροφημένη στα πυριτικά άλατα σε ειδική συσκευή πέψης με μίγμα οξέων: HCl και HNO<sub>3</sub> σε αναλογία 3:1.
- Πέψη του εδαφικού δείγματος με μίγμα οξέων: HCl, HNO<sub>3</sub> και HClO<sub>4</sub>. Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται μόνο στις περιπτώσεις όπου το ποσοστό της οργανικής ουσίας ξεπερνά το 20% (Μήτσιος, 2004).

Η ποσότητα του χαλκού η οποία προσλαμβάνεται από τα φυτά δεν συσχετίζεται ικανοποιητικά με την αντίστοιχη ποσότητά του που εκχυλίζεται με τα εκχυλιστικά μέσα, επειδή η δραστηκότητά του στα εδάφη δεν είναι σταθερή.

### 1.3.100 ΧΑΛΚΟΣ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΔΑΦΟΣ-ΦΥΤΟ

#### 1.3.10.1 Ο ΧΑΛΚΟΣ ΣΤΗ ΘΡΕΨΗ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ

Τροφοπενίες χαλκού έχουν παρατηρηθεί σε όλο τον κόσμο. Συνολικά σε 23 χώρες παρουσιάζονται τροφοπενίες χαλκού στο σιτάρι, σε 12 χώρες στη βρώμη, το καλαμπόκι και το κριθάρι και σε 9 χώρες στο ρύζι (Shorrocks, Alloway 1987). Εδάφη που σχετίζονται με τροφοπενίες χαλκού είναι τα εξής:

- Histosols—οργανικά εδάφη στα οποία η διαθεσιμότητα του χαλκού βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα.
- Podzols – ξεπλυμένα εδάφη με μεγάλα ποσοστά άμμου που δεν έχουν την ικανότητα να συγκρατούν ικανοποιητικές ποσότητες ύδατος και θρεπτικών στοιχείων.
- Arenosols – αμμώδη εδάφη τα οποία δεν συγκρατούν ικανοποιητική ποσότητα ύδατος, με μικρή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), μικρή περιεκτικότητα σε θρεπτικά στοιχεία, χαμηλή περιεκτικότητα σε άργιλο και οργανική ουσία.
- Solonetz – νατριωμένα εδάφη με υψηλό ποσοστό ανταλλάξιμου νατρίου  $pH > 8$  και πολύ μικρό ποσοστό υγρασίας.
- Kastanozems – εδάφη στις ημίξηρες στέπες με μεγάλο ποσοστό οργανικής ουσίας, υψηλές τιμές  $pH$  στα οποία δεσμεύεται ο χαλκός. (Μήτσιος, 2004).

Εδάφη στα οποία παρατηρούνται συνήθως τοξικά συμπτώματα στα φυτά από το χαλκό είναι τα εξής:

- Εδάφη τα οποία περιέχουν σε μεγάλα ποσοστά ορυκτά και μεταλλεύματα του χαλκού.
- Εδάφη με καλλιέργειες που έχουν ψεκαστεί για πολλά χρόνια με χαλκούχα σκευάσματα και κυρίως με το μίγμα Bordeaux, προκειμένου να αντιμετωπιστούν διάφορες ασθένειες.

**Τα συμπτώματα τοξικής δράσης του χαλκού στα φυτά είναι τα εξής:**

- Καταστροφή των ιστών και επιμήκυνση ή διόγκωση των κυττάρων της ρίζας.
- Διαφοροποίηση της διαπερατότητας της κυτταροπλασματικής μεμβράνης των κυττάρων της ρίζας, με αποτέλεσμα τη διαφυγή των ιόντων  $K^+$  και  $PO_4^{3-}$ .
- Οξειδωση των λιπιδίων τα οποία βρίσκονται στη μεμβράνη των χλωροπλαστών και παρεμπόδιση της μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά τη φωτοσύνθεση.
- Ακινητοποίηση των ιόντων  $Cu^{2+}$  στα κυτταρικά τοιχώματα και περιορισμός της δυνατότητας κίνησης των συμπλόκων χαλκού – πρωτεϊνών στο κύτταρο.

Επίσης, η έλλειψη χαλκού στα φυτά συνήθως εμφανίζεται στα νεαρά και γηραιότερα φύλλα, στον ξυλώδη ιστό του φυτού και γενικότερα στο σύνολο του φυτού.

Τα αίτια της τροφοπενίας αυτά είναι τα εξής:

- Υψηλό pH.
- Μικρή εδαφική περιεκτικότητα σε άζωτο.
- Εδάφη με κακό αερισμό (συμπιεσμένα εδάφη).
- Αυξημένη υγρασία υποστρώματος.

Τα συμπτώματα της τροφοπενίας:

- Χλωρωτικά ή βαθυπράσινα φύλλα (ανάλογα το είδος του φυτού).
- Ανωμαλίες στο φλοιό του φυτού ενώ παρατηρούνται εξογκώματα με κόμμι.
- Βλαστοί με εξογκώματα με κόμμι.
- Μικροκαρπία.

Αντιμετώπιση:

Η τροφοπενία χαλκού είναι σπάνια και αντιμετωπίζεται εύκολα με ψεκασμό φυλλώματος με ένα αραιό διάλυμα θεικού χαλκού το οποίο πρέπει να εξουδετερώνεται με ασβέστη.

Η τοξικότητα του χαλκού εκδηλώνεται με συμπτώματα έλλειψης σιδήρου και τα κύρια συμπτώματά της είναι χλωρώσεις στα φύλλα και μειωμένος ρυθμός φωτοσύνθεσης. (Μήτσιος, 2004)

#### 1.3.10.2 ΠΡΟΣΛΗΨΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΑ ΦΥΤΑ

Η συγκέντρωση του χαλκού στους φυτικούς ιστούς είναι ανάλογη των επιπέδων του στο θρεπτικό ή στο εδαφικό διάλυμα (Schmidt et al. 1976, Cavallaro και McBride, 1978).

Σε αρκετές περιπτώσεις η μεταφορά και η πρόσληψη του χαλκού από τα φυτά γίνεται ενεργητικά, δηλαδή με κατανάλωση ενέργειας. Ωστόσο, όταν τα φυτά αναπτύσσονται σε ρυπασμένα εδάφη παρατηρείται παθητική μεταφορά και πρόσληψη του χαλκού.

**Οι βιοχημικές λειτουργίες του χαλκού μέσα στο φυτό παρουσιάζονται παρακάτω:**

- Στους ιστούς της ρίζας παρουσιάζεται κυρίως με τη μορφή συμπλόκου με οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους και με πρωτεΐνες.
- Υπάρχουν περιπτώσεις όπου ο χαλκός περιέχεται σε ενώσεις που δεν έχουν γνωστό βιοχημικό ρόλο, αλλά και σε ένζυμα τα οποία παίζουν καθοριστικό ρόλο στο μεταβολισμό των φυτών.
- Συμμετέχει σε μεγάλο αριθμό φυσιολογικών λειτουργιών που πραγματοποιούνται στο φυτό, όπως στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, της αναπνοής, της αναγωγής του αζώτου, της σύνθεσης των υδρογονανθράκων, του σχηματισμού και της αποικοδόμησης του τοιχώματος των κυττάρων, αλλά και στο μεταβολισμό των πρωτεϊνών.
- Ο χαλκός επηρεάζει τη μετακίνηση του νερού στα ξυλώδη αγγεία και ως αποτέλεσμα καθορίζει τη διαθεσιμότητα του νερού στο φυτό.
- Καθορίζει την παραγωγή των νουκλεϊκών οξέων (DNA και RNA). Συγκεκριμένα, η έλλειψή του αναστέλλει την παραγωγή των φυτών, καθώς ελαττώνεται σημαντικά η σποροπαραγωγή.
- Εμπλέκεται στους μηχανισμούς άμυνας των φυτών στις ασθένειες. Φυτά τα οποία έχουν πλεονάζοντα αποθέματα χαλκού, παρουσιάζουν ευαισθησία σε πολλές ασθένειες, ενώ η έλλειψή του σε αρκετές περιπτώσεις έδειξε ενίσχυση της αντίστασης των φυτών στις ασθένειες. (Μήτσιος, 2004)

Η κίνηση του χαλκού στο βλαστό καθορίζεται από το μεταβολισμό του αζώτου, διότι ο χαλκός σχηματίζει σταθερούς δεσμούς με τις αζωτούχες ομάδες των αμινοξέων. Λόγω της χαμηλής κινητικότητας του χαλκού στο φυτό, συσσωρεύεται σε μεγάλο ποσοστό στις ρίζες και στα φύλλα. Ελάχιστες ποσότητες του μετάλλου μετακινούνται προς τα νεότερα όργανα του φυτού, ενώ παράλληλα υπάρχει σημαντική τάση για συσσώρευση του χαλκού στα μέρη αναπαραγωγής του φυτού.

**Πίνακας IV. Χαρακτηριστικά συμπτώματα τροφοπεινών χαλκού σε διάφορα φυτά.**

<b>Φυτό</b>	<b>Συμπτώματα</b>
Μηλιά	Νεκρωτικές κηλίδες στα ακραία φύλλα και περιοχές έντονου καφέ χρώματος.
Βερικοκιά	Ακραία κλαδιά – κηλίδες έντονου ροζ χρώματος.
Εσπεριδοειδή	Ιδιαίτερα μεγάλα φύλλα κατσαρά και έντονου πράσινου χρώματος.
Καλαμπόκι	Χλωρωτικά φύλλα.
Ελιά	Τα νεαρά άκρα νεκρώνονται.
Πατάτα	Τα νεαρά φύλλα χάνουν την ελαστικότητά τους.
Καπνός	Τα ανώτερα φύλλα χάνουν την ελαστικότητά τους και την υγρασία τους.
	Ελαττώνεται σημαντικά η παραγωγή σπόρων.
Τομάτα	Οι ρίζες δεν αναπτύσσονται ικανοποιητικά.
	Περιορίζεται η ανθοφορία.
Σιτάρι	Τα νεότερα φύλλα κιτρινίζουν.
	Τα παλαιότερα φύλλα λυγίζουν και τελικά αποκόπτονται.

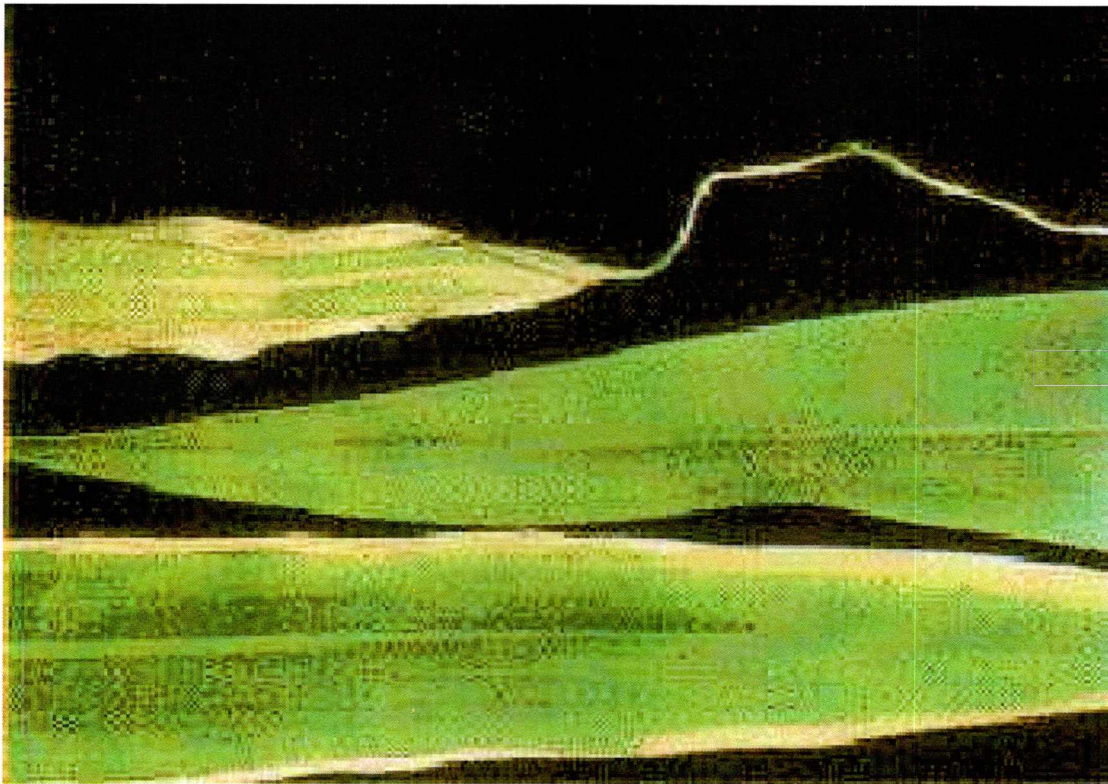
### ΤΡΟΦΟΠΕΝΙΕΣ ΧΑΛΚΟΥ



**Εικόνα 10. Σιτάρι (*Triticum* spp)**



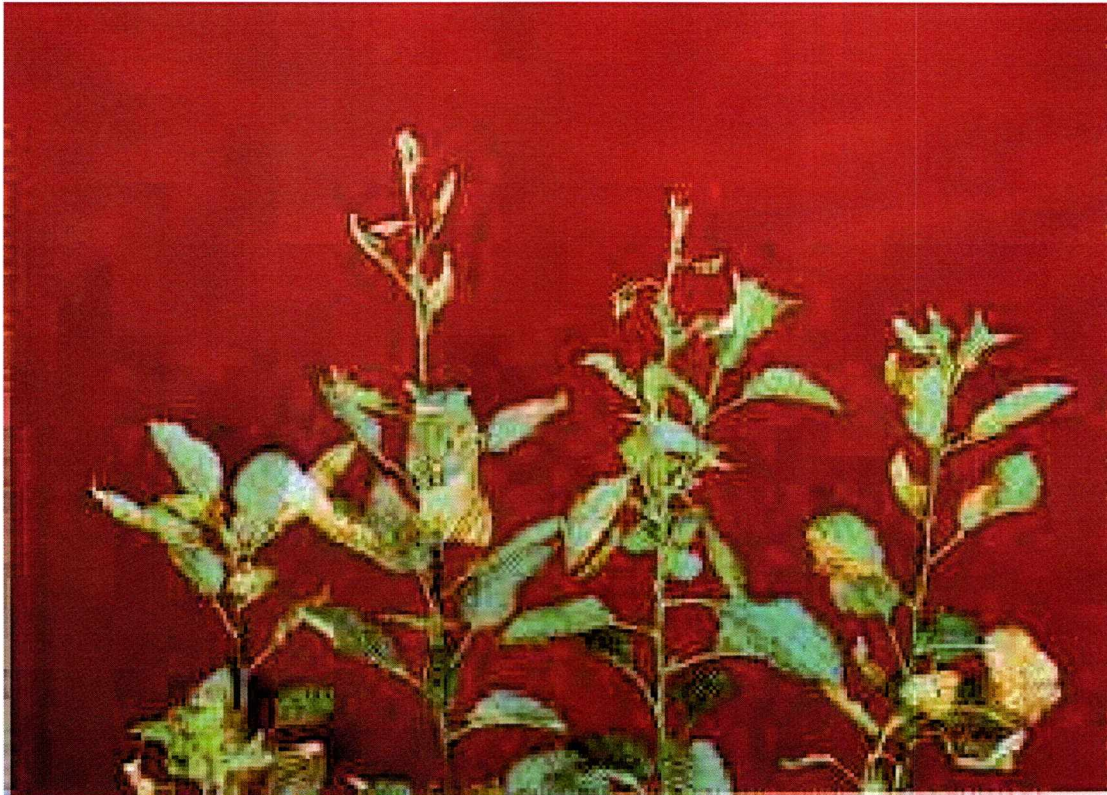
**Εικόνα 11. Καλαμπόκι (*Zea mays*)**



**Εικόνα 12. Καλαμπόκι (*Zea mays*)**



**Εικόνα 13. Βρώμη (*Avena sativa*)**



Εικόνα 14. Μηλιά (*Malus spp*)



Εικόνα 15. Πορτοκαλιά (*Citrus sinensis*)





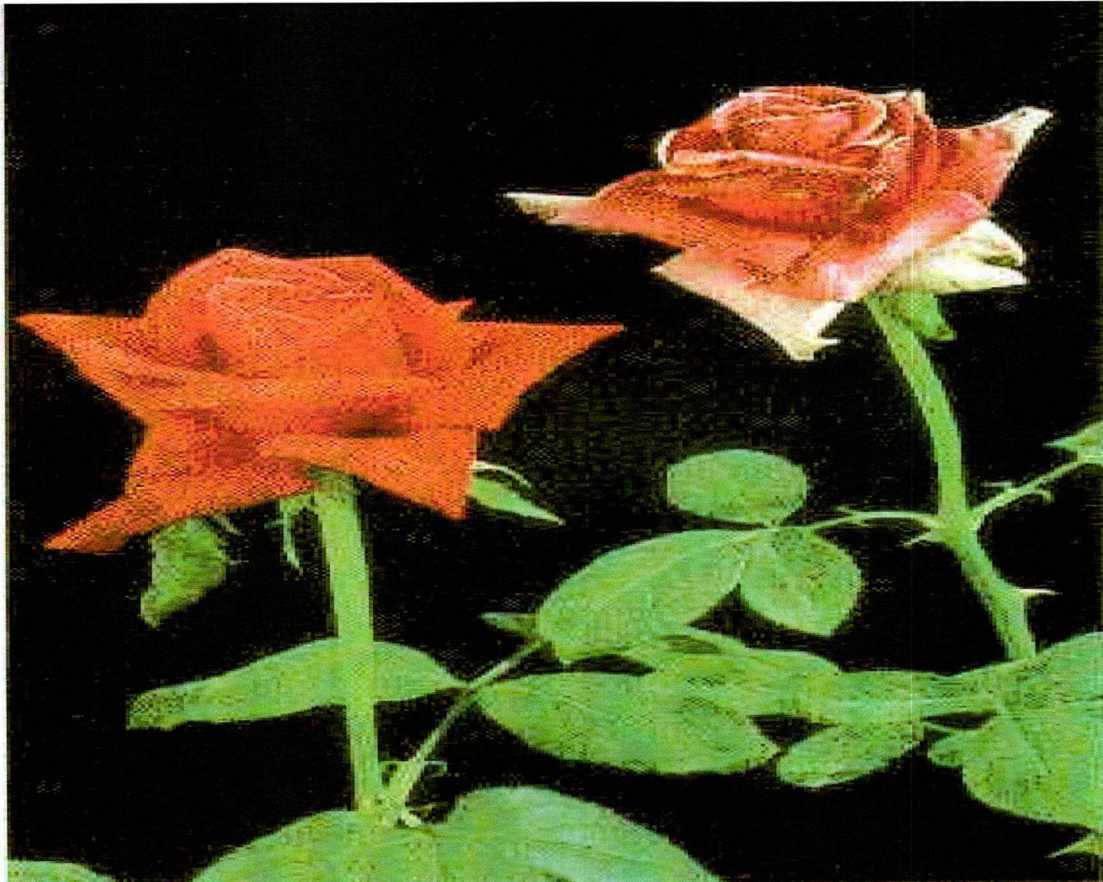
Εικόνα 16. Πορτοκαλιά(*Citrus sinensis*)



Εικόνα 17. Λεμονιά (*Citrus limon*)

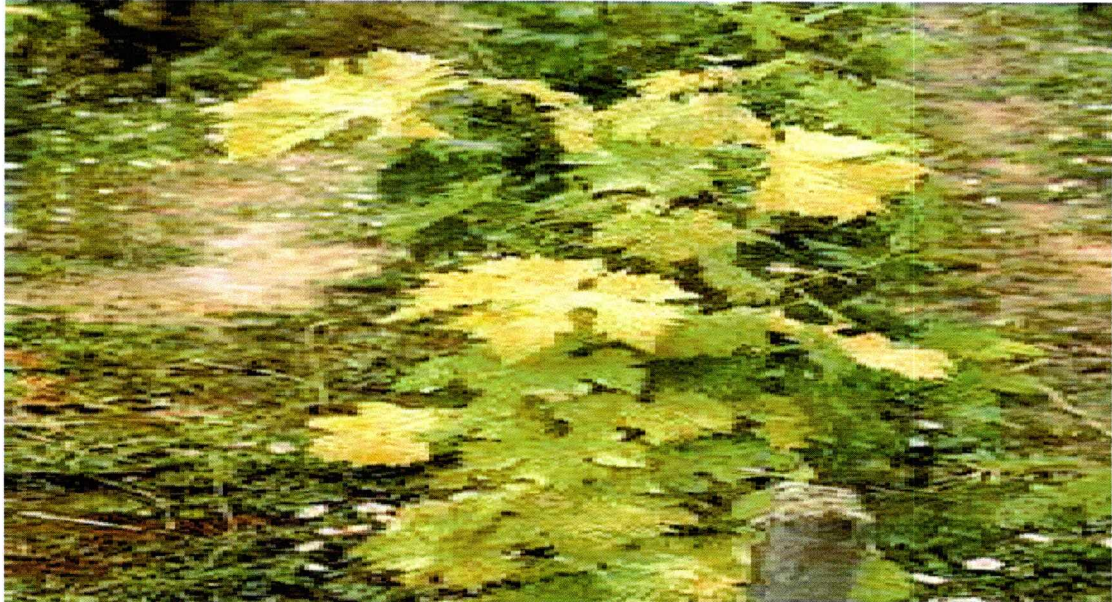


Εικόνα 18. Τομάτα (*Lycopersicon esculentum*)



Εικόνα 19. Τριανταφυλλιά (*Rosa hybrida*)

## ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΧΑΛΚΟΥ



Εικόνα 20. Αμπέλι (*Vitis vinifera*)



Εικόνα 21. Τριφύλλι (*Trifolium subterranean*)

### 1.3.11 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ

Αποτελεί ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο, τόσο στα φυτά όσο και στα ζώα. Ανευρίσκεται σε ποικιλία ενζύμων, όπως στην υπεροξειδάση του κυτοχρώματος C και στην υπεροξειδισμούτάση. Ορισμένα μαλάκια και αρθρόποδα έχουν ως μεταφορική ουσία των αναπνευστικών αερίων την αιμοκυανίνη (αντί της αιμοσφαιρίνης), η οποία περιέχει χαλκό. Στα ανώτερα ζώα έχει διαπιστωθεί ότι η παρουσία χαλκού διευκολύνει την απορρόφηση σιδήρου από τον οργανισμό. Η υπερβολική απόθεση χαλκού στους ιστούς προκαλεί τη Νόσο του Wilson, ενώ χρόνια έλλειψη χαλκού προκαλεί δυσλειτουργία στη σύνθεση της ντοπαμίνης, με συνέπεια την εμφάνιση κατάθλιψης, στη σύνθεση μελανίνης από τα δερματικά κύτταρα καθώς και δυσλειτουργίες στο μεταβολισμό των λιπών και των τριγλυκεριδίων ([http-3](#)).

### 1.3.12 ΧΡΗΣΕΙΣ

Χρήσεις του χαλκού εντοπίζονται σε πλήθος περιπτώσεων όπως:

- Στην ηλεκτρονική, για τις κατασκευές καλωδίων.
- Στη χημεία.
- Στη διατροφή, υπάρχει σε ελάχιστες ποσότητες σε όλα σχεδόν τα τρόφιμα.
- Σε διάφορες κατασκευές, όπως μαγειρικά σκεύη και σε κατασκευές κτιρίων (αγωγοί, σωληνώσεις).
- Κράματα χαλκού όπως ο ορείχαλκος και ο μπρούντζος που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή όπλων, αγαλμάτων, διακοσμητικών σκευών, μουσικών οργάνων κλπ. ([http-3](#))

### 1.3.13 ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ

Ο χαλκός σχετίζεται επίσης με την υγεία και την επηρεάζει αναλόγως με τη συγκέντρωσή του στον κάθε οργανισμό. Δηλαδή:

- Βοηθάει στην απορρόφηση και χρησιμοποίηση του σιδήρου.
- Συνθέτει ορισμένα οξειδωτικά ένζυμα.
- Ενισχύει το ανοσοποιητικό σύστημα.
- Συμβάλλει στην αιμοποίηση, το σχηματισμό της αιμοσφαιρίνης και τη μεταφορά οξυγόνου.

- Συμβάλλει στη λειτουργία του κεντρικού νευρικού συστήματος.
- Συνδέεται με τον σακχαρώδη διαβήτη (βοηθά στη μείωση του σακχάρου στο αίμα).
- Συμμετέχει στη διαδικασία παραγωγής ενέργειας.
- Συνθέτει την ελαστίνη (πρωτεΐνη).
- Συμμετέχει στο σχηματισμό των οστών και του συνδετικού ιστού.
- Παίρνει μέρος στο μεταβολισμό της χοληστερόλης και της γλυκόζης.
- Επηρεάζει την πήξη του αίματος και τους καρδιακούς παλμούς.
- Συνδέεται με τον καρκίνο (παχέος εντέρου) όταν βρίσκεται σε μεγάλη ανεπάρκεια.

Τέλος, πρόκειται για ένα μέταλλο το οποίο δεν είναι επιβλαβές για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, είναι πλήρως ανακυκλώσιμος και επιπρόσθετα, διαθέτει ορισμένες αντιμικροβιακές ιδιότητες. ([http-4](#))

#### 1.4 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (ΦΑΑ) είναι μια τεχνική προσδιορισμού διαφόρων στοιχείων η οποία βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός στοιχείου που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση.

Η ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου γίνεται είτε με φλόγα (φλογοφασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης) είτε με ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο (άφλογη φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης).

Η διέγερση των ατόμων γίνεται με απορρόφηση ακτινοβολίας η οποία παράγεται από μία εξωτερική πηγή και διαβιβάζεται μέσα από το νέφος των ατόμων. Η ενέργεια που παρέχεται αντιστοιχεί σε αυτή που απαιτείται για μία ηλεκτρονική μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη κατάσταση. Η θερμοκρασία της φλόγας πρέπει να διατηρείται κατά το δυνατό χαμηλή σε τέτοιο επίπεδο, ώστε η ενέργεια της φλόγας να επαρκεί για την ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Στη ΦΑΑ ενδιαφέρει ο αριθμός των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, ο οποίος αντιπροσωπεύει την πλειονότητα των ατόμων μέσα στη φλόγα.

Υπάρχουν δύο τύποι φασματοφωτομέτρων ατομικής απορρόφησης και είναι οι απλής δέσμης και διπλής δέσμης. Η ακτινοβολία παράγεται από την πηγή (λυχνία κοίλης μεθόδου) και διέρχεται διαδοχικά μέσα από τη φλόγα και έξω από αυτή, μέσα από τον αέρα με τη βοήθεια τεμαχιστής δέσμης. Μετά τη φλόγα, οι δύο ακτινοβολίες ακολουθούν την ίδια οπτική διαδρομή μέχρι τον ανιχνευτή.

Αν οι ισχείς των δύο ακτινοβολιών είναι ίσες, τότε το σήμα στην έξοδο του ενισχυτή εναλλασσόμενου ρεύματος είναι μηδέν. Αν υπάρχει διαφορά στις δύο ισχείς, τότε παράγεται εναλλασσόμενο σήμα, το οποίο στη συνέχεια ενισχύεται. Ο καταμερισμός της ακτινοβολίας σε σειρά διαδοχικών σημάτων διευκολύνει την ηλεκτρονική διάκριση των σημάτων που προέρχονται από τις δύο δέσμες. Ακόμα, είναι δυνατή η διάκριση του εναλλασσόμενου σήματος από το συνεχές σήμα που οφείλεται στην ακτινοβολία της φλόγας, με τη χρήση ενισχυτή εναλλασσόμενου ρεύματος. Ο ενισχυτής απομακρύνεται μόνο σε σήματα διαμορφωμένα στη συχνότητα του τεμαχιστή. Το ενισχυμένο σήμα οδηγείται στο όργανο μέτρησης.

Οι βασικές μονάδες των φασματοφωτόμετρων ατομικής απορρόφησης είναι:

- Το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας (λυχνίες)
- Εκνεφωτής και καυστήρας
- Καύσιμο και οξειδωτικό
- Φλόγα
- Μονοχρωμάτορας
- Ανιχνευτής
- Ενισχυτής
- Όργανο μέτρησης

## 1.5 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Σε κατάσταση ισορροπίας, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της στο διάλυμα. Πάνω σ' αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης, οι οποίες στηρίζονται σε διαφορετικές παραδοχές και προσομοιάζουν τη διαδικασία της προσρόφησης διαφορετικά. Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί από τον προσροφητή είναι

συνάρτηση τόσο των χαρακτηριστικών της προσροφημένης ουσίας και της συγκέντρωσής της όσο και της θερμοκρασίας. Κατόπιν, εξετάζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της προσρόφησης. Αυτές είναι οι ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.

### 1.5.1 ΕΞΙΣΩΣΗ LANGMUIR

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

$$A + S \xrightleftharpoons{K_d} A \dots S$$

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

όπου:

P = πίεση του αερίου

1-θ = ακάλυπτο κλάσμα της επιφάνειας

θ = κλάσμα επιφάνειας που έχει καλυφθεί με το προσροφούμενο υλικό σε μονομοριακό στρώμα

$R_a$  = ταχύτητα προσρόφησης του υλικού Α πάνω στην επιφάνεια S

$R_d$  = ταχύτητα εκρόφησης

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 όμως να σημειωθεί ότι η εξίσωση Langmuir (Metcalf και Eddy, 1991):

- Ισχύει με την προϋπόθεση ότι σχηματίζεται μονομοριακό στρώμα προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια.
- Επίσης, ισχύει αν 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).

### 1.5.2 ΕΞΙΣΩΣΗ FREUNDLICH

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

$\theta = AP^\beta$  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.

Έτσι:  $\beta = \frac{RT}{\Delta H_\alpha^0 / \ln \theta}$  όπου  $\ln \theta < 0$ , 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.

### 1.5.3 ΕΞΙΣΩΣΗ 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).

### 1.6 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

#### Επίδραση της θερμοκρασίας

Η εξάρτηση της απορρόφησης από την θερμοκρασία σχετίζεται με ποικίλες θερμοδυναμικές παραμέτρους. Για την μελέτη της θερμοδυναμικής της απορρόφησης, διεξήχθησαν μελέτες απορρόφησης σε διάφορες θερμοκρασίες. Αν η ικανότητα απορρόφησης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σε μια συγκεκριμένη αρχική συγκέντρωση σημαίνει ότι η απορρόφηση είναι μια εξώθερμη διαδικασία. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας υπολογίζεται από τον τύπο :

$$\Delta G^0 = -R * T * \ln K_C$$

Η σταθερά ισορροπίας  $K_C$  για κάθε θερμοκρασία δίδεται από τον τύπο :

$$K_C = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}}$$

Τα  $\Delta H^0$  και  $\Delta S^0$  υπολογίζονται από την εξίσωση του Van'tHoff:

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

Τα  $\Delta H^{\circ}$  και  $\Delta S^{\circ}$  υπολογίζονται από την κλίση της γραφικής παράστασης του  $\ln K_c$  σε συνάρτηση με το  $1/T$  όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:

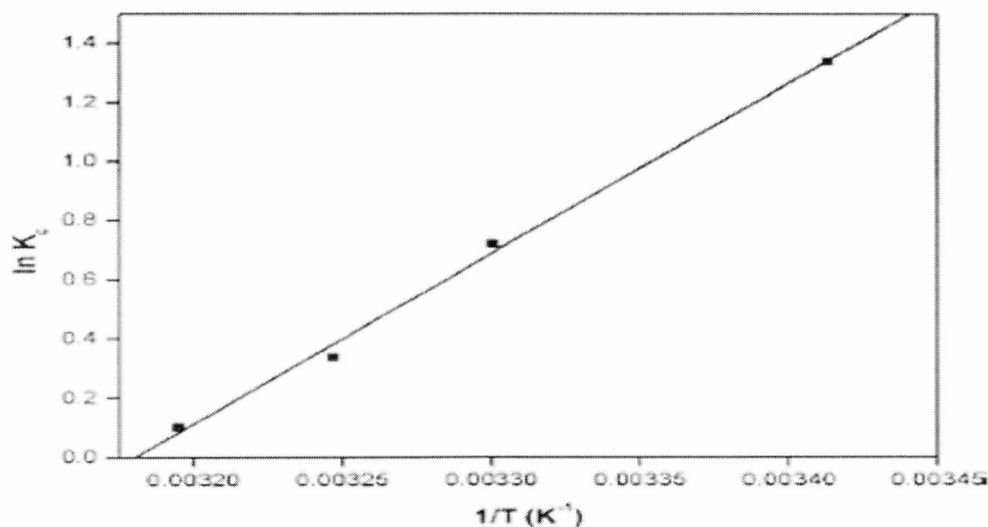


Fig. 3. Van't Hoff plot for the adsorption of Cu(II) removal. Conditions: adsorbent dosage 0.5 g/100 ml, pH 6.0, initial concentration  $20 \text{ mg l}^{-1}$ .

Όταν οι μεταβολές της ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta G^{\circ}$ ) είναι αρνητικές η απορρόφηση είναι αυθόρμητη και θερμοδυναμικά ευνοϊκή. Οι αρνητικές τιμές του  $\Delta G^{\circ}$  σημαίνουν μεγαλύτερη κινητήρια δύναμη όσον αφορά την διαδικασία απορρόφησης. Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται και η τιμή του  $\Delta G^{\circ}$  μειώνεται σημαίνει μικρότερη κινητήρια δύναμη και επομένως μικρότερη ικανότητα απορρόφησης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Όταν οι τιμές του  $\Delta H^{\circ}$  είναι αρνητικές σημαίνει ότι η διαδικασία απορρόφησης είναι εξώθερμη στην φύση. Οι αρνητικές τιμές του  $\Delta S^{\circ}$  σημαίνουν υψηλότερης τάξης αντίδραση κατά την διάρκεια της απορρόφησης ενός στοιχείου από την επιφάνεια προσρόφησης.

## 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

#### 2.1.1 ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΑΓΡΙΑΓΚΙΝΑΡΑΣ

Η ενεργοποίηση της αγριαγκινάρας έγινε υπό τον εξής τρόπο:

Τοποθετήθηκαν 10 g αγριαγκινάρας υπό μορφή pellets σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml. Κατόπιν προστέθηκαν 20 ml HCl 4N και αφέθηκε σε ηρεμία για 24 ώρες. Στη συνέχεια, ακολούθησε διήθηση του διαλύματος και ξέπλυμα του ηθμού που περιείχε το στερεό έως ότου το pH του νερού ξεπλύματος να είναι το ίδιο με αυτό του απιονισμένου νερού που χρησιμοποιήθηκε για το ξέπλυμα. Κατόπιν, το φίλτρο που περιείχε το στερεό τοποθετήθηκε στο πυριατήριο στους 60°C για 24 ώρες και κατόπιν μεταφέρθηκε σε πλαστικό φιαλίδιο.

#### 2.1.2 ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΑΓΡΙΑΓΚΙΝΑΡΑ

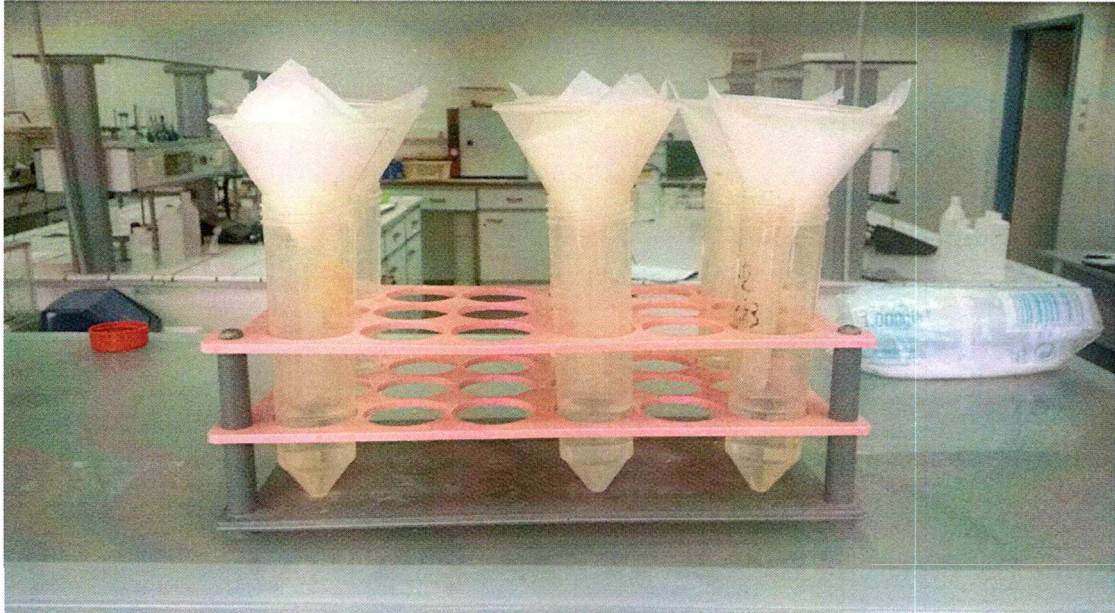
Το πείραμα ξεκίνησε με τη ζύγιση από το πλαστικό φιαλίδιο, στο οποίο είχαμε μεταφέρει το τελικό διήθημα της αγριαγκινάρας, περίπου 0,03 g αγριαγκινάρας τα οποία τοποθετήθηκαν σε κάθε ένα από τα 11 πλαστικά φιαλίδια τύπου falcon των 50 ml. Κατόπιν, προστέθηκαν ανά φιαλίδιο με τη χρήση σιφωνίου 15 ml των 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 40, 60, 80 και 100 ppm Cu αντίστοιχα και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στο πυριατήριο στους 20°C σε συνεχή ανακίνηση για 24 ώρες. Την επόμενη τα φιαλίδια διηθήθηκαν το καθένα σε άλλο φιαλίδιο με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού. Στο διήθημα που προέκυψε προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Cu με ατομική απορρόφηση. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 20, 40 και 60°C και σε τρεις επαναλήψεις για κάθε θερμοκρασία.



**Εικόνα 22. Ξέπλυμα ενεργοποιημένης αγριαγκινάρας.**

“Μελέτη της προσρόφησης του χαλκού από την αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*)  
σε διάφορες θερμοκρασίες”

---



**Εικόνα 23. Διαδικασία της διήθησης.**



**Εικόνα 24. Διήθηση.**

“Μελέτη της προσρόφησης του χαλκού από την αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*) σε διάφορες θερμοκρασίες”



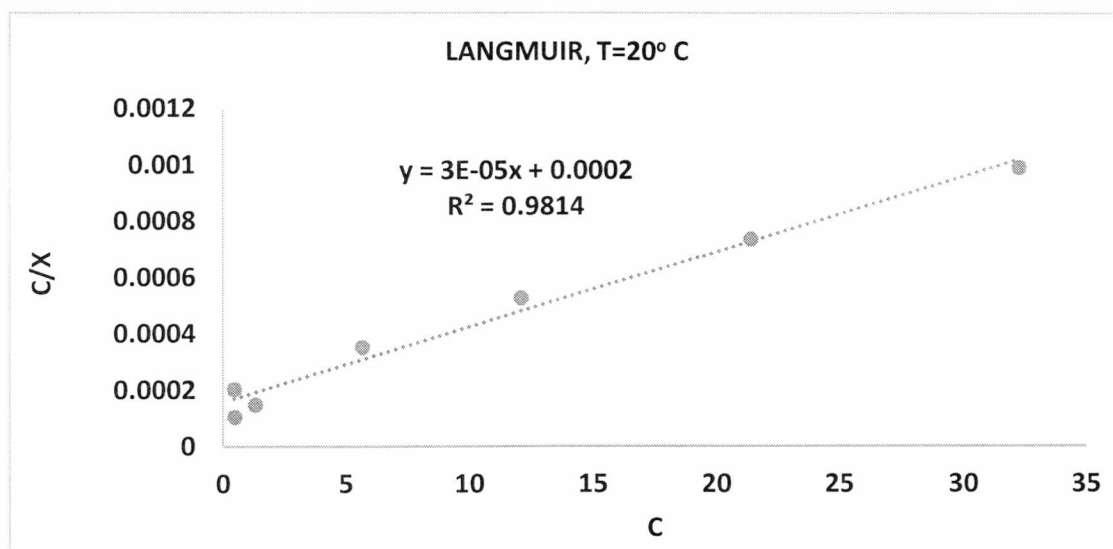
Εικόνα 25. Προετοιμασία διαλύματος Cu.



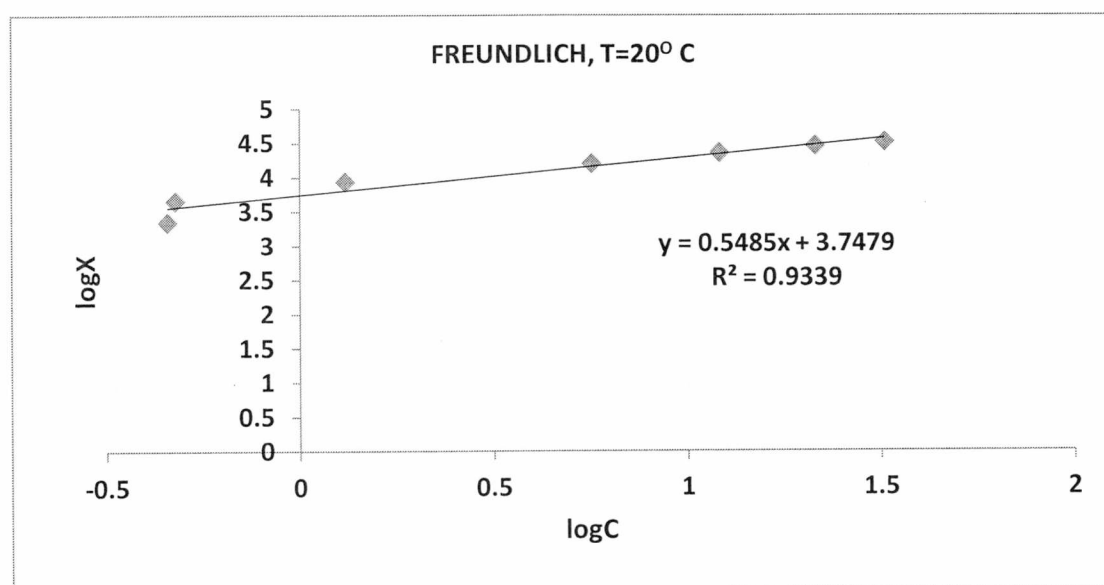
Εικόνα 26. Ανακινητήρας εντός πυριατηρίου.

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα προσρόφησης Langmuir, Freundlich και Temkin για τους 20°C προέκυψαν τα κάτωθι διαγράμματα:

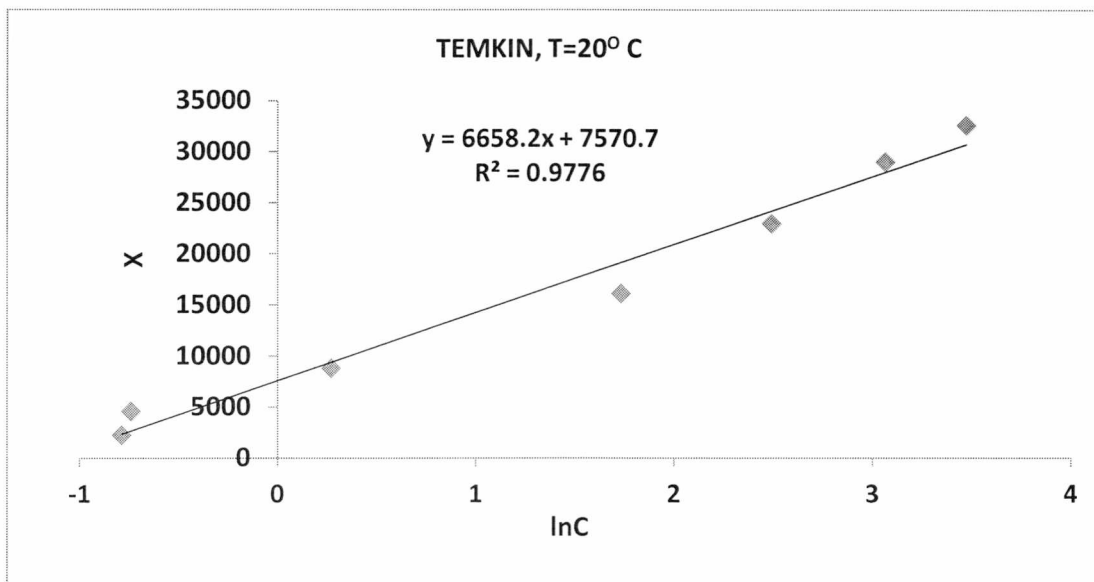


Διάγραμμα 1. Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας και της προσροφημένης ποσότητας χαλκού (C/X) προς την συγκέντρωση ισορροπίας (C), (X=mg Cu/Kg αγριαγκινάρας, C=mg Cu/L) ισόθερμος Langmuir στους 20 °C.



Διάγραμμα 2. Ο δεκαδικός λογάριθμος της προσροφημένης ποσότητας χαλκού (X) προς τον δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας (C), (X = mg Cu/Kg αγριαγκινάρας, C=mg Cu/L) ισόθερμος Freundlich στους 20 °C.

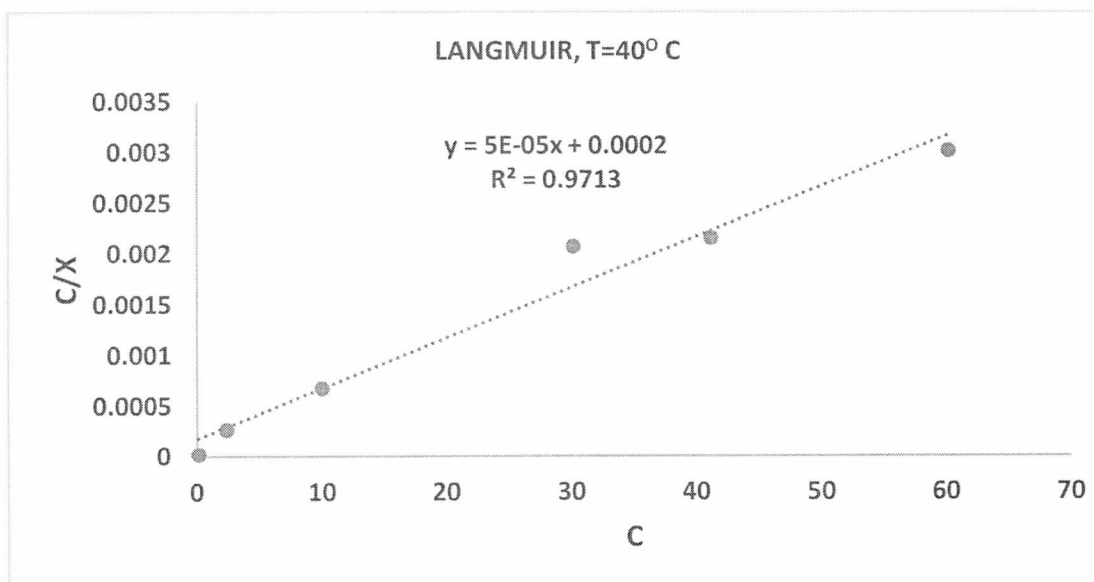




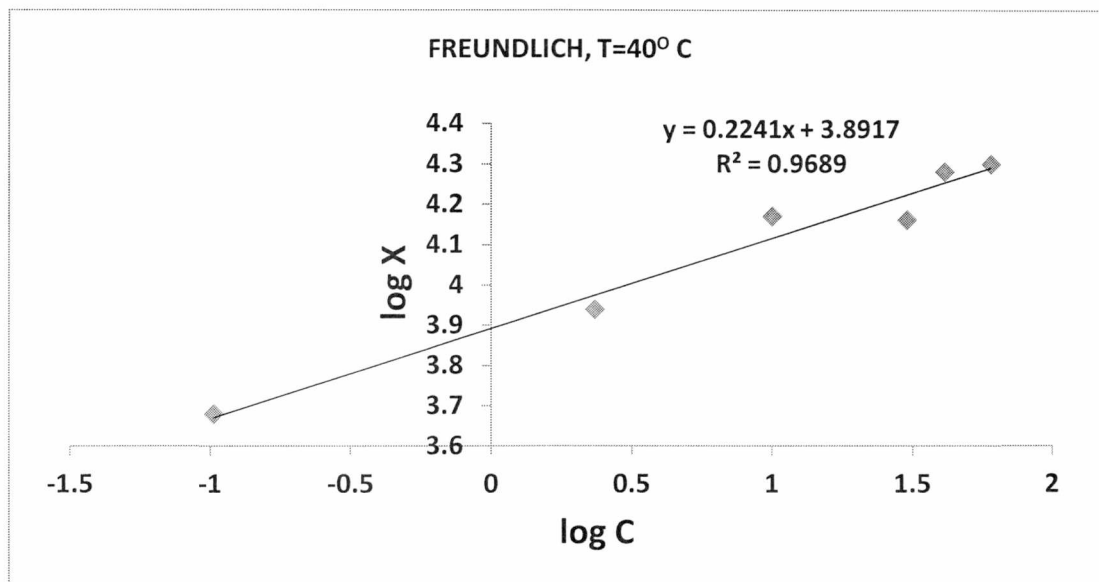
Διάγραμμα 3. Η προσροφημένη ποσότητα χαλκού (X) προς τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας (C), (X = mg Cu/Kg αγριαγκινάρας, C = mg Cu/L) ισόθερμος Temkin στους 20<sup>0</sup>C.

Η τιμή του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) έδειξε άριστη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων και στα τρία μοντέλα και η σειρά προσαρμογής στους 20<sup>0</sup>C είναι Langmuir>Temkin>Freundlich.

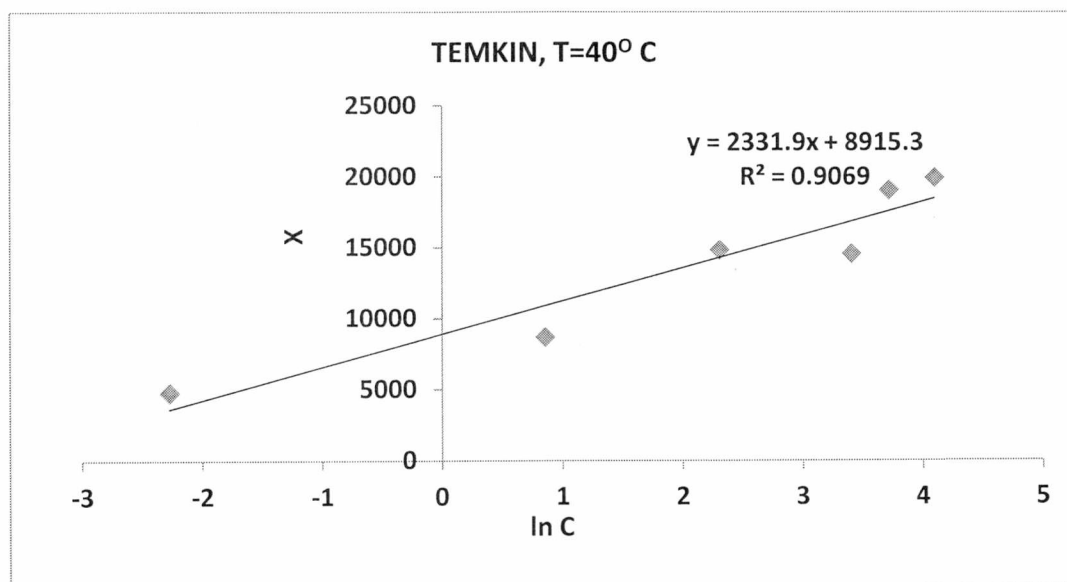
Για τους 40<sup>0</sup>C :



Διάγραμμα 4. Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας και της προσροφημένης ποσότητας χαλκού (C/X) προς την συγκέντρωση ισορροπίας (C), (X = mg Cu/Kg αγριαγκινάρας, C = mg Cu/L) ισόθερμος Langmuir στους 40<sup>0</sup>C.

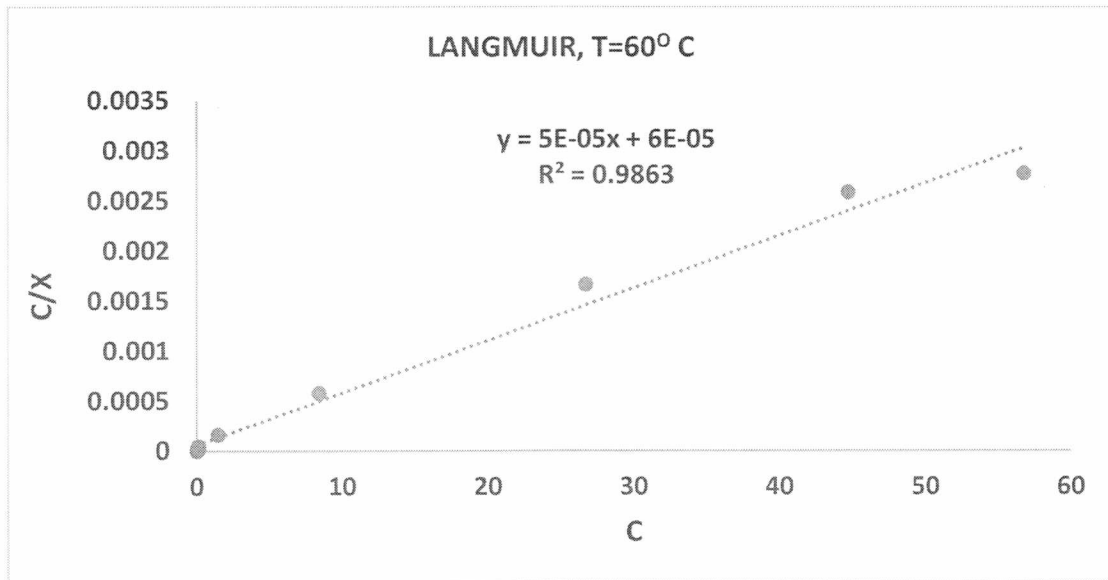


Διάγραμμα 5. Ο δεκαδικός λογάριθμος της προσροφημένης ποσότητας χαλκού (X) προς τον δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας (C), (X = mg Cu/Kg αγριαγκινάρας, C = mg Cu/L) ισόθερμος Freundlich στους 40 °C.

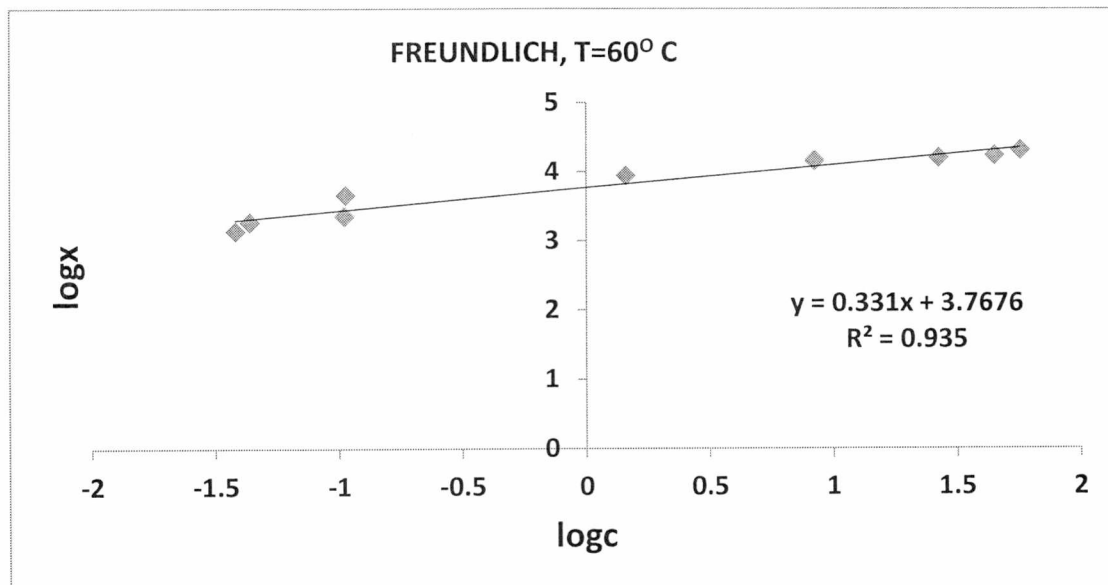


Διάγραμμα 6. Η προσροφημένη ποσότητα χαλκού (X) προς το λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας (C), (X = mg Cu/Kg αγριαγκινάρας, C = mg Cu/L) ισόθερμος Temkin στους 40 °C.

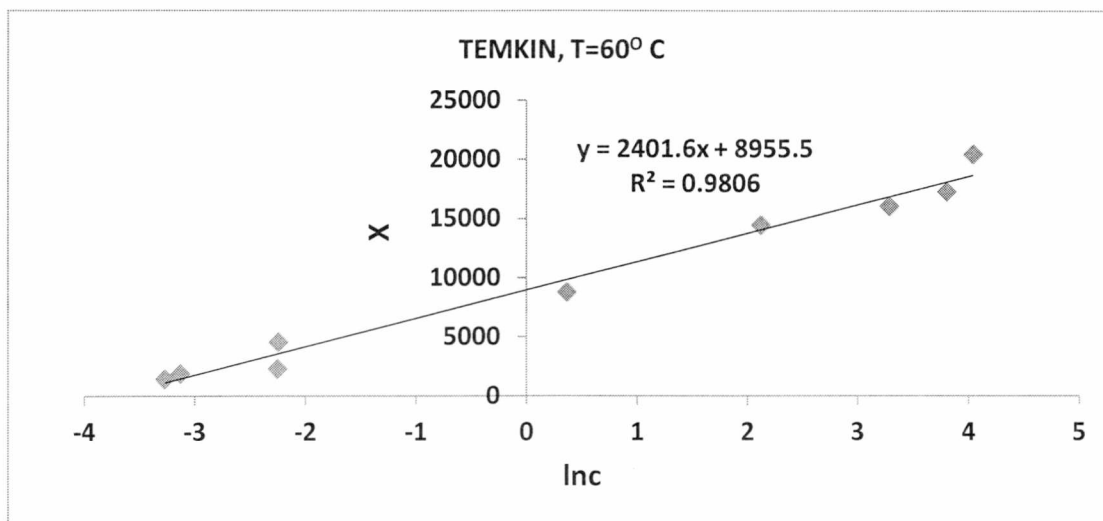
Για τους 60°C :



Διάγραμμα 7. Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας και της προσροφημένης ποσότητας χαλκού (C/X) προς τη συγκέντρωση ισορροπίας (C) , (X = mg Cu/Kg αγριαγκινάρας, C = mg Cu/L) ισόθερμος Langmuir στους 60 °C.

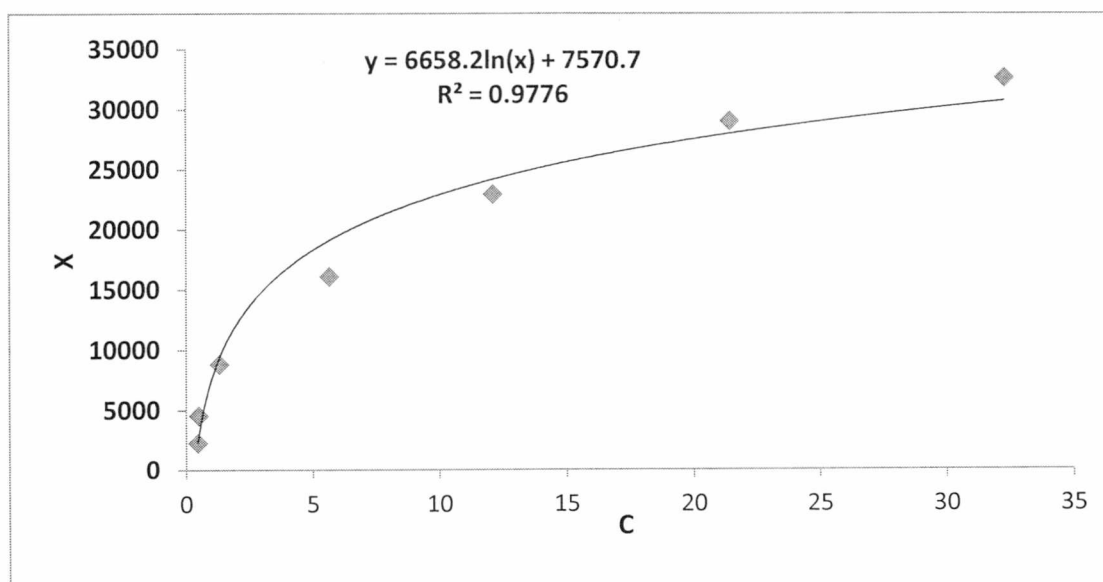


Διάγραμμα 8. Ο δεκαδικός λογάριθμος της προσροφημένης ποσότητας χαλκού (X) προς τον δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) , (X = mg Cu/Kg αγριαγκινάρας, C = mg Cu/L) ισόθερμος Freundlich στους 60 °C.

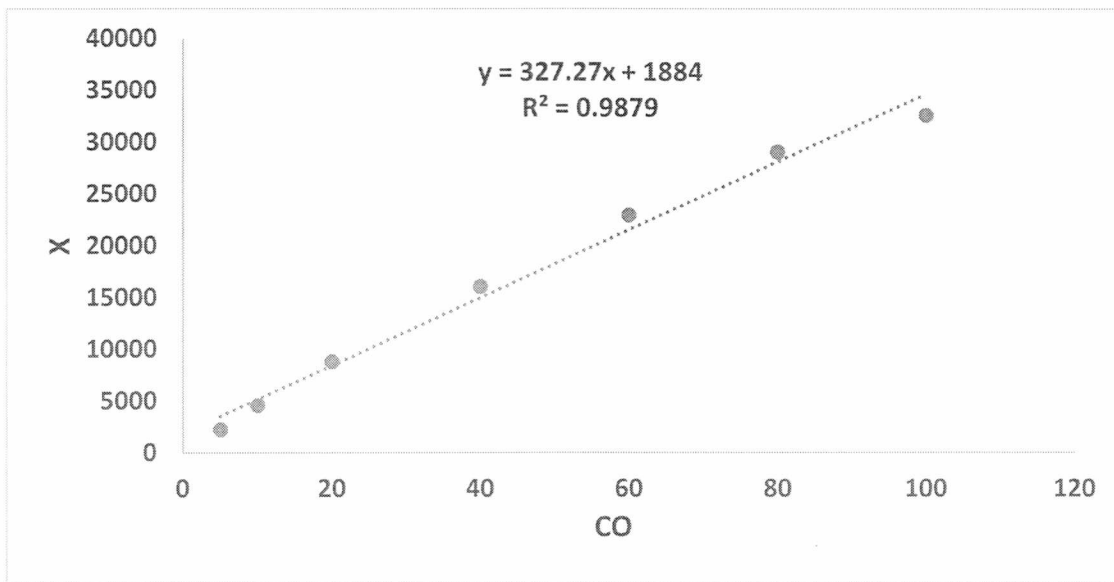


Διάγραμμα 9. Η προσροφημένη ποσότητα χαλκού (X) προς τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας (lnC) , (X = mgCu/Kg αγριαγκινάρας, C = mgCu/L) ισόθερμος Temkin στους 60 °C.

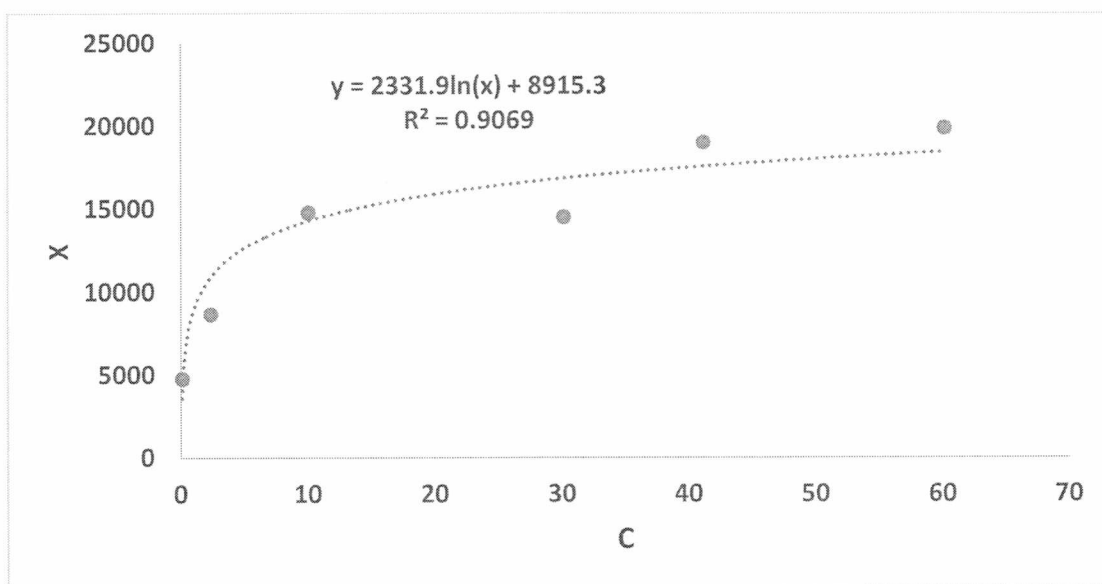
Από τα διαγράμματα 1 έως 9 και τις τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) προκύπτει άριστη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων και στα τρία μοντέλα και η σειρά προσαρμογής στους 20°C και στους 60°C είναι Langmuir>Temkin>Freundlich ενώ στους 40°C είναι Langmuir>Freundlich>Temkin.



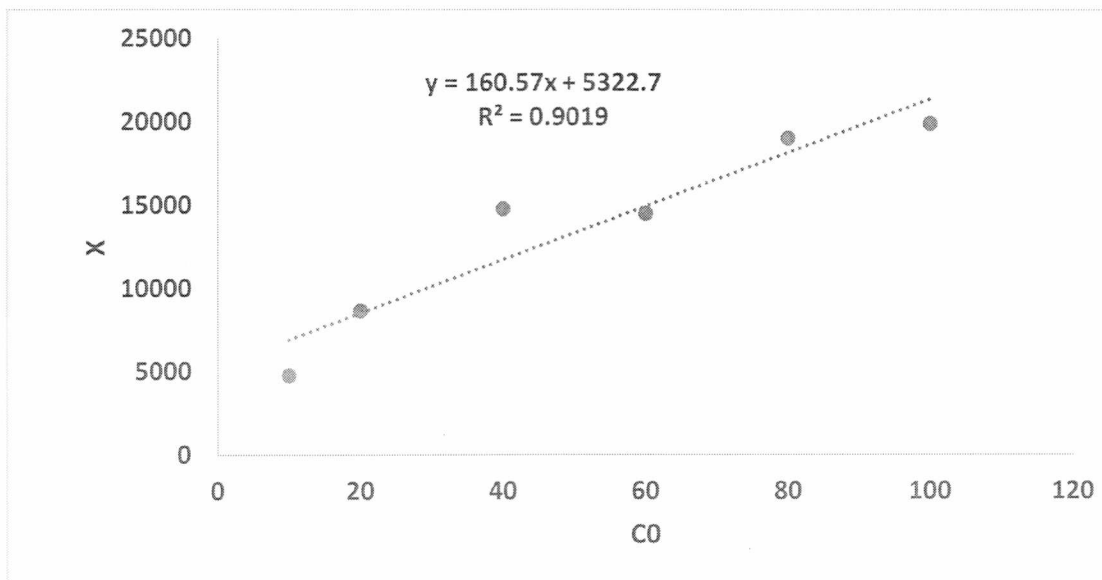
Διάγραμμα 10. Η προσρόφηση του χαλκού (χ σε mg/kg) από την αγριαγκινάρα σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του χαλκού (mg/L) στην ισορροπία στους 20°C.



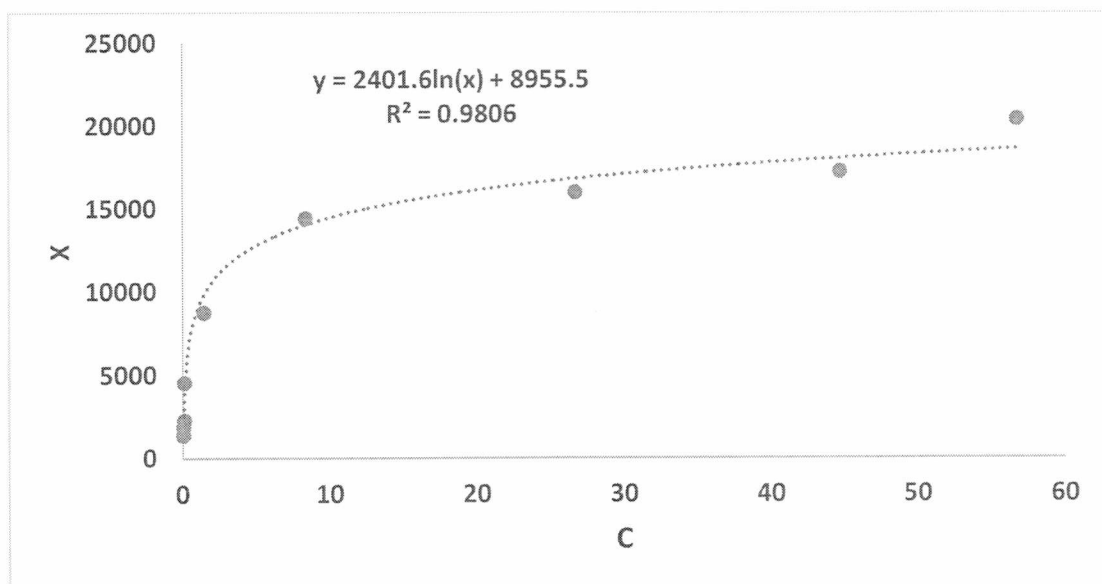
Διάγραμμα 11. Η προσρόφηση του χαλκού από την αγριαγκινάρα (mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του χαλκού (mg/l) στο διάλυμα στους 20°C.



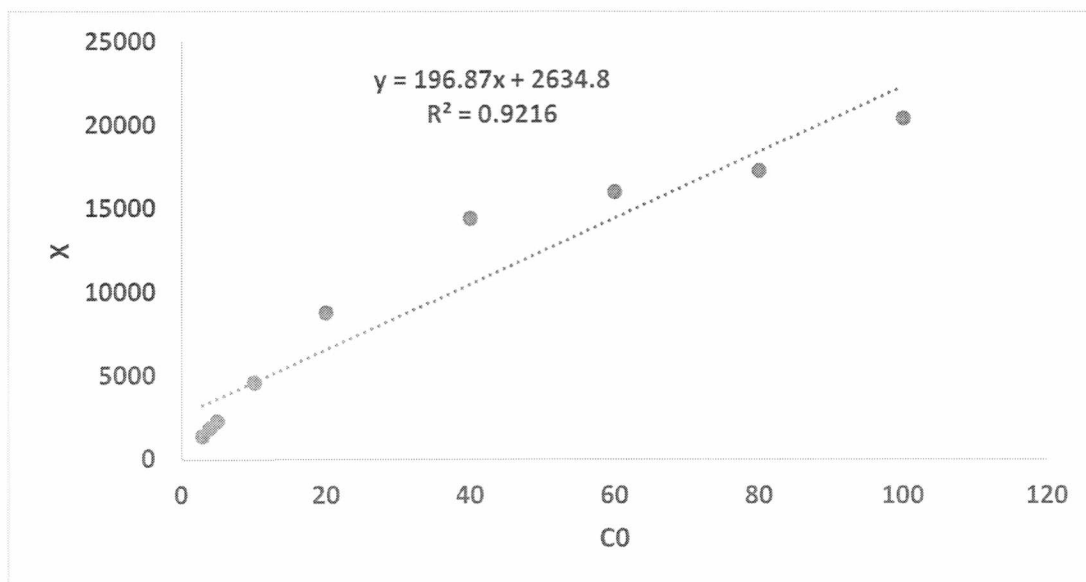
Διάγραμμα 12. Η προσρόφηση του χαλκού (Cu σε mg/kg) από την αγριαγκινάρα σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του χαλκού (mg/l) στην ισορροπία στους 40°C.



Διάγραμμα 13. Η προσρόφηση του χαλκού από την αγριαγκινάρα ( $\chi$  σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του χαλκού (mg/l) στο διάλυμα στους 40° C.



Διάγραμμα 14. Η προσρόφηση του χαλκού (σε mg/kg) από την αγριαγκινάρα σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του χαλκού (σε mg/l) στην ισορροπία στους 60°C.



**Διάγραμμα 15.** Η προσρόφηση του χαλκού από την αγριαγκινάρα ( $\chi$  σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του χαλκού ( $C_0$  σε mg/l) στο διάλυμα στους  $60^\circ\text{C}$ .

Από τα διαγράμματα 10, 12, 14 προκύπτει λογαριθμική συσχέτιση μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας χαλκού και της συγκέντρωσης χαλκού στην ισορροπία. Αυτό σημαίνει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση του χαλκού αυξάνει λογαριθμικά και η προσρόφηση του χαλκού από την αγριαγκινάρα στους  $20$ ,  $40$  και  $60^\circ\text{C}$ .

Από τα διαγράμματα 11, 13, 15 και την τιμή του  $R^2$  προκύπτει ότι όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση του χαλκού αυξάνει γραμμικά και η προσρόφηση του χαλκού από την αγριαγκινάρα στους  $20$ ,  $40$  και  $60^\circ\text{C}$ .

**Πίνακας V.** Οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) και οι τιμές των σταθερών  $a$ ,  $b$ ,  $q_{\text{max}}$ ,  $K$  της ισόθερμης Langmuir για την προσρόφηση του χαλκού από την αγριαγκινάρα στους  $20$ ,  $40$  και  $60^\circ\text{C}$ .

Θερμοκρασία	a	b	$R^2$	$q_{\text{max}}$	K
20	0,0002	0,00003	0,9814	33333,3	0,15
40	0,0002	0,00005	0,9713	20000	0,25
60	0,00006	0,00005	0,9863	20000	0,8333

Από τον πίνακα V προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση του χαλκού από την αγριαγκινάρα στους  $20^\circ\text{C}$  είναι  $33333,3$  mg/kg. Κατόπιν καθώς αυξάνει η

θερμοκρασία από τους 20 στους 40 °C η προσρόφηση μειώνεται στα 20000 mg/kg και παραμένει στην τιμή αυτή μέχρι τους 60 °C . Η τιμή του  $a$  είναι η ίδια και στους 20 και στους 40°C και ίση με 0,0002, ενώ στους 60 μειώνεται στο 0,00006. Η τιμή του  $b$  στους 20 είναι 0,00003 και καθώς αυξάνει η θερμοκρασία στους 40 και στους 60 βαθμούς αυξάνει η τιμή του  $b$  και γίνεται 0,00005. Επίσης, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει και η τιμή της  $K$ . Οι τιμές του  $R^2$  δείχνουν καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στους 60°C και στους 20 απ’ ότι στους 40 για την ισόθερμη Langmuir.

**Πίνακας VI.** Οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) και οι τιμές των σταθερών  $a$ ,  $\beta$  της ισόθερμης Freundlich για την προσρόφηση του χαλκού από την αγριαγκινάρα στους 20, 40 και 60°C

Freundlich  $0 < \beta < 1$

Θερμοκρασία	$\beta$	$a$	$R^2$
20	0,5485	3,7479	0,9339
40	0,2241	3,8917	0,9689
60	0,331	3,7676	0,935

Στον πίνακα VI παρατηρείται ο υψηλότερος ρυθμός προσρόφησης χαλκού ( $\beta$ ) από την αγριαγκινάρα στους 20°C και ο χαμηλότερος στους 40 °C. Η σταθερά ( $a$ ) παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή στους 40°C και την μικρότερη τιμή στους 20°C. Τέλος, οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) δηλώνουν την καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Freundlich στους 40°C και την χειρότερη στους 20.

**Πίνακας VII.** Οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) και οι τιμές των σταθερών  $a$ ,  $\beta$  της ισόθερμης Temkin για την προσρόφηση του χαλκού από την αγριαγκινάρα στους 20, 40 και 60°C.

Temkin

Θερμοκρασία	$\beta$	$a$	$R^2$
20	6658,2	7570,7	0,9776
40	2331,9	8915,3	0,9069
60	2401,6	8955,5	0,9806



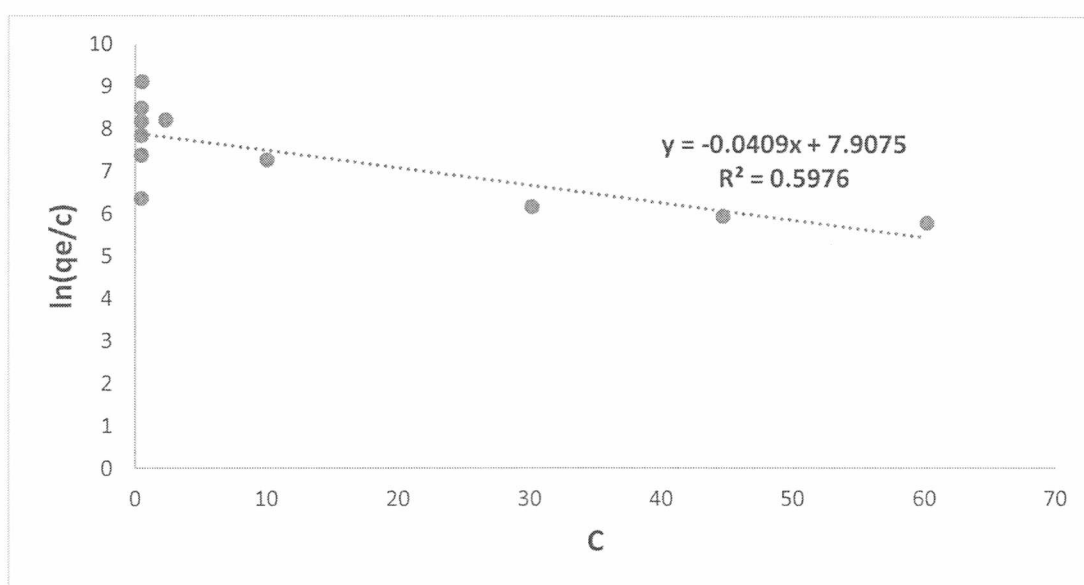
Από τον πίνακα VII προκύπτει ότι η τιμή της σταθεράς  $\alpha = RTX_{\max} \ln(A/B)$  αυξάνει καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, ενώ η τιμή της σταθεράς  $\beta = RTX_{\max}/B$  μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. όπου  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία,  $A=e^{a/b}$  και  $B$  σταθερές. Τέλος, οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) δηλώνουν την καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Temkin στους  $60^\circ\text{C}$  και τη χειρότερη στους  $40^\circ\text{C}$ .

### 3.1ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

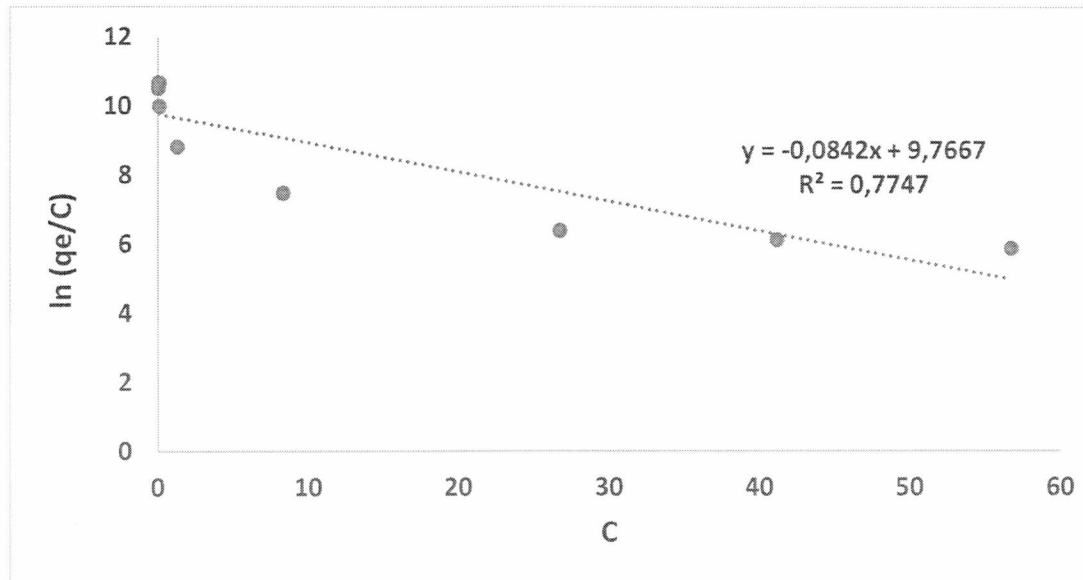
#### 3.1.1 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΓΡΙΑΓΚΙΝΑΡΑ.

Για τον υπολογισμό του  $\Delta G, \Delta H, \Delta S$  αρχικά υπολογίστηκε το  $\ln K$  από τις γραφικές παραστάσεις του  $\ln(q_e/C)$  συναρτήσει του  $C$  ( $\ln(q_e/C) = aC + b$  όπου  $b = \ln K$ ) για κάθε θερμοκρασία και κατόπιν τα  $\Delta G, \Delta H, \Delta S$  υπολογίζονται από τους τύπους

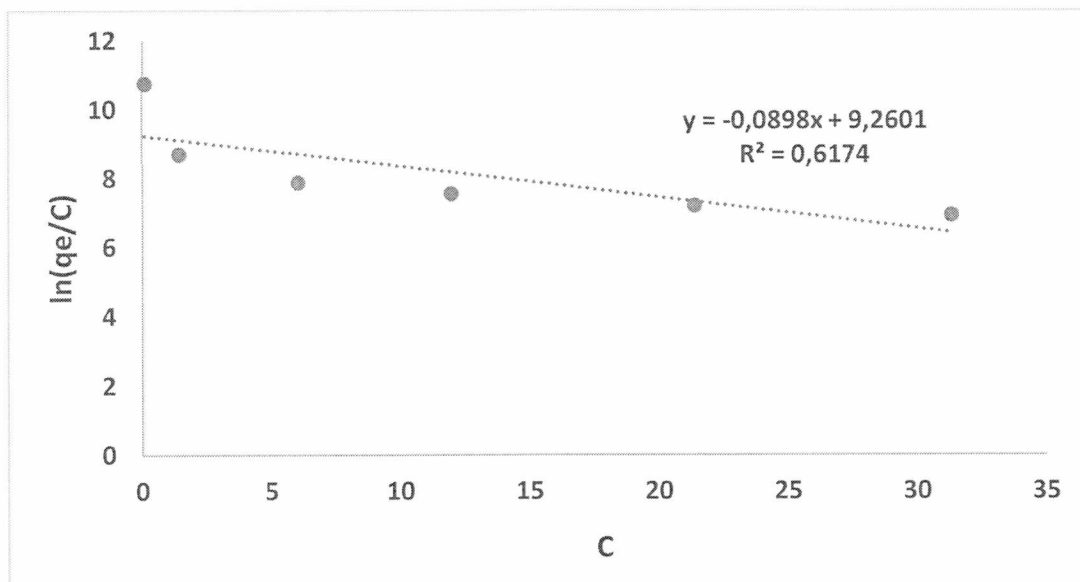
$$\Delta G^0 = -R * T * \ln K_C, \quad \ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}.$$



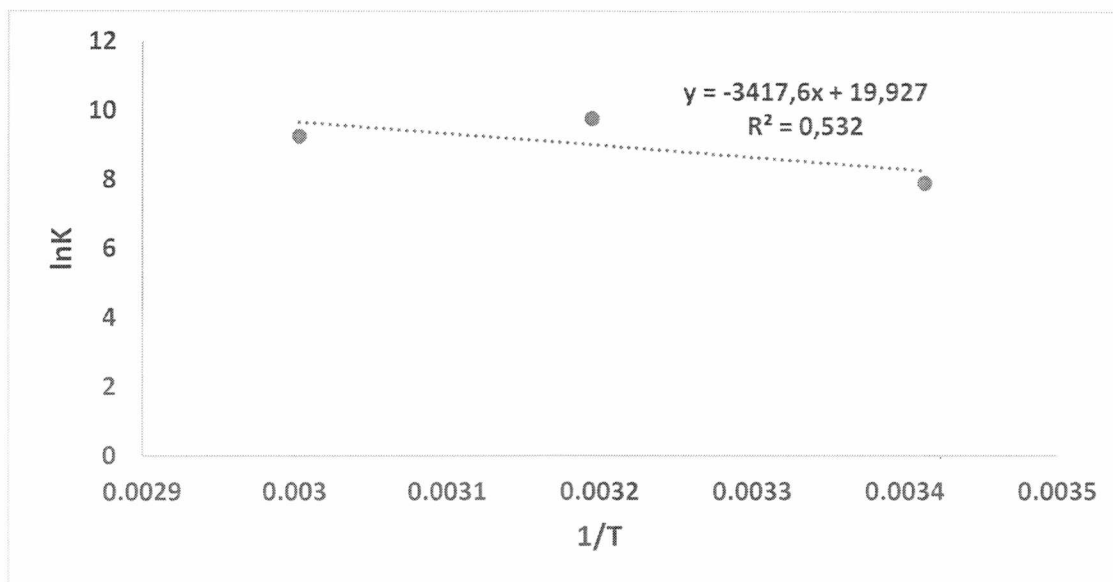
Διάγραμμα 16. Το διάγραμμα  $\ln(q_e/c)$  συναρτήσει του  $C$  στους  $20^\circ\text{C}$ .



Διάγραμμα 17. Το διάγραμμα  $\ln(q_e/C)$  συναρτήσει του  $C$  στους 40°C.



Διάγραμμα 18. Το διάγραμμα  $\ln(q_e/c)$  συναρτήσει του  $C$  στους 60°C.



Διάγραμμα 19. Η γραφική παράσταση του  $\ln K$  σε συνάρτηση με το  $1/T$  από την κλίση της οποίας υπολογίζονται τα  $\Delta H^0$  και  $\Delta S^0$ .

Πίνακας VIII. Οι τιμές του  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  για την προσρόφηση του χαλκού (Cu) από την αγριαγκινάρα στις θερμοκρασίες 20, 40 και 60°C.

Υλικά	Θερμοκρασία	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta G$
Αγριαγκινάρα	20	19,927*R	-3417,6*R	-2317*R
	40	19,927*R	-3417,6*R	-3057*R
	60	19,927*R	-3417,6*R	-3083,6*R

Από τον πίνακα VIII φαίνεται ότι η αρνητική τιμή της ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta G$ ) υποδηλώνει ότι η απορρόφηση είναι αυθόρμητη και θερμοδυναμικά πραγματοποιήσιμη. Οι αρνητικές τιμές του  $\Delta G$  σημαίνουν μεγαλύτερη κινητήρια δύναμη όσον αφορά τη διαδικασία απορρόφησης. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και η τιμή του  $\Delta G$  μειώνεται, αυτό σημαίνει μικρότερη κινητήρια δύναμη και επομένως μικρότερη ικανότητα απορρόφησης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, προκύπτει ότι η τιμή του  $\Delta H$  (μεταβολή ενθαλπίας) είναι αρνητική, αυτό σημαίνει ότι η διαδικασία απορρόφησης είναι εξώθερμη στη φύση. Η τιμή του  $\Delta S$  (μεταβολή εντροπίας) είναι θετική, επομένως έχουμε χαμηλή τάξη αντίδρασης κατά τη διάρκεια

της απορρόφησης του χαλκού από την αγριαγκινάρα ή αλλιώς παρατηρείται αυξημένη αταξία.

#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin προκύπτει η κάτωθι σειρά στους 20°C και 60°C: Langmuir>Temkin>Freundlich ενώ στους 40°C Langmuir>Freundlich>Temkin. Επίσης, από τη Langmuir προκύπτει ότι στους 20°C η μέγιστη προσρόφηση χαλκού από την αγριαγκινάρα είναι 33333,3 mg/kg, ενώ στους 40 και 60°C είναι 20000 mg/kg.

Από τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής προκύπτει ότι η αρνητική τιμή του  $\Delta G$  υποδηλώνει πως η αντίδραση είναι αυθόρμητη και η μείωση της τιμής του  $\Delta G$  με την αύξηση της θερμοκρασίας σημαίνει μείωση της κίνησης, επομένως μείωση της προσρόφησης του χαλκού από την αγριαγκινάρα. Η αρνητική τιμή της ενθαλπίας δηλώνει ότι η αντίδραση είναι εξώθερμη, ενώ η θετική τιμή της μεταβολής της εντροπίας δηλώνει αντίδραση χαμηλής τάξης, δηλαδή αυξημένη αταξία.

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Adriano, D.C., 1986. In Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag. New York.
- 2) Alvetly S.B., 2005. Physical Chemistry, Wiley, New York, 4<sup>th</sup> Edition.
- 3) Aubert, H., and M.Pinta, 1977. Trace Elements in Soils. Elsevier. Amsterdam. pp 395.
- 4) C. David Cooper, F.C. 2009. Air Pollution Control – A Design Approach, 4<sup>th</sup> Edition. Waveland Pr Inc.
- 5) Cavallaro, N., and M.B. McBride, 1978. Copper and Cadmium Adsorption Characteristics of Selected Acid Calcareous Soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 550-556.
- 6) Cussler, E.L., 1999, Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems. Cambridge University Press, 2<sup>nd</sup> Edition., U.K.
- 7) Davis, R.D., 1980. Control of Contamination Problems in the Treatment and Disposal of Sewage Sludge. WRC Technical Report TR 156, Stevenage.
- 8) Floyd, B.F., 1917. Dieback or Exanthema of Citrus Trees. Florida. Univ. Agr. Expt. Sta. Bull. pp 140.
- 9) Grossenbacher, J. G., 1916. Some Bark Diseases of Citrus Trees in Florida. Phytopathology. 6. pp 29-50.
- 10) Kabata-Pendias., Al., and G.W.Brummer, 1991. Ecological Sequences of As, Cg, Hg and Pb Enrichment in European Soils in Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment. SCOPE 32. Hutchinson, T.C. and Meema, K., Gordon, C, eds. John Wiley.
- 11) Kabata-Pendias, A.K., and H.Pendias, 1984. Trace Elements in Soil and Plants. CRC Press. Inc. Boca Raton. Florida.
- 12) Krauskopf, D.B., 1972. In Geochemistry of Micronutrients. Micronutrients Agriculture. Eds. Mortvedt, J.J., Giordano, P.M. and Lindsay, W.L., eds. Soil Sci. Soc. Am. Madison. Wis. 7-40.

- 13) Noll K.E., Gounaris V., Hou W., 1992. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control. Thomas and Clark, USA.
- 14) Schmidt, W., K. Bunzl and B.Sansonì, 1976. Kinetics of Ion Exchange in Soil Organic Matter. IV. Adsorption and Desorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  by Peat. Journal of Soil Science. 27: 32-41.
- 15) Sorrocks, V. M., and B. J. Alloway, 1987. Copper in Plant, Animal and Human Nutrition. Copper Development Assn., Potters Bar.
- 16) USEPA. 1993. Standards for the Use and Disposal of Sewage Sludge. USEPA. Cincinnati. OH (40 CRF Part 503). Final Rule.

#### ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Ισορροπία ρόφησης ενός συστατικού, Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.
- 2) Ιωάννου Α. 2001. Σημειώσεις χημικής τεχνολογίας. Τμήμα Χημείας. Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- 3) Λέκκας., Δ.Θ., 1996. Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών πόρων, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου. Μυτιλήνη.
- 4) Μήτσιοις, Ι.Κ.2004. Γονιμότητα Εδαφών. Θρεπτικά στοιχεία φυτών και βαρέα μέταλλα. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα
- 5) Νικολαΐδης, Π.Ν., 2005. Υδατική Χημεία. Εκδόσεις ΖΗΤΗ

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟ ΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

- 1) <http://www.candianews.gr/2015/10/30/gaidouragkatho-to-votano-pou-apotoxinoni-to-sikoti-kani-kalo-stis-dietes-stin-miosi-tou-sakcharou-alla-ke-os-antidoto-se-dilitiriasis/>
- 2) [https://el.wikipedia.org/wiki/Βαρέα\\_μέταλλα](https://el.wikipedia.org/wiki/Βαρέα_μέταλλα)
- 3) <https://el.wikipedia.org/wiki/Χαλκός>
- 4) [https://el.wikipedia.org/wiki/Χαλκός\\_και\\_υγεία](https://el.wikipedia.org/wiki/Χαλκός_και_υγεία)
- 5) <https://en.wikipedia.org/wiki/Caroon>
- 6) [http://eclass.uth.gr/eclass/modules/document/file.php/MHXB119/Θεματική\\_Ενότητα\\_3/Unit\\_3\\_2\\_Adsorption\\_Absorption.pdf](http://eclass.uth.gr/eclass/modules/document/file.php/MHXB119/Θεματική_Ενότητα_3/Unit_3_2_Adsorption_Absorption.pdf)
- 7) [http://www.ethnos.gr/epaggelmatikes\\_eukairies/arthro/agriagkinara\\_to\\_elliniko\\_petrelaio](http://www.ethnos.gr/epaggelmatikes_eukairies/arthro/agriagkinara_to_elliniko_petrelaio)

- 8) <http://www.iefimerida.gr/news/169459/αγριαγκινάρα-ενα-φυτό-της-ελληνικής-γης-αλλάζει-τα-δεδομένα-η-παραγωγή-«πράσινου»-καυσίμ#axzz4k0yQDCcs>
- 9) [http://medlabgr.blogspot.com/2014/03/blog-post\\_4090.html](http://medlabgr.blogspot.com/2014/03/blog-post_4090.html)
- 10) <http://www.newsbomb.gr/prionokordela/opinions/story/474939/agriagkinara-mi-tin-pieite-kapste-tin>

“Μελέτη της προσρόφησης του χαλκού από την αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*)  
σε διάφορες θερμοκρασίες”

---





ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000136964

