

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
& ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Αριθμ. Πρωτοκ. 16061
Ημερομηνία 16-3-2009

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ



Πτυχιακή Εργασία

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ (As) ΣΕ ΓΚΑΙΤΙΤΗ,
ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ, ΖΕΟΛΙΘΟ, COMPOST ΚΑΙ POSIDONIA
ΟΚΕΑΝΙΚΑ

υπό

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ ΤΣΙΤΣΕΛΗ

Επιβλέπουσα :

Καθηγήτρια Παν. Θεσσαλίας

ΒΟΛΟΣ,
Μάρτιος 2009



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

Αριθ. Εισ.: 7091/1
Ημερ. Εισ.: 10-04-2009
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΦΠΑΠ
2009
ΤΣΙ

© 2009 Αλέξανδρος Τσιτσελής

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Γεωπονικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής
(Επιβλέπων)

~~Δρ.~~
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Φυτικής Παραγωγής και
Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής

~~Δρ.~~
Καθηγητής, Τμήμα Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού
Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής

Δρ.
Καθηγητής, Τμήμα Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού
Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα της πτυχιακής εργασίας μου, Καθηγήτρια κ. XXX XXX, XXX XXX, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή της κατά τη διάρκεια της πτυχιακής εργασίας μου. Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της πτυχιακής εργασίας μου, Καθηγητές κκ. XXX XXX, XXX XXX και XXX XXX, XXX XXX για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Ευχαριστώ τους φίλους(ες) μου XXX XXX, XXX XXX και XXX XXX για την ηθική υποστήριξή τους. Επίσης, ευχαριστώ την XXX XXX για την κατανόησή της, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια των τελευταίων μηνών της προσπάθειάς μου. Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, XXX XXX, XXX XXX και XXX XXX, XXX XXX για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια. Αφιερώνω αυτή την εργασία στην μητέρα μου και στον πατέρα μου.

Αλέξανδρος Τσιτσελής

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες.....	2
Πίνακας Περιεχομένων.....	3
Κατάλογος Πινάκων	7
Κατάλογος σχημάτων	8
Περίληψη	10
Κεφάλαιο 1: Αρσενικό	11
1.1 Εισαγωγή	11
1.2 Γενικά Χαρακτηριστικά.....	12
1.3 Η παρουσία του αρσενικού στο περιβάλλον	13
1.4 Τοξική δράση.....	20
Κεφάλαιο 2: Τεχνολογίες αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών	22
2.1 Στερεοποίηση - Σταθεροποίηση.....	22
2.2 Πυρομεταλλουργικός διαχωρισμός.....	24
2.3 Επί τόπου έκλυση εδάφους	25
2.4 Πλύση εδάφους /Εξαγωγή με χρήση οξέων	26
2.5 Ηλεκτροκινητική επεξεργασία.....	22
2.6 Χημική επεξεργασία - οξειδοαναγωγή	28
2.7 Φυτοεξυγίανση ή φυτοαποκατάσταση.....	29
Κεφάλαιο 3: Χημεία προσρόφησης του As στα εδάφη	32
3.1 Εισαγωγή.....	32
3.2 Ισόθερμες προσρόφησης.....	36
3.3 Μοντέλα προσρόφησης.....	38
3.3.1 Η εξίσωση του <i>Freundlich</i>	38
3.3.2 Η εξίσωση του <i>Langmuir</i>	39
3.3.3 Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης	40
a) Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης.....	45

β) Μοντέλο τριπλού στρώματος.....	46
γ) Το μοντέλο μεταβλητού επιφανειακού φορτίου – μεταβλητού επιφανειακού δυναμικού του Stern.....	48
δ) Το γενικευμένο μοντέλο διπλού στρώματος	49
Κεφάλαιο 4: Προσρόφηση As στο Γκαϊτίτη	51
4.1 Εισαγωγή.....	51
4.2 Προσοφητική ικανότητα του Γκαϊτίτη.....	60
Κεφάλαιο 5: Προσρόφηση As στο Ζεόλιθο	61
5.1 Εισαγωγή.....	61
5.2 Προσοφητική ικανότητα του Ζεόλιθου	63
Κεφάλαιο 6: Προσρόφηση As στο Μπεντονίτη.....	68
6.1 Εισαγωγή.....	68
6.2 Προσοφητική ικανότητα του Μπεντονίτη	71
Κεφάλαιο 7: Προσρόφηση As σε Compost	74
7.1 Εισαγωγή.....	74
7.2 Προσοφητική ικανότητα Ζεολίθων	76
Κεφάλαιο 8: Προσρόφηση As στη Posidonia Oceanica	80
8.1 Εισαγωγή.....	80
8.2 Προσοφητική ικανότητα της Ποσειδωνίας.....	89
Σύνοψη συμπερασμάτων.....	84
Ελληνική Βιβλιογραφία	85
Διεθνής Βιβλιογραφία.....	85

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1-1. Γενικές και φυσικοχημικές ιδιότητες του As	12
Πίνακας 1-2. Φυσικά ορυκτά που περιέχουν αρσενικό.....	16
Πίνακας 3-1. Τιμές pH σημείων μηδενικού φορτίου διαφόρων ορυκτών του εδάφους	44
Πίνακας 4-1. Κυριότερα οξείδια/υδροξείδια του σιδήρου	51
Πίνακας 4-2. Κυριότερες εργασίες προσρόφησης As σε φυσικό και συνθετικό γκαιτίτη.....	56
Πίνακας 5-1. Κυριότερες εργασίες προσρόφησης As σε φυσικό και συνθετικό κλινοπτινόλιθο	67
Πίνακας 7-1. Ποιοτικά χαρακτηριστικά των προϊόντων βιολογικής επεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ στην προτεινόμενη Οδηγία της ΕΕ και στην Ελλάδα.....	75

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1-1. Πηγές προέλευσης και τρόποι μεταφοράς του αρσενικού στο περιβάλλον (Wang and Mulligan, 2006).....	13
Σχήμα 1-2. Βιογαιοχημικός κύκλος του Αρσενικού στη φύση.....	14
Σχήμα 1-3. Διάγραμμα Pourbaix του αρσενικού στα εδάφη σε σχέση με την τιμή pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγή.....	17
Σχήμα 1-4. Διαλυτότητα του As(III) και As(V) στα εδάφη και στα φυσικά νερά σε σχέση με την τιμή pH.....	18
Σχήμα 2-1: Σχηματική παράσταση της διαδικασίας στερεοποίησης/ Σταθεροποίησης.....	24
Σχήμα 2-2. Σχηματική παράσταση επιτόπου έκπλυσης εδαφών.....	26
Σχήμα 2-3: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της πλύσεως εδάφους με χρήση οξέων.....	27
Σχήμα 2-4. Γραφική απεικόνιση της αρχής της ηλεκτροκινητικής μεθόδου επεξεργασίας εδαφών.....	29
Σχήμα 2-5: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της Φωτοεξυγίανσης.....	30
Σχήμα 3-1: Σχηματική διάταξη του καολινίτη.....	33
Σχήμα 3-2: Θέσεις επιφανειακής προσρόφησης τύπου A, B, C και όξινης θέσεις Lewis (Sposito 1984).....	34
Σχήμα 3-3: Σχηματισμός (α) συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας του K^+ στο μόριο του βερμικουλίτη και (β) συμπλόκου εξωτερικής σφαίρας $Ca(H_2O)_6^{2+}$ στο μόριο του μοντμοριλλονίτη.....	35
Σχήμα 3-4. Το ιόν του μολύβδου ως μονοσχιδής και δισχιδής υποκαταστάτης σε διάφορες θέσεις δέσμευσης σε AlO_6 οκτάεδρο.....	35
Σχήμα 3-5. Οι τέσσερις κύριοι τύποι ισόθερμων καμπυλών.....	36
Σχήμα 3-6. Εφαρμογή του μοντέλου σταθερής χωρητικότητας στην προσρόφηση μετάλλων (Fe, Pb, Cu και Cd) σε οξείδιο του πυριτίου.....	45
Σχήμα 3-7. Περιγραφή του μοντέλου τριπλού στρώματος με τα τρία επίπεδα κατανομής των ιόντων.....	46

Σχήμα 3-8. Το μοντέλο μεταβλητού επιφανειακού φορτίου –δυναμικού του Stern. Τα ιόντα H^+ και OH^- βρίσκονται στο επίπεδο α , τα ισχυρά προσροφώμενα οξυ-ανιόντα και κατιόντα βρίσκονται στο επίπεδο β και το επίπεδο d αντιστοιχεί στο όριο του στρώματος διάχυσης	47
Σχήμα 3-9. Τα δύο επίπεδα του γενικευμένου μοντέλου διπλού στρώματος και οι θέσεις των ιόντων και των χημικών ειδών.....	49
Σχήμα 4-1. α) Πρισματικοί κρύσταλλοι φυσικού γκαϊτίτη και β) Εικόνα συνθετικών κρυστάλλων γκαϊτίτη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM) ($\times 100000$).....	53
Σχήμα 4-2. Σύμπλοκα του AsO_4 στην επιφάνεια του γκαϊτίτη. α) δισχιδές-διπυρηνικό β) μονοσχιδές-μονοπυρηνικό γ) δισχιδές-μονοπυρηνικό και δ) μονοσχιδές-διπυρηνικό	55
Σχήμα 4-3. Επίδραση της τιμής του pH στη προσρόφηση αρσενικού στον γκαϊτίτη για διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις (■) 100, (Δ) 50, (●) 25 και (\circ) 10 μM α) $As(V)$ β) $As(III)$ και γ) σύγκριση αυτών επί του ποσοστού προσρόφησης (με έντονο χρώμα (κλειστά σύμβολα) οι συγκεντρώσεις του $As(III)$ – (■)100 και (●) 50 μM)	57
Σχήμα 3-9. Τα δύο επίπεδα του γενικευμένου μοντέλου διπλού στρώματος και οι θέσεις των ιόντων και των χημικών ειδών.....	63
Σχήμα 6-1. Κρυσταλλικό πλέγμα μοντμοριλλονίτη.....	63
Σχήμα 6-2. Τιμές προσρόφησης σε εν ισορροπία υδατικά συστήματα του $Fe_x(OH)_y$ -Montm. με το α) $As(V)$ και το β) $As(III)$	73
Σχήμα 7-1: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας ενός τυπικού ενεργού διαπερατού βιοφράγματος για την απορρύπανση εκχυλισμάτων και υπογείων νερών με αρσενικό	78
Σχήμα 8-1. <i>Posidonia oceanica</i>	81

Περίληψη

Η ρύπανση των εδαφών από βαρέα μέταλλα, αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα. Σήμερα, εφαρμόζονται πολλές τεχνικές για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών (απομάκρυνση, σταθεροποίηση, απομόνωση), ταυτόχρονα όμως συντελείται και έρευνα για την ανάδειξη νέων ή τη βελτιστοποίηση των ήδη υπάρχοντων. Στην κατηγορία της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα έχουν προστεθεί και τα μεταλλοειδή όπως το αρσενικό, λόγω της τοξικότητάς τους. Η ύπαρξη του αρσενικού στα εδάφη και στα νερά οφείλεται σε φυσικά όσο και σε ανθρωπογενή αίτια. Οι κύριες μορφές του αρσενικού στο περιβάλλον είναι Με επεκτάσεις στην ρύπανση των επιφανειακών και υπογείων νερών αλλά και την εισχώρησή του στην τροφική αλυσίδα, μέσω της βιο-συσσώρευσης, είναι σημαντική απειλή για τη διατήρηση του οικοσυστήματος και την υγεία του ανθρώπου. Δεδομένης της τοξικότητας του συγκεκριμένου στοιχείου, η κατανόηση των μηχανισμών δέσμευσης του As στα εδάφη, καθώς και των βιολογικών και χημικών διεργασιών κινητοποίησής του έχει ιδιαίτερη σημασία για την ανάπτυξη/μελέτη νέων προσροφητικών υλικών.

Στη συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση της χρήσεως προσροφητικών υλικών (χαμηλού κόστους) που βρίσκονται σε αφθονία στη φύση (ή μπορούν να παραχθούν) τόσο στα εδαφικά (γκαιτίτης, μπεντονίτης ζεόλιθος, compost) όσο και στα θαλάσσια οικοσυστήματα (*Posidonia Oceanica*). Συγκεκριμένα παρουσιάζονται οι μηχανισμοί δέσμευσης του αρσενικού ($As(V)$ και $As(III)$) που λαμβάνουν χώρα στα υλικά αυτά αλλά και οι κυριότερες παράμετροι που επηρεάζουν την προσροφητική/ιοντοεναλλακτική ικανότητα τους. Σε αντίθεση με τον γκαιτίτη, ελάχιστα έχουν διερευνηθεί μέχρι σήμερα από την ερευνητική κοινότητα όλα τα υπόλοιπα προσροφητικά υλικά. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι μελέτες αυτές έχουν πραγματοποιηθεί παρουσία άλλων βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα να μην κρίνονται ιδιαίτερα ικανοποιητικές για την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων αλλά μπορούν κάλλιστα να χρησιμοποιηθούν ως σημείο αναφοράς για περαιτέρω έρευνα.

Κεφάλαιο 1

Αρσενικό

«Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μεγάλη ανησυχία όσο αφορά τη ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων νερών με αρσενικό λόγω της ιδιαίτερα τοξικής επίδρασής του στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Στα πλαίσια αυτά, το κεφάλαιο αυτό αναλύει διεξοδικά τους λόγους για τους οποίους το αρσενικό θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους και πιο επικίνδυνους ρυπαντές των φυτικών και υδατικών συστημάτων σε πολλά μέρη του κόσμου »

1.1 Εισαγωγή

Το αρσενικό ήταν γνωστό χημικό στοιχείο ήδη από την αρχαιότητα. Αν και δεν είναι σίγουρο το πού και πότε το αρσενικό ανακαλύφθηκε πραγματικά, η ερευνητική ανακάλυψη του κατοχυρώνεται στον αλχημιστή Αλβέρτο το Μέγα (Albertus Magnus, 1193-1280). Το 1250 μΧ. θέρμανε κίτρινη σανδαράχη (As_2S_3) με σαπούνη και παρήγαγε σχεδόν καθαρό αρσενικό. Έγινε γνωστό ως χημικό στοιχείο μετά τα μέσα του δεκάτου εβδόμου αιώνα. Το αρσενικό είναι το εικοστό στοιχείο σε αφθονία στον φλοιό της γης, ενώ αποτελεί συστατικό σε περισσότερα από 250 ορυκτά (Matschullat, 2000). Ανήκει στην 5η ομάδα του περιοδικού πίνακα μαζί με το φωσφόρο, το άζωτο, το αντιμόνιο και το βισμούθιο και χαρακτηρίζεται σαν μεταλλοειδές. Η παρουσία του στο περιβάλλον τόσο στα εδάφη όσο και στα νερά είναι κυρίως φυσικής προέλευσης και λιγότερο ανθρωπογενούς. Συνδέεται με τοξικές συνέπειες για τον ανθρώπινο οργανισμό. Για τους λόγους αυτούς τα τελευταία χρόνια

έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση από την επιστημονική κοινότητα στο πρόβλημα της παρουσίας αρσενικού στα εδάφη και τα νερά, με αποτέλεσμα η μελέτη των μηχανισμών δέσμευσης του να αποτελεί πλέον αδήριτη ανάγκη με απώτερο σκοπό την ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών πρόληψης και αντιρρύπανσης.

1.2 Γενικά χαρακτηριστικά

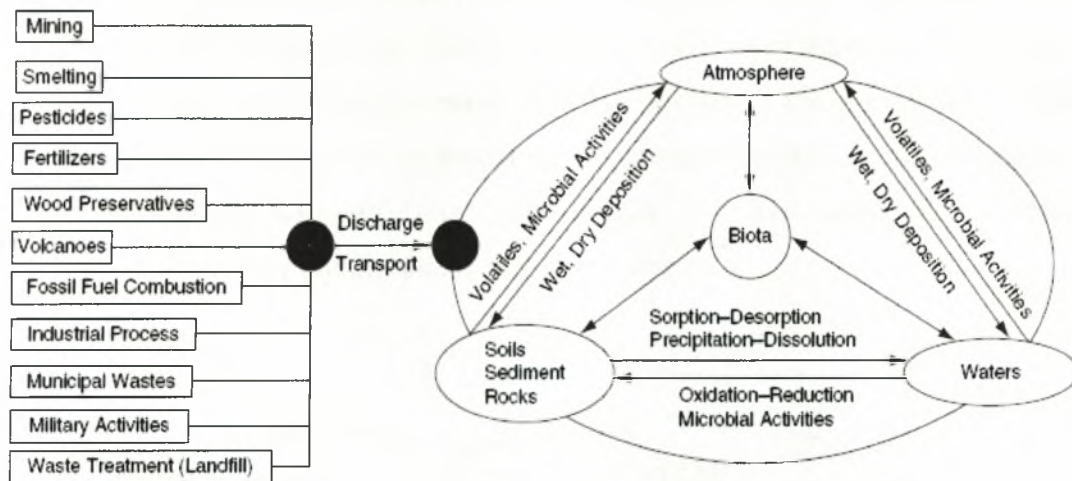
Το Αρσενικό είναι το 33^ο στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Από πλευράς συγκέντρωσης αποτελεί το εικοστό στοιχείο στο φλοιό της Γης (<0.0002%), το δέκατο τέταρτο στους ωκεανούς και το δωδέκατο στο ανθρώπινο σώμα. Μερικές από τις χαρακτηριστικές του γενικές και φυσικοχημικές ιδιότητες φαίνονται στον πίνακα 1-1.

Πίνακας 1-1. Γενικές και φυσικοχημικές ιδιότητες του As

Σύμβολο	As
Ατομικός Αριθμός:	33
Ατομικό Βάρος	74.9216
Ταξινόμηση	Μεταλλοειδές
Πυκνότητα στους 293 ^ο K:	5.727 g/cm ³
Διάταξη Ηλεκτρονίων:	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
Σημείο Βρασμού	1090 ^ο K
Σημείο Τήξης:σε 28atm	886 ^ο K (εξάχνωση)
Κρίσιμη πίεση	22.3 MPa
Δομή	Ρομβοεδρική (Rhombohedral)
Αρχική Ενέργεια Ιοντισμού:	946.5 kJ /mole
Ατομική Ακτίνα	120 pm

Στις μέρες μας η σπουδαιότητά του είναι εμφανής από την εφαρμογή του σε ποικίλες δραστηριότητες, όπως ιατρική, γεωργία, κτηνοτροφία, ηλεκτρονική και μεταλλουργία. Η πιο διάσημη χρήση του είναι ως δηλητήριο, διότι παλαιότερα δεν γινόταν εύκολα η ανίχνευση του. Σήμερα η σημαντικότερη χρήση του είναι στη

συντήρηση του ξύλου. Η χημική ένωση CCA (αρσενικό άλας χαλκού), προστίθεται στο ξύλο που χρησιμοποιείται ως δομικό υλικό στα σπίτια και σε άλλες ξύλινες κατασκευές (Bhattacharya et. al., 2002). Το CCA αποτρέπει την ανάπτυξη οργανισμών στο ξύλο που το αναγκάζουν να σαπίσει με την πάροδο του χρόνου. Άλλες χρήσεις του αρσενικού είναι σε παρασιτοκτόνα, φυτοφάρμακα, χρωστικές ουσίες, στην κατασκευή ημιαγωγών, μπαταριών και σε πολλά οικιακά προϊόντα, αλλά με σαφή τάση μείωσης της χρήσης του τα τελευταία χρόνια (Σχήμα 1-1).



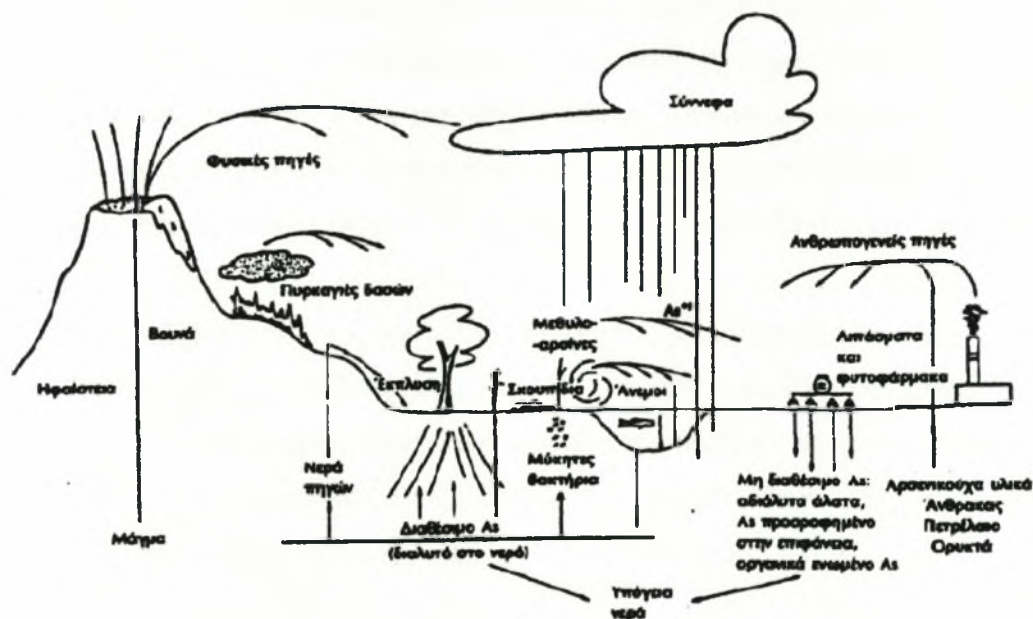
Σχήμα 1-1. Πηγές προέλευσης και τρόποι μεταφοράς του αρσενικού στο περιβάλλον (Wang and Mulligan, 2006)

1.3 Η παρουσία του αρσενικού στο περιβάλλον

Η παρουσία του αρσενικού στο περιβάλλον είναι κυρίως φυσικής προέλευσης. Τα ηφαίστεια αποτελούν μαζί με τα ορυκτά τις πιο σημαντικές φυσικές πηγές αρσενικού στο περιβάλλον. Έχει εκτιμηθεί, ότι εξαιτίας της ηφαιστειακής δραστηριότητας αποβάλλονται στο περιβάλλον 7000-17000 τόνοι αρσενικού το χρόνο. Άλλες φυσικές πηγές είναι η αιολική διάβρωση, συμμετέχοντας με 2000-2500 τόνους το χρόνο, καθώς και οι χαμηλές θερμοκρασίες εξαέρωσης, οι οποίες αποδίδουν 16000-26000 τόνους αρσενικού το χρόνο. Η συνολική προσφορά αρσενικού από όλες αυτές τις δραστηριότητες ανέρχεται σε 73000 τόνους περίπου το χρόνο. Πέρα από τις φυσικές πηγές ο άνθρωπος είναι επίσης υπεύθυνος για τη ρύπανση του περιβάλλοντος με αρσενικό δια μέσου διαφόρων βιομηχανικών

δραστηριοτήτων. Έτσι λοιπόν εκτιμάται, ότι η διεργασία της τήξης του χαλκού είναι αφορμή για την αποβολή 12080 τόνων αρσενικού το χρόνο στο περιβάλλον, ενώ 800 τόνοι αποβάλλονται κατά την τήξη του ψευδαργύρου και 1400 τόνοι κατά την τήξη του μολύβδου.

Το αρσενικό και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται ευρέως και ως γεωργικά φάρμακα εδώ και εκατοντάδες χρόνια, αλλά η χρήση τους μειώθηκε. Στη δεκαετία 1970-1980 η χρήση τους μειώθηκε σχεδόν στο μισό. Οι φυτοτοξικές ιδιότητες των ενώσεων του αρσενικού τις καθιστούν χρήσιμες για το ξεβοτάνισμα και ως ξηραντικό υλικό, έτσι ώστε να γίνει πιο εύκολη η συγκομιδή του βαμβακιού μετά την αποφύλλωσή του. Το οργανικό αρσενικό είναι ένα συστατικό των προσθετικών στην τροφή των πουλερικών και των χοίρων, το οποίο χρησιμοποιείται για αύξηση βάρους και για προφύλαξη από ασθένειες. Στο σχήμα 1-2 που ακολουθεί, δίνεται παραστατικά, ο βιογαιοχημικός κύκλος του Αρσενικού.



Σχήμα 1-2. Βιογαιοχημικός κύκλος του αρσενικού στη φύση

Η ηλεκτρονική δομή του As είναι $4s^2 4p^3$ και ανήκει στην ομάδα του αζώτου (N, P, As, Sb, Bi). Το As ανήκει στην ομάδα των μεταλλοειδών αλλά για να γίνει μια καλύτερη περιγραφή της χημικής συμπεριφοράς του στο έδαφος θα θεωρηθεί ως μη

μεταλλικό στοιχείο που σχηματίζει ομοιοπολικές ενώσεις ή συναντάται σε ανιοντικά χημικά είδη.

Υπάρχει ομοιότητα στη χημεία μεταξύ του As και του P καθώς και τα δύο σχηματίζουν οξυανιόντα με βαθμό οξείδωσης +5. Ωστόσο τα φωσφορικά ανιόντα είναι σταθερά σε μεγαλύτερο εύρος τιμών του Eh και του pH σε σχέση με τα αρσενικά. Το As βρίσκεται και με βαθμό οξείδωσης +3 και σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις και με άλλους υποκαταστάτες, εκτός από το οξυγόνο, πράγμα που δεν συμβαίνει με το φώσφορο, ο οποίος σχηματίζει μόνον με το οξυγόνο σταθερά χημικά είδη.

Οι φυσικές πηγές του As στα εδάφη είναι τα ορυκτά που περιέχουν θείο και διάφορα οξυγονούχα άλατα. Οι συνήθεις οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν στην επιφάνεια του εδάφους έχουν σαν αποτέλεσμα το As να απαντάται με βαθμό οξείδωσης +5. Οι μεταβολές των τιμών του Eh και του pH στο έδαφος μπορεί να οδηγήσουν σε τρισθενές ή πενταθενές As καθώς λαμβάνει χώρα η διαδικασία της μεθυλίωσης από μικροοργανισμούς και η παρουσία θειούχων ενώσεων (εάν το οξειδοαναγωγικό δυναμικό είναι χαμηλό) ευνοεί το σχηματισμό θειούχων ενώσεων που περιέχουν αρσενικό. Επίσης, η παρουσία αργιλικών ορυκτών, οξειδίων του Al και Fe, και οργανικής ύλης μπορεί να επηρεάσει την διαλυτότητα και τον ρυθμό οξείδωσης.

Το αρσενικό βρίσκεται φυσικά σε πάνω από 200 είδη ορυκτών, από τα οποία περίπου το 20% είναι αρσενικές ενώσεις, το 20% σουλφίδια και θειούχα άλατα και το υπόλοιπο 20%, αρσενίδια, αρσενικόδεις ενώσεις, οξείδια, πυριτικές ενώσεις με As και στοιχειακό αρσενικό. Στον Πίνακα 1-2 παρουσιάζονται τα ορυκτά που περιέχουν σημαντική ποσότητα As στην φύση (Mandal et. al., 2002).

Πίνακας 1-2. Φυσικά ορυκτά που περιέχουν αρσενικό

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Φυσική προέλευση
Αρσενικό	As	Υδροθερμικές φλέβες
Προυσίτης	Ag ₃ AsS ₃	Ένα από τα τελευταία ορυκτά του As στην σειρά απόθεσης των πρωτογενών ιζημάτων
Ραμελσβεργίτης	NiAs ₂	Φλέβες μεσοθερμικών κοιτασμάτων
Σαφλορίτης	(Co,Fe)As ₂	Φλέβες μεσοθερμικών κοιτασμάτων
Σελιγμανίτης	PbCuAsS ₃	Υδροθερμικές φλέβες
Σμαλίτης	CoAs ₂	—
Νικελίτης	NiAs	Φλεβικό κοίτασμα
Ρεαλγάριον	AsS	Φλεβικό κοίτασμα Υδροθερμικές φλέβες
Κίτρινη Σανδαράχη	As ₂ S ₃	Υδροθερμικές φλέβες, θερμές πηγές, προϊόν ηφαιστειακής εξάχνωσης
Κοβαλίτης	CoAsS	Κοιτάσματα υψηλών θερμοκρασιών, μεταμορφωσιγενή πετρώματα
Αρσενοπυρίτης	FeAsS	Το πιο άφθονο σε ποσότητα ορυκτό του As
Τεναντίτης	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Στα υδροθερμικά κοιτάσματα
Εναργίτης	Cu ₃ AsS ₄	Στα υδροθερμικά κοιτάσματα
Αρσενίτης	AsO ₂	Δευτερογενές ορυκτό που σχηματίστηκε κατά την οξείδωση του αρσενοπυρίτη και άλλων ορυκτών του As
Κλωδεντίτης	AsO ₃	Δευτερογενές ορυκτό που σχηματίστηκε κατά την οξείδωση του ρεαλγαρίου, του αρσενοπυρίτη και άλλων ορυκτών του As
Σκοροδίτης	FeAsO ₄ ·2H ₂ O	Δευτερογενές ορυκτό
Αναβεργίτης	(Ni,Co) ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Δευτερογενές ορυκτό
Χορνεσίτης	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Δευτερογενές ορυκτό
Αιματίτης	(Mn,Mg) ₄ Al(AsO ₄)(OH) ₈	—
Κονιχαλκίτης	CaCu(AsO ₄)(OH)	Δευτερογενές ορυκτό
Αδαμίτης	Zn ₂ (OH)(AsO ₄)	Δευτερογενές ορυκτό
Δομεκίτης	Cu ₃ As	Βρέθηκε σε ιζήματα που σχηματίστηκαν σε μέτριες θερμοκρασίες

Οι αντιδράσεις ισορροπίας για το As(III) και για το As(V) στα υδατικά διαλύματα δίνονται παρακάτω. Οι τιμές των pK_a δείχνουν ότι τα σταθερά χημικά είδη στην περιοχή $pH = 4-8$ που είναι η συνήθης για τα εδάφη είναι:

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

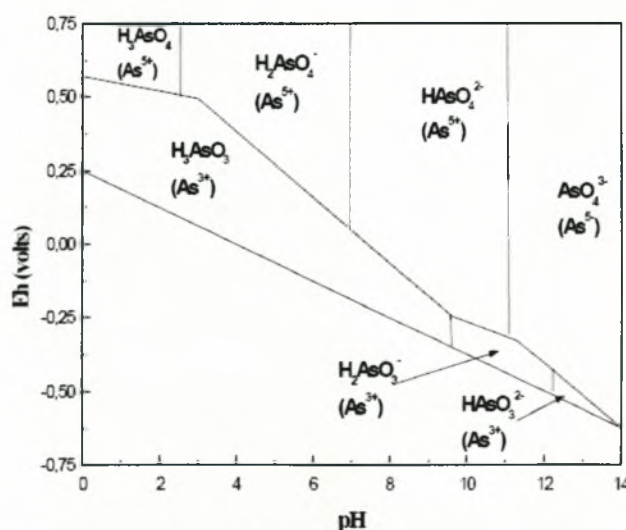
Για το τρισθενές:



Για το πεντασθενές:



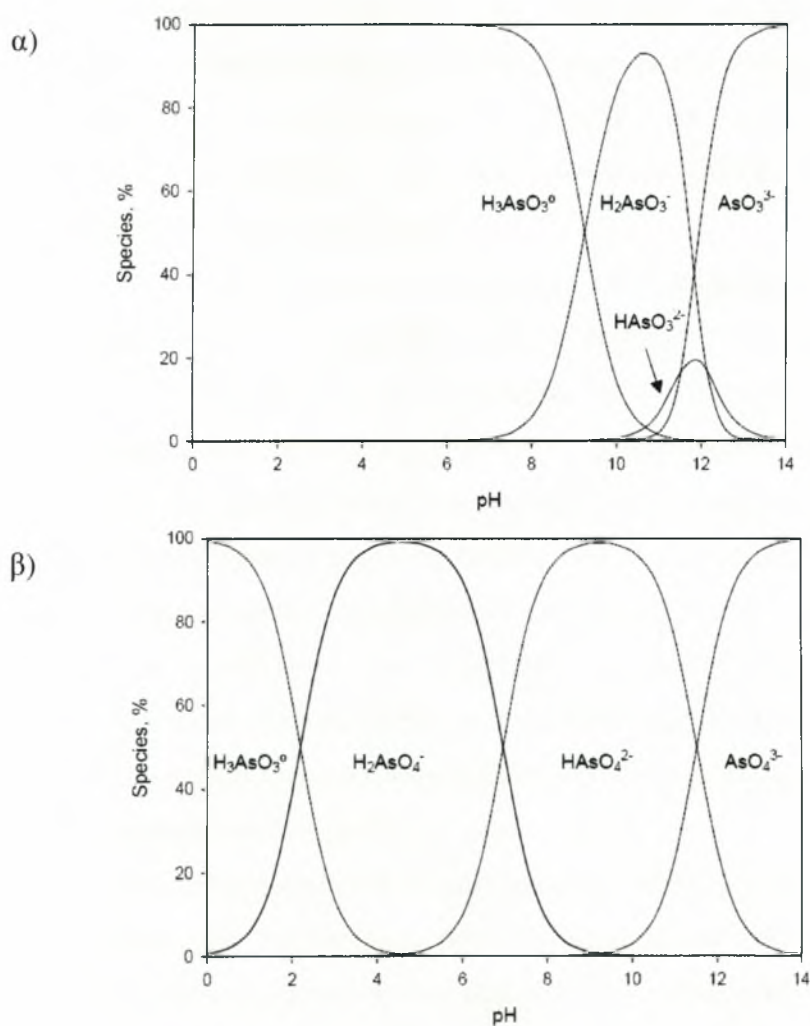
Η μορφή με την οποία απαντά το αρσενικό στα υδατικά διαλύματα (III ή V) εξαρτάται κυρίως από την τιμή δυναμικού οξειδοαναγωγής του υδατικού συστήματος καθώς και από την τιμή pH (σχήμα 1-3).



Σχήμα 1-3. Διάγραμμα Pourbaix του αρσενικού στα εδάφη σε σχέση με την τιμή pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγή

Όταν η τιμή του Eh πέφτει κάτω από τα +300 mV για pH = 4 και στα -100 mV για pH = 8, το H_3AsO_3 γίνεται η πιο σταθερή θερμοδυναμικά ένωση του As, απουσία των οργανισμών που προκαλούν μεθυλίωση και συμπλόκων χημικών ειδών. Ο ρυθμός μεταβολής της οξειδωτικής βαθμίδας σε σχέση με τις μεταβολές στις συνθήκες του Eh και του pH δεν φαίνεται να είναι πολύ γρήγορος στα υδατικά διαλύματα. Οπότε, η αναλογία των χημικών ειδών του αρσενικού στο νερό των πόρων του εδάφους μπορεί να μην είναι η αναμενόμενη.

Η τιμή pH όμως, επηρεάζει σημαντικά και την μορφή με την οποία το τρισθενές ή το πεντασθενές αρσενικό θα βρίσκονται στα εδάφη ή στα φυσικά νερά (Σχήματα 1-4α,β).



Σχήμα 1-4. Διαλυτότητα του As(III) και As(V) στα εδάφη και στα φυσικά νερά σε σχέση με την τιμή pH

Αλλαγές στην αναλογία του As(III) και του As(V) μπορεί να προέλθουν τόσο από ανόργανους μηχανισμούς με αλλαγές στο Eh και στο pH, όπως και από την παρουσία μικροοργανισμών που επηρεάζουν την πορεία της αντίδρασης. Ειδικότερα η μεθυλίωση των οξυανιόντων μπορεί να δώσει οργανοαρσενικούχες ενώσεις όπως $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$, $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$, $(\text{CH}_3)_3\text{As}$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$.

Οι αντιδράσεις βιο-μεθυλίωσης που συμβαίνουν συνήθως εξαρτώνται από το είδος των μικροοργανισμών και των ενώσεων του As. Ορισμένοι από τους μικροοργανισμούς μπορούν να μετατρέψουν πλήρως τις ανόργανες ενώσεις του As σε μεθυλιωμένα οργανικά προϊόντα σε μια ευρεία περιοχή του pH ενώ κάποιοι άλλοι μπορούν να συμβάλλουν στη μεθυλίωση μέχρι ένα συγκεκριμένο βαθμό.

Το μονομέθυλ-αρσονικό οξύ $(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{OH})_2$ έχει τιμές pK_a 4.19 και 8.77 στους 25°C και έτσι το ιόν που θα βρίσκεται στα εδάφη με συνηθισμένες τιμές pH θα είναι κυρίως το $(\text{CH}_3)\text{AsO}_2(\text{OH})^-$. Ωστόσο, επειδή η τιμή pK_a του διμέθυλ-αρσονικού οξέος είναι 6.27 η μετατροπή από την ουδέτερη μορφή στην ανιοντική $\{(\text{CH}_3)\text{AsO}_2(\text{OH})^-\}$ θα γίνει κοντά σε $\text{pH} = 6$.

Όλοι οι χημικοί σχηματισμοί του αρσενικού και η μεταφορά τους στο έδαφος συνοψίζονται στο Σχήμα 2.1. Λαμβάνουν χώρα διεργασίες όπως η οξείδωση, η αναγωγή, η προσρόφηση, η διάλυση, η καθίζηση και η εξαέρωση του αρσενικού. Μερικές αντιδράσεις στο έδαφος σχετίζονται με βακτηριακούς και μυκητιακούς μικροοργανισμούς. Η πτητική οργανική αρσίνη (AsH_3) είναι ιδιαίτερα τοξική.

Η αποσύνθεση οποιουδήποτε οργανικού υλικού που περιέχεται στα εδάφη (π.χ. απόβλητα αποχετεύσεων, υπολείμματα από καλλιέργειες, κοπριά, κομπόστ, πριονίδι) έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή οργανικών ουσιών ικανών να προσροφήσουν αρσενικό. Επίσης, ουσίες που περιέχουν αργίλιο (Al), σίδηρο (Fe), ή ασβέστιο (Ca), μπορούν να σχηματίσουν διαλυτές ενώσεις με το αρσενικό, οι οποίες ενεργούν ανασταλτικά στην ανάπτυξη των φυτών.

Η δυσκολία στον προσδιορισμό των χημικών ειδών του As οφείλεται στην έλλειψη δεδομένων. Τα προβλήματα στην απομόνωση και την διατήρηση των δευτερευουσών στερεών φάσεων και των διαλυτών συστατικών του As στο εδαφικό διάλυμα έχουν σαν αποτέλεσμα οι πληροφορίες για τη χημεία του As στο έδαφος να στηρίζονται σε απλοποιημένα συστήματα που περιέχουν περιορισμένο αριθμό συστατικών.

Δεν είναι ξεκάθαρο σε ποιο βαθμό παράγονται πτητικές ενώσεις του As στα εδάφη σε σχέση με τα υδατικά ιζήματα. Μετρήσεις έχουν δείξει ότι οι πτητικές αέριες αρσίνες παράγονται σε υγρά εδάφη και εδάφη με γρασίδι, και οι μεθυλιωμένες αρσίνες εκλύονται κυρίως από εδάφη που έχουν ρυπανθεί με αρσενικές, αρσενικόδεις και οργανικές ενώσεις του αρσενικού. Οργανικές ενώσεις του As δεν έχουν ανιχνευτεί στην ατμόσφαιρα μακριά από τα σημεία της ρύπανσης.

Παρά την σταθερότητα των διαλυτών χημικών ειδών του As η συγκέντρωση του As στους πόρους του εδάφους είναι συνήθως χαμηλή (< 10 μg/l) εκτός και αν η περιοχή έχει υψηλή μεταλλοφορία. Η εκχύλιση του As είναι δυσχερής από τα εδάφη που περιέχουν ένυδρα οξείδια του Fe και του Al, αργίλους και οργανική ύλη, εξαιτίας των ισχυρών δυνάμεων δέσμευσης του As στα ορυκτά αυτά.

1.4 Τοξική δράση

Η τοξικότητα του αρσενικού χαρακτηρίζεται σαν χρόνια ή οξεία. Το αρσενικό εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό με την αναπνοή, τις τροφές και την απορρόφηση από το δέρμα (Κουϊμτζής, 1998). Ο πιθανός κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία από τις συγκεντρώσεις του αρσενικού στο περιβάλλον δεν είναι γνωστός. Το As(III) είναι περισσότερο τοξικό από το As(V), ενώ το As(V) ανάγεται σε As(III) στο ανθρώπινο σώμα. Η μεγαλύτερη τοξικότητα του As(III) οφείλεται στην ιδιότητά του να κατακρατείται στο σώμα περισσότερο χρόνο από τη στιγμή που συνδέεται με τις σουλφυδρυλικές ομάδες.

Η τοξική δράση του αρσενικού στην υδροχαρή βιοκοινωνία είναι σχετικά μικρή. Συγκέντρωση αρσενικού στο πόσιμο νερό μεγαλύτερη από 0.2 mg/l προκαλεί χρόνιες παθήσεις στον άνθρωπο. Από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) έχει καθοριστεί ως ανώτατη οριακή τιμή για το πόσιμο νερό η συγκέντρωση των 50 μg/l.

Η θανατηφόρα δόση του αρσενικού για τον άνθρωπο είναι 1-5 mg/kg για τους ενήλικες βάρους 60-75 kg, αν και έχουν αναφερθεί περιπτώσεις ακόμη και με πρόσληψη 10 mg/kg που κατάφεραν να επιβιώσουν (Wenzel et al., 2001). Ωστόσο, η χρόνια πρόσληψη αρσενικού σε συγκέντρωση περίπου 100 μg/L μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο νευρικό και στο γαστρεντερικό σύστημα, αλλά έχει αποδειχτεί επιπλέον ότι είναι υπεύθυνο για την πρόκληση καρκίνου του πνεύμονα, του δέρματος και του συκωτιού (USDHHS, 2000). Η πιο διαδεδομένη εκδήλωση της

αρσενίκωσης είναι η λεγόμενη ασθένεια του μαύρου ποδιού (Blackfoot disease), η οποία έχει παρατηρηθεί σε μεγάλη έκταση σε χώρες, όπως το Bangladesh και η Ινδία. Τα συμπτώματα αυτής της ασθένειας ξεκινούν με την εμφάνιση στιγμάτων μαύρου χρώματος στο πόδι και κυρίως στο πέλμα που εξαπλώνονται στη συνέχεια σε όλο το σώμα.

Κεφάλαιο 2

Τεχνολογίες Αποκατάστασης Ρυπασμένων Εδαφών

«Η μελέτη και η έρευνα καινοτόμων τεχνολογιών, στον τομέα αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών, παρουσιάζει συνεχώς βήματα προόδου και επιστημονικής εξέλιξης. Το γεγονός αυτό, είναι εμφανές κάνοντας μια σύγκριση των μεθόδων που εφαρμόζονται τα τελευταία χρόνια και εκείνων που εφαρμόζονταν τις προηγούμενες δεκαετίες. Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται αναλυτικά οι κυριότερες τεχνολογίες αποκατάστασης που έχουν εφαρμοστεί μέχρι σήμερα για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών από αρσενικό»

2.1 Στερεοποίηση - σταθεροποίηση

Η στερεοποίηση και η σταθεροποίηση (Σ/Σ, Solidification/Stabilization) αποτελούν τεχνικές κατεργασίας οι οποίες μειώνουν την κινητικότητα των ρύπων εγκλωβίζοντας ή ακινητοποιώντας τους με χημικό ή φυσικό τρόπο μέσα στο έδαφος. Οι διαδικασίες αυτές εφαρμόστηκαν αρχικά για την επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων και τη σταθεροποίηση βιομηχανικών ιλύων και στη συνέχεια λόγω αλλαγών στην περιβαλλοντική νομοθεσία εφαρμόστηκαν και σε επικίνδυνα απόβλητα και ρυπασμένα εδάφη. Στη σταθεροποίηση / στερεοποίηση τα σταθεροποιητικά μέσα αναμιγνύονται ή εισάγονται με άλλους τρόπους στο ρυπασμένο έδαφος για την επίτευξη ενός ή περισσότερων από τους παρακάτω στόχους (US EPA, 1989a, 1997, Wiles, 1997):

A) τη μείωση της διαλυτότητας επικίνδυνων ρύπων που περιέχονται στα ρυπασμένα εδάφη λόγω της προσρόφησής τους στο έδαφος ή του σχηματισμού

ενώσεων χαμηλής διαλυτότητας (π.χ., υδροξείδια, ανθρακικά άλατα, πυριτικά άλατα, φωσφορικά άλατα, ή θειούχες ενώσεις).

Β) τον περιορισμό της επαφής μεταξύ υγρών φάσεων και ρύπων με τη μείωση της διαπερατότητας του υλικού, ή το σχηματισμό ενός κρυστάλλινου, υαλώδους, ή πολυμερούς πλαισίου που περιβάλλει τα τεμαχίδια του υλικού.

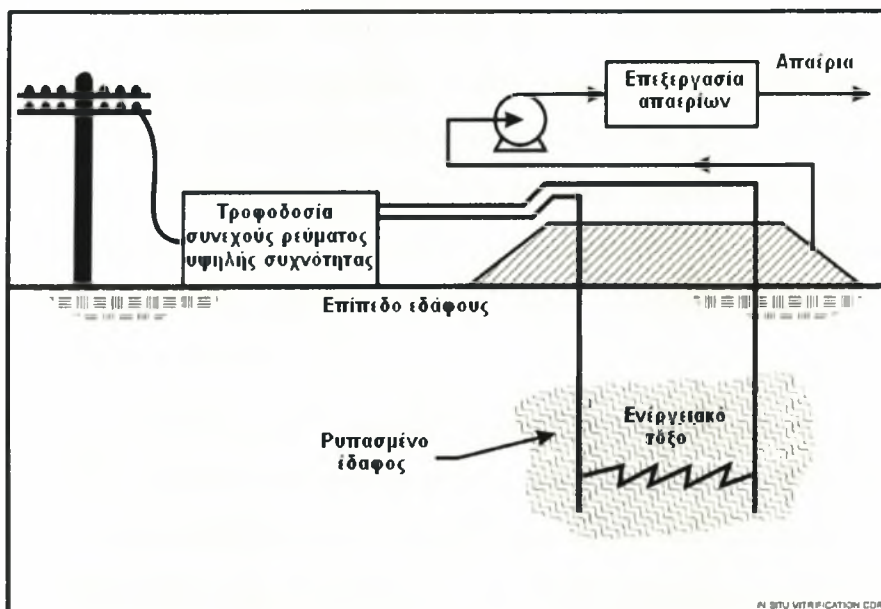
Γ) τη βελτίωση των φυσικών χαρακτηριστικών των ρυπασμένων εδαφών.

Η σταθεροποίηση περιλαμβάνει τη μίξη του εδάφους με ανόργανους συνδέσμους (συνδετικά υλικά) όπως τσιμέντο Portland, άσβεστο, ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη ή με οργανικούς συνδέσμους όπως πολυμερή και πίσσα με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός μίγματος πολτού-πάστας με ημίρρευστης μορφή. Η όλη διαδικασία ανάμιξης απαιτεί κάποιο εύλογο χρονικό διάστημα έτσι ώστε να μετατραπεί το εν διαλύσει αρσενικό σε πιο σταθερή χημική μορφή. Η τεχνολογία της στερεοποίησης/σταθεροποίησης συχνά περιλαμβάνει τη χρήση πρόσθετων ή προεπεξεργασίας για τη μετατροπή του αρσενικού ή των ενώσεων του αρσενικού σε πιο σταθερούς και λιγότερο διαλυτούς σχηματισμούς. Πριν την εφαρμογή της τεχνολογίας, το έδαφος μπορεί να χρειάζεται ένα στάδιο προεπεξεργασίας που περιλαμβάνει χημική οξείδωση, για να καταστήσει το αρσενικό λιγότερο διαλυτό, μετατρέποντάς το σε αρσενικό [As(V)].

Τα ρυπασμένα εδάφη μπορεί να κατεργαστούν επί τόπου ή κατόπιν εκσκαφής τους. Η τελευταία μέθοδος αποδίδει καλύτερα, λόγω της δυνατότητας καλύτερης ανάμιξης του εδάφους, ενώ η πρώτη συναντά δυσκολίες από φυσικά εμπόδια και εφαρμόζεται κυρίως σε επιφανειακή ρύπανση. Το χαμηλότερο κόστος όμως της επί τόπου μεθόδου την καθιστά προτιμότερη.

Μια άλλη μέθοδος σταθεροποίησης είναι η υαλοποίηση (βλ.σχήμα 5-1). Η υαλοποίηση είναι μια υψηλής θερμοκρασίας επεξεργασία που αποσκοπεί στη μείωση της κινητικότητας των μετάλλων, ενσωματώνοντας αυτά μέσα σε μία χημικά ανθεκτική υαλώδη μάζα. Αυτή η τεχνολογία μπορεί να προκαλέσει στους ρυπαντές θερμική καταστροφή, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο τη συγκέντρωσή τους στο έδαφος ή τα απόβλητα. Η μέθοδος καθεαυτή είναι αρκετά πολύπλοκη, δαπανηρή και κατά την εφαρμογή της υπάρχει πιθανότητα παραγωγής επικίνδυνων τοξικών αερίων (απαερίων).

Η *ex situ* μέθοδος παρέχει θερμότητα σε ένα δοχείο τήξης μέσω μιας ποικιλίας πηγών, όπως η καύση φυσικού αερίου και η εισαγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που προέρχεται από άμεση θέρμανση. Η θερμότητα μεταφέρεται μέσω ηλεκτρικών τόξων (arcs), δαυλών πλάσματος (plasma torches) και μικροκυμάτων. Η *in situ* υαλοποίηση χρησιμοποιεί θερμότητα αντιστάσεων, περνώντας ηλεκτρικό ρεύμα διαμέσου του εδάφους με τη χρήση μιας παράταξης ηλεκτροδίων. Το προϊόν της υαλοποίησης είναι χημικά σταθερό, ανθεκτικό στην εκχύλιση και κρυσταλλικό παρόμοιο με οψιδιανό ή πέτρωμα βασαλτών.



Σχήμα 2-1: Σχηματική παράσταση της διαδικασίας στερεοποίησης/σταθεροποίησης

Εφαρμόζεται επί τόπου σε ρυπαντικά φορτία χαμηλού βάθους και μεγάλου όγκου, ενώ άργιλος και υγρασία παρεμβαίνουν αρνητικά στη μέθοδο. Πλήρης εφαρμογή της έχει πραγματοποιηθεί σε εδάφη με αρσενικό, μόλυβδο και χρώμιο (Wiles, 1997).

2.2 Πυρομεταλλουργικός διαχωρισμός

Στις πυρομεταλλουργικές κάμινους αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες (High Temperature Metals Recovery - HTMR) ικανές να εξαερώσουν τα μέταλλα. Οι συνήθεις θερμοκρασίες εξάτμισης των ρύπων είναι μεταξύ 200-700°C. Κατόπιν της εξαέρωσης τους τα μέταλλα ανακτώνται ή αδρανοποιούνται ενώ τα εναπομείναντα

στερεά απορρίπτονται. Πιο συγκεκριμένα, τα πτητικά μέταλλα όπως το αρσενικό, το κάδμιο και ο μόλυβδος εισάγονται στο ρεύμα αέριων εκπομπών όπου οξειδώνονται και ανακτώνται με διήθηση. Αντίθετα, τα πιο σταθερά μέταλλα όπως το νικέλιο ή το χρώμιο παραμένουν στο φούρνο και καθαρίζονται με εκχύλιση. Ο τρόπος θέρμανσης θα πρέπει να ελέγχεται απόλυτα επειδή υπό ορισμένες συνθήκες είναι δυνατόν να παραχθούν δηλητηριώδη αέρια (π.χ. αέρια που περιέχουν διοξίνες) και να διαφύγουν στην ατμόσφαιρα.

Οι διαθέσιμες σήμερα τεχνολογίες πυρομεταλλουργικού διαχωρισμού περιλαμβάνουν τον κλίβανο Waelz (Waelz kiln), την πύρωση μεταλλεύματος (calcination), τον αντιδραστήρα φλόγας (flame reactor process), την καταλυτική επεξεργασία εξαγωγής (catalytic extraction processing) και την τήξη βυθιζόμενων βολταϊκών τόξων (submerged arc smelting). Ωστόσο, παραδοσιακός εξοπλισμός όπως είναι οι περιστροφικοί κλίβανοι, οι περιστροφικοί φούρνοι ή οι φούρνοι τόξων χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα για την πυρομεταλλουργική επεξεργασία με ικανοποιητικά αποτελέσματα.

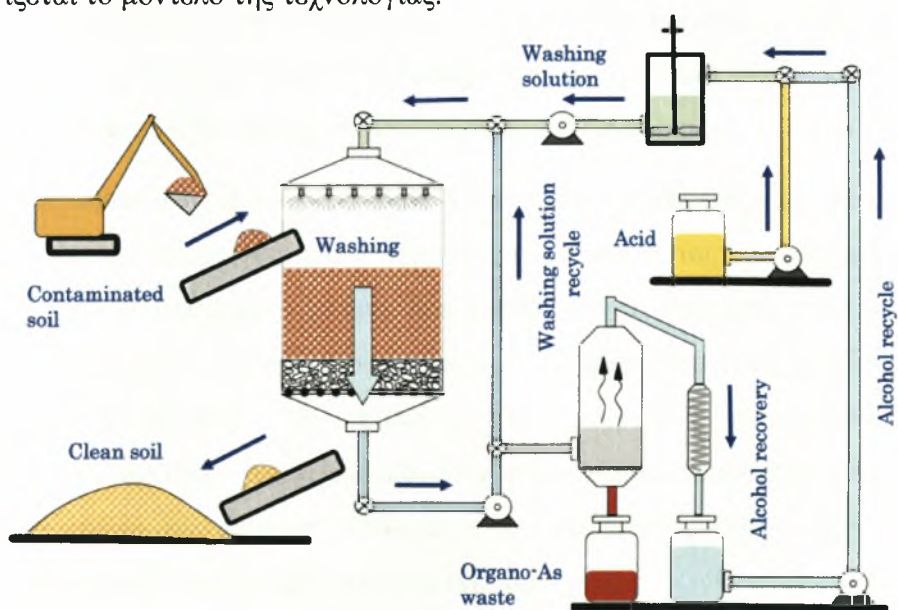
Ο πυρομεταλλουργικός διαχωρισμός εφαρμόζεται σχεδόν πάντα εκτός πεδίου (ex situ) με μόνη εξαίρεση την αποκατάσταση του υδραργύρου για την οποία τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί κινητές μονάδες εκρόφησης εν θερμώ. Η πυρομεταλλουργική επεξεργασία στους συμβατικούς περιστροφικούς κλίβανους, τους περιστροφικούς φούρνους, ή τους φούρνους τόξων ισχύσει κυρίως για μεγάλους όγκους υλικού που περιέχει συγκεντρώσεις μετάλλων (ιδιαίτερα ψευδαργύρου, καδμίου, νικελίου και χρωμίου) υψηλότερες από 5-20%. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων μπορούν να είναι αποδεκτές αν το μέταλλο είναι ιδιαίτερα εύκολο να αναχθεί και να εξαχνωθεί (π.χ. υδράργυρος) ή είναι ιδιαίτερα πολύτιμο (π.χ. χρυσός ή λευκόχρυσος). Συχνά απαιτείται εμπλουτισμός του εδάφους πριν την εφαρμογή του πυρομεταλλουργικού διαχωρισμού για την μείωση του κόστους και την αύξηση του ποσοστού ανάκτησης των μετάλλων.

2.3 Επί τόπου έκπλυση εδάφους

Η επί τόπου έκπλυση (in situ flushing) είναι η έγχυση ή η διήθηση ενός υδατικού διαλύματος στη ρυπασμένη ζώνη του εδάφους, ακολουθούμενη από άντληση του υπόγειου νερού και του διαλύματος που περιέχει τους

σωματιδιακά μερών του εδάφους από τα μικρότερα, συλλέγοντας με αυτό τον τρόπο τα μικρότερα ρυπασμένα σωματιδιακά μέρη για περαιτέρω επεξεργασία.

Στη μέθοδο αυτή, το έδαφος αρχικά κοσκινίζεται έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα υπερμεγέθη σωματίδια και στη συνέχεια ομογενοποιείται. Το έδαφος αναμιγνύεται με ένα διάλυμα πλύσης που αποτελείται από νερό ή νερό με χημικά πρόσθετα (παράγοντες εκχύλισης, απολυμαντικά, οξέα), έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα οργανικά και τα βαρέα μέταλλα. Τα σωματίδια διαχωρίζονται με βάση το μέγεθος (κυκλώνας και/ή διαχωρισμός με βάση τη βαρύτητα - εξαρτάται από τον τύπο των ρυπαντών στο έδαφος και το σωματιδιακό μέγεθος) και συλλέγονται τα μικρότερα με τους ρυπαντές. Επειδή η μέθοδος της πλύσης εδάφους απομακρύνει και συλλέγει τους ρυπαντές αλλά δεν τους καταστρέφει, τα ρυπασμένα σωματιδιακά μέρη απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία. Τα μεγαλύτερα σωματιδιακά μέρη του εδάφους είναι σχετικά “καθαρά” και δεν απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία. Το νερό πλύσης υποβάλλεται σε επεξεργασία και είτε επαναχρησιμοποιείται για τη μέθοδο, είτε απορρίπτεται. Η πλύση εδάφους είναι μία τεχνολογία που χρησιμοποιείται σε εδάφη ρυπασμένα με SVOCs, καύσιμα, βαρέα μέταλλα, παρασιτοκτόνα, και μερικά VOCs και λειτουργεί καλύτερα σε ομογενοποιημένα μίγματα. Αυτή η τεχνολογία έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την επεξεργασία εδάφους ρυπασμένου με αρσενικό. Στο Σχήμα 2-3 απεικονίζεται το μοντέλο της τεχνολογίας.



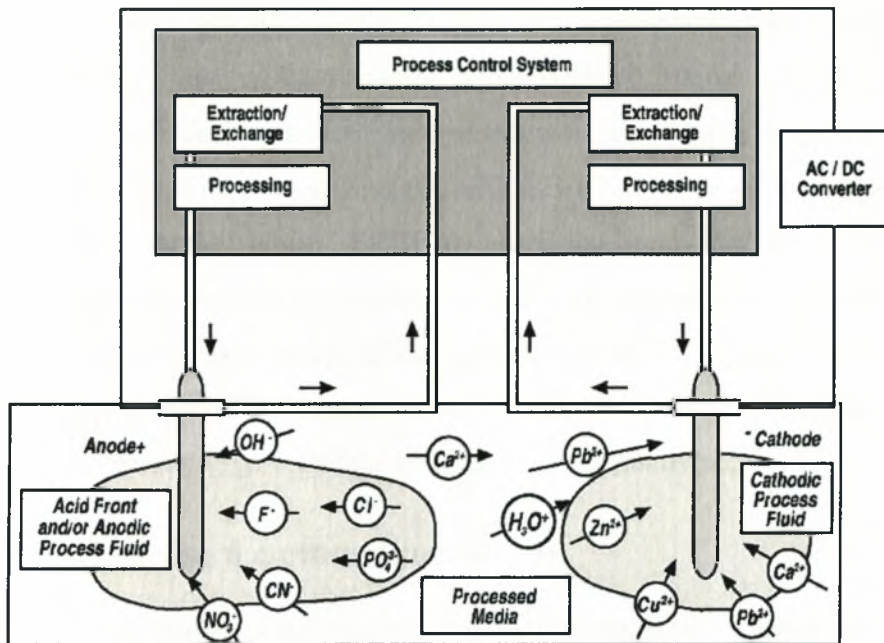
Σχήμα 2-3: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της πλύσεως εδάφους με χρήση οξέων

2.5 Ηλεκτροκινητική επεξεργασία

Η ηλεκτροκινητική διαδικασία απορρύπανσης του εδάφους ονομάζεται εναλλακτικά ηλεκτροκινητική αποκατάσταση (electrokinetic remediation), ηλεκτροεπανόρθωση (electroreclamation) ή ηλεκτροχημική αντιρρύπανση (electrochemical decontamination). Πρόκειται για μια αναδυόμενη τεχνολογία, η οποία έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων, λόγω των υποσχόμενων εργαστηριακών πειραμάτων. Η μέθοδος στοχεύει στην απομάκρυνση τοξικών ρύπων από χαμηλής διαπερατότητας εδάφη κάτω από την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος χαμηλής έντασης. Η ηλεκτροκινητική τεχνολογία αποκατάστασης έχει σημειώσει σημαντική πρόοδο και έχει δοκιμαστεί σε εμπορικές εφαρμογές στις ΗΠΑ και την Ολλανδία (Virikutyte et al., 2002).

Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία βασίζεται στη θεωρία ότι το ηλεκτρικό ρεύμα έχει την ικανότητα να κινητοποιεί τους ρυπαντές με τη μορφή φορτισμένων ειδών. Ηλεκτρικό ρεύμα αναπτύσσεται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια και προκαλεί την κίνηση των ιόντων και των σωματιδίων διαμέσου του εδάφους, του αποβλήτου ή του νερού. Οι ρυπαντές που συγκεντρώνονται στα δύο ηλεκτρόδια απομακρύνονται μέσω της ηλεκτροαπόθεσης, της καθίζησης/συγκαταβύθισης, της προσρόφησης, της ιοντοανταλλαγής ή με απλή άντληση του νερού (ή άλλου υγρού) γύρω από τα ηλεκτρόδια. Τα θετικά φορτισμένα μέταλλα (όπως το αρσενικό) οδηγούνται στο αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο (κάθοδος), ενώ τα αρνητικά φορτισμένα στοιχεία συγκεντρώνονται στο θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο (άνοδος).

Στην περίπτωση που η ηλεκτροκινητική επεξεργασία εφαρμόζεται ως *ex situ* τεχνολογία για την επεξεργασία του υπόγειου νερού περνώντας το νερό ανάμεσα από τα ηλεκτρόδια, το ηλεκτρικό ρεύμα που αναπτύσσεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια προκαλεί την κίνηση του αρσενικού προς αυτά, ενώ διαφοροποιεί τις τιμές του pH και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του νερού, προκαλώντας την καθίζηση/συγκαταβύθιση του αρσενικού. Τα στερεά τότε, απομακρύνονται από το νερό με τη χρήση της διήθησης (Γιδαράκος και Αιβαλιώτη, 2005). Στο ακόλουθο Σχήμα 5.3 απεικονίζονται οι προαναφερόμενες διεργασίες.



Σχήμα 2-4. Γραφική απεικόνιση της αρχής της ηλεκτροκινητικής μεθόδου επεξεργασίας εδαφών

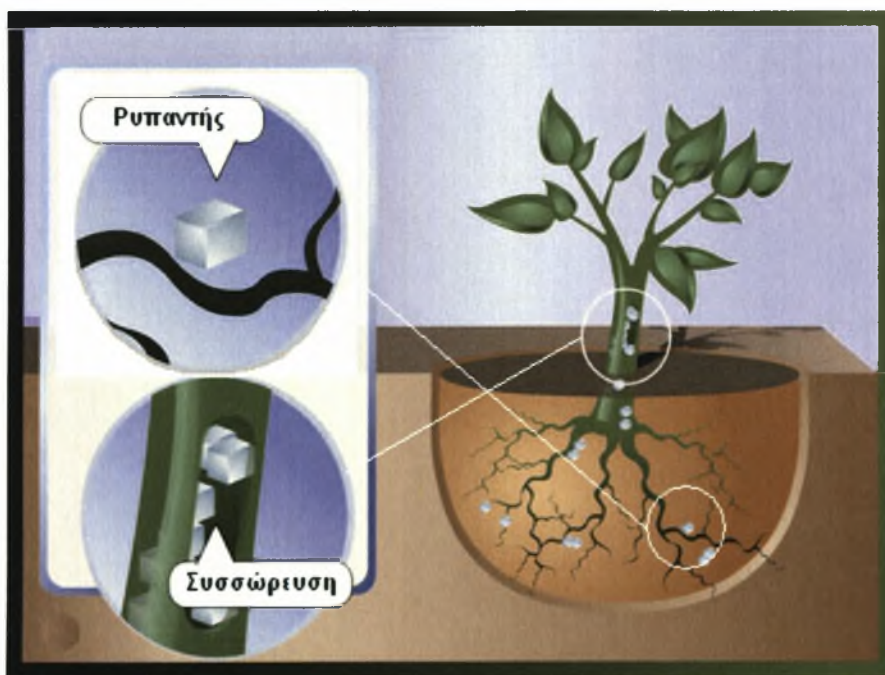
2.6 Χημική επεξεργασία – οξειδοαναγωγή

Οι χημικοί μηχανισμοί της οξειδοαναγωγής βρίσκουν εφαρμογή στις τεχνικές επεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών διαμέσου της απομάκρυνσης ή της μείωσης της κινητικότητας των μεταλλικών ρύπων. Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται και στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, κατά την οποία προστίθενται διάφορα αντιδραστήρια (υπερμαγγανικό κάλιο, υπεροξείδιο του υδρογόνου, υποχλωρικό οξύ ή αέριο χλώριο) και μέσω οξειδωτικών αντιδράσεων προκαλείται μετασχηματισμός του ρύπου σε αδρανή μορφή, καθίζηση ή διαλυτοποίηση του. Η μέθοδος αδρανοποίησης εφαρμόζεται με ρύθμιση του pH όξινων ή αλκαλικών εδαφών. Οι αναγωγικές συνθήκες προκαλούνται με την προσθήκη αλκαλίων όπως νάτριο, διοξειδίου του θείου, θειωδών αλάτων και θειικού σιδήρου. Συχνά οι χημικές μέθοδοι αποτελούν προεπεξεργασία του εδάφους για άλλες τεχνικές απορρύπανσης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου για την στερεοποίηση/σταθεροποίηση του. Οι μηχανισμοί οξείδωσης εφαρμόζονται λιγότερο στην στερεοποίηση/σταθεροποίηση λόγω της απρόβλεπτης κινητικότητας των αντιδράσεων τους, με αποτέλεσμα τον κίνδυνο μετασχηματισμού άλλων μετάλλων σε

τοξικότερες και κινητικότερες μορφές. Το αρσενικό ενδείκνυται για την μέθοδο της χημικής οξείδωσης διότι το πεντασθενές είναι λιγότερο τοξικό από το τρισθενές αρσενικό. Συγκαταβύθιση πεντασθενούς αρσενικού σε υψηλή συγκέντρωση με τρισθενή σίδηρο σχηματίζει σκοροδίτη ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ενώ χαμηλές συγκεντρώσεις As(V) και υψηλές συγκεντρώσεις Fe(III) σχηματίζουν αρσενικό φερριδρίτη, ένα προϊόν ανθεκτικό σε ουδέτερη ή όξινη εκχύλιση. Ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, το σελήνιο και ο άργυρος είναι επιδεκτικά σε χημική αναγωγή. Η χημικές επεξεργασίες μπορούν να εφαρμοστούν επί τόπου, μέσω έγχυσης σε ρυπασμένα εδάφη και στα υπόγεια νερά, αν και υπάρχει ο κίνδυνος εξάπλωσης της ρύπανσης.

2.7 Φυτοεξυγίανση ή φυτοαποκατάσταση

Η φυτοεξυγίανση είναι μια ανερχόμενη τεχνολογία, η οποία χρησιμοποιεί φυτά για την απομάκρυνση περιβαλλοντικών ρυπαντών από το έδαφος, τα ιζήματα ή και το υπόγειο νερό (Σχήμα 2-5).



Σχήμα 2-5: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της Φυτοεξυγίανσης

Λόγω της φύσεως της (περιορισμένη πρόσβαση ριζών), η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται κυρίως σε επιφανειακά (μικρού βάθους) εδάφη με χαμηλές

συγκεντρώσεις ρυπαντών (2.5 – 100 mg/kg). Οι κύριοι μηχανισμοί της περιλαμβάνουν φυτοσυσσώρευση (αναρρόφηση των ρυπαντών, οργανικών ή/και ανόργανων, από τις ρίζες των φυτών και συγκέντρωσή τους στους βλαστούς και στα φύλλα των φυτών), βιοαποικοδόμηση (λαμβάνει χώρα στις ρίζες των φυτών), φυτοαποδόμηση (μεταβολισμός των ρυπαντών στους ιστούς των φυτών) και φυτοσταθεροποίηση (παραγωγή χημικών ενώσεων από τα φυτά έτσι ώστε να ακινητοποιήσουν τους ρυπαντές στην επιφάνεια των ριζών και του εδάφους).

Η επιλογή των ειδών των φυτών για φυτοεξυγίανση εξαρτάται από την ικανότητά τους να επεξεργάζονται τον εκάστοτε ρύπο, καθώς και από το βάθος της ρύπανσης. Τα κυριότερα φυτά που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα για την απορρύπανση εδαφών περιλαμβάνουν τα *Thlaspi caerulescens* (Alpine pennycress), *Viola calaminaria*, *Chenopodium*, *Polygonum sachalase* και *Alyssium* (Salt et al., 1998, Lasat, 2000, Macnair, 2003, Pletsch, 2004).

Κεφάλαιο 3

Χημεία προσρόφησης του As στα εδάφη

«Η εφαρμογή των συστημάτων προσρόφησης στον έλεγχο της ρύπανσης των εδαφών καθιστά απαραίτητη τη λεπτομερή και εντατική μελέτη τους. Ο προσδιορισμός του μηχανισμού, δηλαδή της αλληλουχίας των χημικών γεγονότων το αποτέλεσμα των οποίων οδηγεί στο φαινόμενο που λαμβάνει χώρα, είναι ιδιαίτερα σημαντικός.. Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται αναλυτικά η προσρόφηση του αρσενικού στα εδάφη και οι μηχανισμοί που την διέπουν»

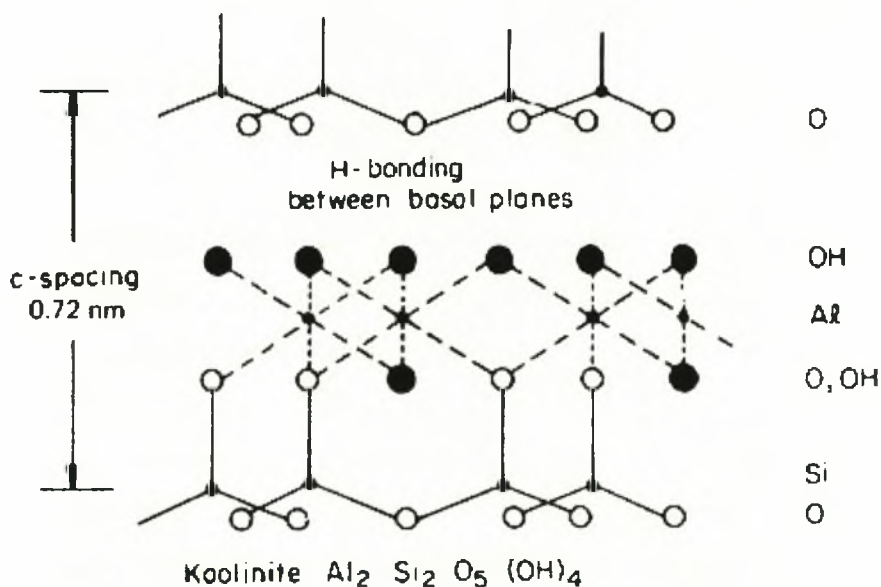
3.1 Εισαγωγή

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές χημικές διεργασίες στα εδάφη επειδή μέσω αυτής ρυθμίζονται οι ποσότητες των θρεπτικών συστατικών στα φυτά, των μετάλλων, των εντομοκτόνων και άλλων οργανικών ουσιών που κατακρατούνται στην επιφάνεια των εδαφών. Για παράδειγμα η προσρόφηση είναι μια από τις αντιδράσεις που ρυθμίζει την κινητικότητα και την βιολογική διαθεσιμότητα ενός πολύ τοξικού ρύπου για τους ανθρώπους και για τους άλλους ζώντες οργανισμούς, του αρσενικού.

Με τον όρο προσρόφηση ορίζεται η διαδικασία κατά την οποία μια ουσία συσσωρεύεται στη διεπιφάνεια μεταξύ του εδάφους και του διαλύματος που περιέχει την ουσία αυτή. Έτσι η προσρόφηση μπορεί να περιλαμβάνει την απομάκρυνση μορίων μιας διαλελυμένης ουσίας από το διάλυμα ή το διαλύτη στον οποίο βρίσκεται και την προσκόλλησή τους στην επιφάνεια του στερεού. Ο όρος «προσρόφηση» δεν περιλαμβάνει την κατακρήμιση ουσιών στην επιφάνεια ή τον πολυμερισμό. Οι

παραπάνω αντιδράσεις μαζί και η προσρόφηση υπάγονται σε μια γενικότερη κατηγορία δράσεων, η οποία περιγράφει την κατακράτηση ουσιών σε μια στερεή επιφάνεια, και είναι γνωστή ως «ρόφηση».

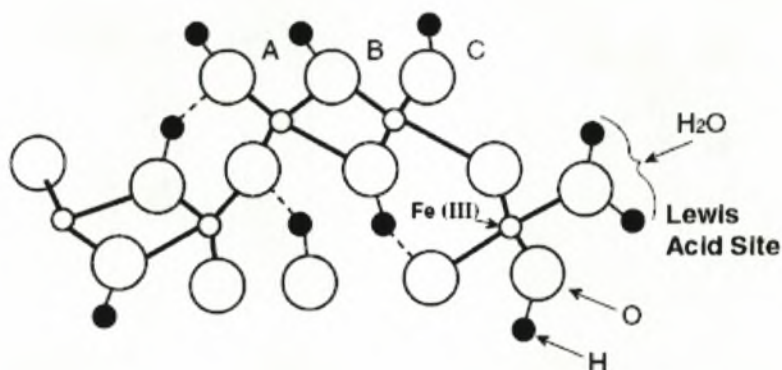
Οι στερεές φάσεις που παρουσιάζουν δραστικές επιφανειακές ομάδες βρίσκονται κυρίως στο αργιλικό κλάσμα του εδάφους δηλαδή σε σωματίδια με διάμετρο κόκκων $< 2\mu\text{m}$. Με τον όρο δραστικές επιφανειακές ομάδες εννοούμε τις χημικά ενεργές μοριακές μονάδες που συνδέονται περιφερειακά με τη δομή του στερεού και κατά την επαφή του στερεού με κάποιο ρευστό, περικλείονται πλήρως από το ρευστό. Οι κυριότερες ανόργανες τέτοιες ομάδες στα εδάφη είναι οργανοπυριτικές ενώσεις που περιέχουν δεσμούς Si-O-Si (siloxanes) και σχηματίζουν τετράεδρα (χαρακτηριστικά των φυλλοπυριτικών ορυκτών) των οποίων οι κορυφές συνδέονται με ανόργανα ορυκτά όπως ο καολινίτης (Σχήμα 3-1), άμορφα υλικά και οξειδία, υδροξείδια και οξυ-υδροξείδια των μετάλλων.



Σχήμα 3-1: Σχηματική διάταξη του καολινίτη

Ανάλογα με τον αριθμό ατόμων μετάλλου που συνδέονται με το οξυγόνο, οι επιφανειακές θέσεις προσρόφησης χαρακτηρίζονται ως τύπου-A (το οξυγόνο του OH συνδέεται με ένα άτομο μετάλλου), τύπου-B (το οξυγόνο του OH συνδέεται με δύο άτομα μετάλλου) και τύπου-C (το οξυγόνο του OH συνδέεται με τρία άτομα

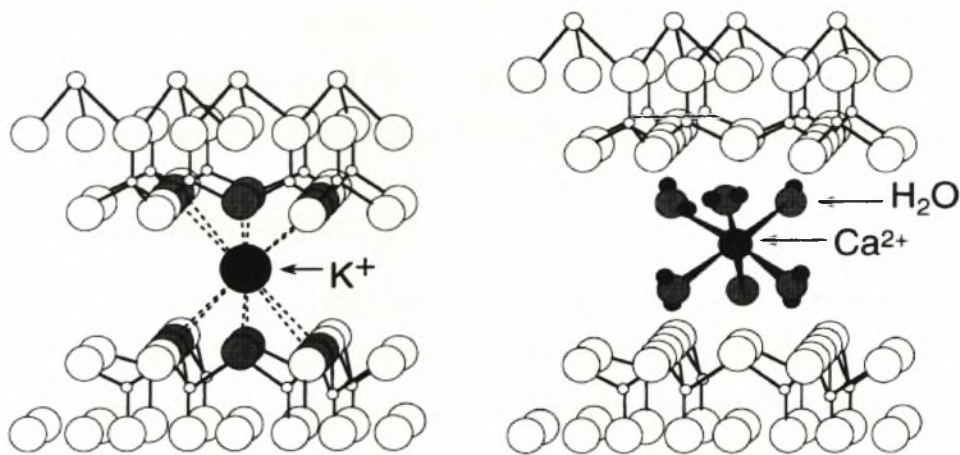
μετάλλου). Παλιότερα έχει διατυπωθεί ότι μόνο οι θέσεις τύπου-A είναι βασικές, δηλαδή μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκο με το H^+ και μπορούν να προσλάβουν ή να απελευθερώσουν πρωτόνια. Οι θέσεις τύπου B και C θεωρούνται αδρανείς. Υπάρχει και ένα τέταρτο είδος θέσης που ονομάζεται όξινο τύπου θέση κατά Lewis (Lewis acid-type site) που αναφέρεται στην χημική ρόφηση ενός μορίου νερού από ένα άτομο μετάλλου. Το είδος της θέσης αυτής θεωρείται ως δότης πρωτονίων. Στο σχήμα 3-2 φαίνονται οι διάφοροι τύποι θέσεων επιφανειακής προσρόφησης.



Σχήμα 3-2: Θέσεις επιφανειακής προσρόφησης τύπου A, B, C και όξινες θέσεις Lewis (Sposito 1984).

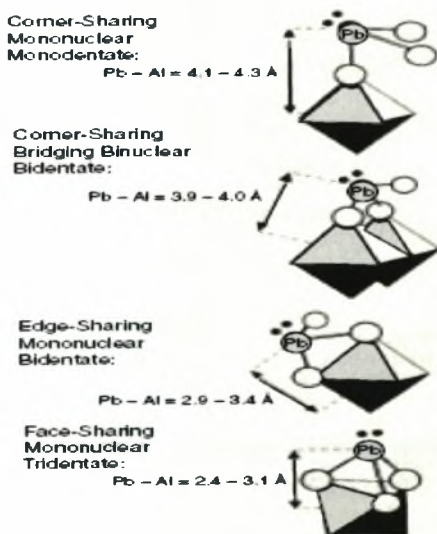
Όταν από την αντίδραση μιας ενεργής επιφανειακής θέσης με ένα ιόν ή μόριο που υπάρχει στο διάλυμα σχηματίζεται μια σταθερή ουσία, αυτή χαρακτηρίζεται ως επιφανειακή σύμπλοκη ένωση. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, υπάρχουν δύο είδη επιφανειακών συμπλοκών ενώσεων τα συμπλοκα εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας. Τα δύο είδη συμπλοκών μπορεί να συνυπάρχουν σε μια επιφάνεια. Στο σχήμα 3-3 φαίνεται η διαφορά στους δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ του μετάλλου και του οξυγόνου στα δύο είδη συμπλοκών. Όπως φαίνεται στην περίπτωση (β), στον ενδοστρωματικό χώρο του πλέγματος του μοντμοριλλονίτη το ιόν του ασβεστίου έχει προσροφηθεί με τη στοιβάδα ενυδάτωσης και συγκρατείται εκεί με χαλαρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Αντίθετα, το ιόν του καλίου στην περίπτωση (α) συνδέεται άμεσα με το πλέγμα του βερμικουλίτη, δίχως να παρεμβάλλονται μόρια νερού, οδηγώντας στο σχηματισμό συμπλόκου σταθερότερης μορφής. Ο σχηματισμός συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας έχει βραδύτερη κινητική από το σχηματισμό συμπλόκου εξωτερικής σφαίρας και σε πολλές περιπτώσεις είναι μη αναστρέψιμη

αντίδραση. Γενικότερα, σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας σχηματίζονται μόνο σε επιφάνειες που έχουν αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο με την προσροφώμενη ουσία, σε αντίθεση με τα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας που ο σχηματισμός τους δεν επηρεάζεται από το φορτίο της επιφάνειας.



Σχήμα 3-3: Σχηματισμός (α) συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας του K^+ στο μόριο του βερμικουλίτη και (β) συμπλόκου εξωτερικής σφαίρας $Ca(H_2O)_6^{2+}$ στο μόριο του μοντοριλλονίτη.

Επιπλέον, στα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας, ο υποκαταστάτης μπορεί να είναι μονοσχιδής (monodentate) ή δισχιδής (bidentate), όπως φαίνεται στο σχήμα 3-4. Μονοσχιδής χαρακτηρίζεται ο υποκαταστάτης όταν το ιόν του μετάλλου συνδέεται με ένα μόνο άτομο οξυγόνου, ενώ δισχιδής όταν συνδέεται με δύο άτομα οξυγόνου.



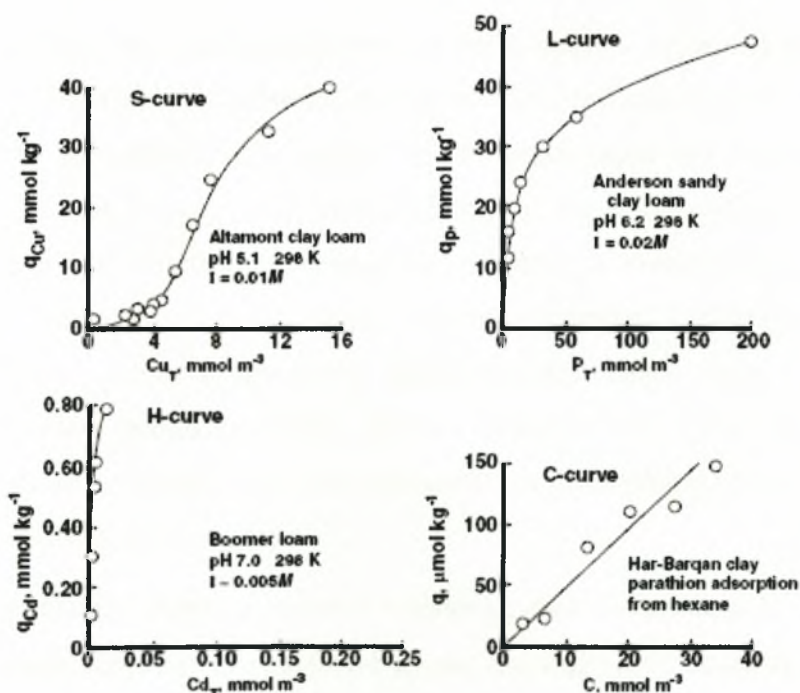
Σχήμα 3-4. Το ιόν του μολύβδου ως μονοσχιδής και δισχιδής υποκαταστάτης σε διάφορες θέσεις δέσμευσης σε AlO_6 οκτάεδρο

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων των αργιλικών ορυκτών οφείλεται στα αρνητικά φορτία της επιφάνειάς τους, στην διάσταση των -OH των οκταέδρων των ορυκτών του εδάφους και στην διάσταση των καρβοξυλικών ομάδων (-COOH) και φαινολικών υδροξυλίων (-OH) της οργανικής ουσίας του εδάφους. Τα αρνητικά φορτία της επιφάνειάς των αργιλικών ορυκτών που προέρχονται από ισόμορφη αντικατάσταση, δεν εξαρτώνται από το pH, ενώ τα φορτία που προέρχονται από διάσταση των υδροξυλομάδων (-OH) ή των καρβοξυλικών ομάδων (-COOH) και φαινολικών (-OH) της οργανικής ουσίας, εξαρτώνται άμεσα και αυξάνονται με το pH.

3.2 Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης είναι οι γραφικές παραστάσεις που περιγράφουν τη σχέση που συνδέει την ενεργότητα ή τη συγκέντρωση ισορροπίας μιας διαλυμένης ουσίας στο υδατικό διάλυμα με την ποσότητα της ουσίας αυτής στην επιφάνεια της στερεής φάσης που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα σε δεδομένη θερμοκρασία.

Η προσρόφηση περιγράφεται από τέσσερις τύπους ισόθερων καμπυλών: την σιγμοειδή μορφή, την ισόθερμη του Langmuir, την ισόθερμη τύπου H και την γραμμική μορφή της ισόθερμης (Σχήμα 3-5).



Σχήμα 3-5. Οι τέσσερις κύριοι τύποι ισόθερων καμπυλών

Η σιγμοειδής μορφή (S-type) όπου η κλίση της καμπύλης αρχικά αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας και κατόπιν μειώνεται και μηδενίζεται καθώς οι κενές θέσεις προσρόφησης καταλαμβάνονται από τα άτομα του συστατικού που προσροφάται. Αυτός ο τύπος ισόθερμης περιγράφει ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις η επιφάνεια ασκεί ασθενή έλξη στα μόρια της διαλυμένης ουσίας, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις η έλξη αυτή γίνεται ισχυρότερη. Η ισόθερμη του Langmuir (L-type) χαρακτηρίζεται από φθίνουσα κλίση καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση, που οφείλεται στον κορεσμό των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης. Αυτό εξηγείται ως η αρχικά ισχυρή έλξη της επιφάνειας που ασκείται στα μόρια της διαλυμένης ουσίας, η οποία στη συνέχεια εξασθενεί καθώς η επιφάνεια τείνει να κορεστεί στο συστατικό που προσροφάται. Η ισόθερμη τύπου H (high affinity or H-type) η οποία είναι ενδεικτική ισχυρής προσρόφησης και σχηματισμού ενδοσφαιρικών συμπλόκων. Η γραμμική μορφή ισόθερμης (C-type) που αντιπροσωπεύει την προσρόφηση κατά την οποία τα ιόντα της διαλυμένης ουσίας κατανέμονται ή μοιράζονται μεταξύ της διεπιφάνειας στερεού υγρού και του κύριου όγκου του υγρού χωρίς κάποιο συγκεκριμένο είδος δεσμού του ιόντος με την επιφάνεια προσρόφησης. Η κλίση αυτής της καμπύλης είναι σταθερή και ανεξάρτητη από τη μεταβολή της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας.

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις οι ισόθερμες δεν πρέπει να θεωρείται ότι αποτελούν περιγραφή του μηχανισμού της αντίδρασης, ούτε ότι τα πειραματικά αποτελέσματα περιγράφουν την καθαρή προσρόφηση, αφού δεν είναι δυνατόν να προβλεφθεί η διαφορά μεταξύ της προσρόφησης και της επιφανειακής καταβύθισης. Αυτό έχει γίνει κατά καιρούς από διάφορους ερευνητές οι οποίοι υποστηρίζουν ότι η κλίση της καμπύλης στις χαμηλές συγκεντρώσεις αντιστοιχεί στην προσρόφηση και σε μεγαλύτερες στην επιφανειακή κατακρήμνιση. Είναι όμως λανθασμένο συμπέρασμα, γιατί φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης που έχουν γίνει σε τέτοια συστήματα έχουν δείξει ότι στην πραγματικότητα η καταβύθιση και η προσρόφηση μπορεί να συμβαίνουν ταυτόχρονα.

Η καταβύθιση στην επιφάνεια του εδάφους είναι η διεργασία κατά την οποία ένας μηχανισμός τρισδιάστατης ανάπτυξης μιας στερεής φάσης λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του στερεού. Στα πρώτα στάδια προσρόφησης, όταν το ποσοστό της επιφάνειας που έχει καταληφθεί από την προσροφώμενη ουσία είναι μικρό, συνήθως

δεν παρατηρείται καταβύθιση. Μεταγενέστερα και καθώς αυξάνει το στρώμα προσρόφησης, ξεκινάει η καταβύθιση με μηχανισμούς πυρήνωσης. Όταν πλέον η επιφάνεια έχει καλυφθεί με τα προϊόντα της προσρόφησης, η καταβύθιση γίνεται ο επικρατών μηχανισμός.

3.3 Μοντέλα προσρόφησης

Η τεχνολογική, περιβαλλοντική και βιολογική σημασία της προσρόφησης είναι αδιαμφισβήτητη (Dabrowski, 2001). Η πρακτική εφαρμογή της σε βιομηχανικό και περιβαλλοντικό επίπεδο είναι ιδιαίτερα σημαντική. Κατά την επεξεργασία νερού η φυσική προσρόφηση περιλαμβάνει την προσρόφηση οργανικών μορίων ή μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια μη-πολικών στερεών. Ο ενεργός άνθρακας (AC), ο μαγνησίτης ($MgCO_3$), το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), ο γκαιτίτης ($\alpha-FeOOH$) είναι μερικά παραδείγματα προσροφητικών υλικών σε μορφή σκόνης ή κόκκων, που έχουν εξεταστεί για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (ή μεταλλοειδών) από αραιά υδατικά διαλύματα (Lehmann et al., 1999, Zouboulis and Matis, 1997). Το φαινόμενο της προσρόφησης περιγράφεται συνήθως με την εφαρμογή διαφόρων μοντέλων, από τα οποία τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα είναι το μοντέλο του Langmuir, το μοντέλο του Freundlich και τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης (Stumm and Morgan 1996; Dzombak and Morel, 1990).

3.3.1 Η εξίσωση του Freundlich

Η εξίσωση αυτή χρησιμοποιήθηκε αρχικά για να περιγράψει την προσρόφηση αερίων και διαλυμένων ουσιών και αποτελεί ένα εμπειρικό μοντέλο που έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην περιβαλλοντική χημεία των εδαφών. Το μειονέκτημα του μοντέλου είναι η παραδοχή ότι οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης είναι ανεξάντλητες ή ότι η ενέργεια που απαιτείται για να γίνει η προσρόφηση είναι ανεξάρτητη από την κάλυψη των επιφανειακών θέσεων. Η εξίσωση διατυπώνεται ως:

$$q = K_d \cdot C^{1/n} \quad (3.1)$$

όπου q είναι η προσροφώμενη ποσότητα του συστατικού σε $mmol/kg$, K_d ο συντελεστής κατανομής, C η συγκέντρωση του συστατικού στο διάλυμα σε $mmol/m^3$ και n ο συντελεστής διόρθωσης.

Η λογαριθμική μορφή της εξίσωσης (1):

$$\log q = (1/n)\log C + \log K_d \quad (3.2)$$

δίνει ισόθερμη γραμμικής μορφής με κλίση $1/n$ και αποτέμνουσα ίση με $\log K_d$.

3.3.2 Η εξίσωση του Langmuir

Η εξίσωση αυτή αρχικά χρησιμοποιήθηκε από τον Irving Langmuir για να περιγράψει την προσρόφηση σε επίπεδη επιφάνεια και μεταγενέστερα σε κολλοειδείς επιφάνειες. Όπως και η εξίσωση του Freundlich εφαρμόζεται με σχετική ακρίβεια μόνο στις χαμηλές τιμές συγκέντρωσης. Οι παραδοχές του μοντέλου αυτού είναι οι εξής:

1. Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε επίπεδες επιφάνειες όπου οι διαθέσιμες θέσεις είναι συγκεκριμένες, ιδανικές και μπορούν να συγκρατήσουν ένα μόνο μόριο της προσροφώμενης ουσίας.
2. Η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή αντίδραση
3. Η κινητικότητα των μορίων της ουσίας στην επιφάνεια του στερεού είναι ανύπαρκτη από τη στιγμή που θα προσροφηθούν
4. Η ενέργεια προσρόφησης είναι η ίδια για όλες τις θέσεις και ανεξάρτητη από το ποσοστό της επιφάνειας που έχει καλυφθεί (η επιφάνεια θεωρείται ομογενής) και τα μόρια της προσροφώμενης ουσίας δεν αντιδρούν μεταξύ τους (τα μόρια έχουν ιδανική συμπεριφορά)

Οι παραπάνω παραδοχές απέχουν πολύ από την πραγματικότητα στα εδάφη, όπου οι επιφάνειες είναι κατά κανόνα ετερογενείς. Η εξίσωση διατυπώνεται ως εξής:

$$q = kCb/(1 + kC) \quad \text{ή} \quad C/q = 1/kb + C/b \quad (3.3)$$

όπου k είναι μια σταθερά που περιγράφει την ισχύ δεσμού. Η εξίσωση αυτή είναι επίσης γραμμική με κλίση $1/b$ και αποτέμνουσα $1/kb$. Η παραπάνω εξίσωση αντιστοιχεί στο μοντέλο ενός τύπου θέσεων προσρόφησης. Έχει προταθεί επίσης το μοντέλο δύο τύπων θέσεων προσρόφησης (two site-type Langmuir) το οποίο περιγράφεται από την εξίσωση:

$$q = \frac{b_1 k_1 C}{1 + k_1 C} + \frac{b_2 k_2 C}{1 + k_2 C} \quad (3.4)$$

και περιγράφει την προσρόφηση θεωρώντας θέσεις χαμηλότερης και υψηλότερης ενέργειας. Το μοντέλο αυτό εφαρμόζεται ικανοποιητικά σε εδάφη με διαφορετικές φυσικοχημικές και ορυκτολογικές ιδιότητες.

Όλα τα παραπάνω μοντέλα περιγραφής της προσρόφησης έχουν το μειονέκτημα ότι αγνοούν τις ηλεκτροστατικές επιδράσεις των φορτίων που βρίσκονται στην επιφάνεια του εδάφους και που οφείλονται στη σύσταση του διαλύματος. Πολλά κolloειδή σωματίδια φέρουν σημαντικό ηλεκτρικό φορτίο το οποίο δημιουργεί ηλεκτροστατικό δυναμικό στο διάλυμα που περιέχει τα αιωρούμενα σωματίδια. Στις επόμενες παραγράφους δίνονται τα κυριότερα μοντέλα που περιλαμβάνουν στους υπολογισμούς τους το ηλεκτροστατικό δυναμικό ψ που αναφέρθηκε.

3.3.3 Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης

Τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης διαφέρουν από τα παραπάνω μοντέλα στο ότι καθορίζουν τη χημική αντίδραση που συμβαίνει κατά τη διαδικασία της προσρόφησης. Τα μοντέλα αυτά θεωρούν ότι η προσρόφηση είναι αντίδραση των προσροφουμένων ειδών με καλά καθορισμένες θέσεις προσαρμογής (επιφανειακές υδροξυλιακές ομάδες) με τρόπο ανάλογο με τις αντιδράσεις συναρμογής σε διαλύματα. Επίσης η χημική ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης κυριαρχεί, ενώ οι ηλεκτροστατικές επιδράσεις έχουν βοηθητικό ρόλο. Τα τέσσερα κύρια μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι τα παρακάτω (Stumm, 1997):

- Το μοντέλο σταθερής χωρητικότητας
- Το μοντέλο τριπλού στρώματος (και την τροποποιημένη του εκδοχή)
- Το μοντέλο μεταβλητού επιφανειακού φορτίου –μεταβλητού επιφανειακού δυναμικού
- Το γενικευμένο μοντέλο διπλού στρώματος

Τα κοινά χαρακτηριστικά των παραπάνω μοντέλων είναι η παραδοχή μεταβαλλόμενου ηλεκτρικού φορτίου στην επιφάνεια του εδάφους, όροι ηλεκτρικού δυναμικού, σταθερές ισορροπίας, χωρητικότητες και πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου.

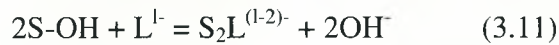
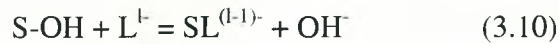
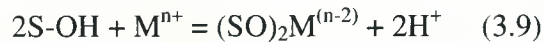
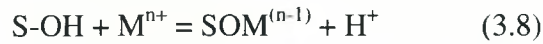
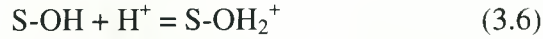
Οι διαφορές έγκεινται στην περιγραφή του ηλεκτρικού διπλού στρώματος, δηλαδή στον προσδιορισμό και την κατανομή των ιόντων στα στρώματα προσρόφησης και στις διαφορές στις ηλεκτροστατικές εξισώσεις και τις σχέσεις που συνδέουν το ηλεκτρικό δυναμικό με το φορτίο της επιφάνειας. Δύο είδη δεδομένων μπορούν να ανακτηθούν από τη χρήση των μοντέλων σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων, δεδομένα σχετικά με την ποσότητα του υλικού που προσροφάται και δεδομένα για την περιγραφή ηλεκτροκινητικών φαινομένων.

Η γενική εξίσωση που αντιστοιχεί στα μοντέλα αυτά είναι η εξής:

$$\sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d = 0 \quad (3.5)$$

όπου σ_0 είναι το σταθερό φορτίο στα ορυκτά που οφείλεται σε ιοντική ή ισόμορφη αντικατάσταση, σ_H είναι το καθαρό πρωτονιακό φορτίο που ισούται με $\Gamma_H - \Gamma_{OH}$, όπου Γ η περίσσεια συγκέντρωσης των H^+ ή των OH^- στην επιφάνεια, δηλαδή το σ_H είναι ισοδύναμο με την αποδέσμευση πρωτονίων στο στρώμα διάχυσης, σ_{is} το φορτίο του ενδοσφαιρικού συμπλόκου που σχηματίζεται, σ_{os} το φορτίο του εξω-σφαιρικού συμπλόκου που σχηματίζεται και σ_d το φορτίο στον κύριο όγκο του διαλύματος που εξισορροπεί το επιφανειακό φορτίο. Το σ_0 είναι αρνητικό ενώ τα σ_H , σ_{is} , σ_{os} , σ_d μπορεί να είναι θετικά, αρνητικά ή ουδέτερα.

Οι γενικές αντιδράσεις που αντιστοιχούν στον σχηματισμό συμπλόκου στην επιφάνεια του στερεού είναι οι εξής (Hohl et al., 1980; Goldberg, 1992):



όπου S-OH είναι η επιφανειακή δραστική ομάδα και το S αντιστοιχεί στο μέταλλο με το οποίο είναι ενωμένη η δραστική ομάδα (π.χ. το OH μιας οργανοπυριτικής ένωσης της επιφάνειας), M είναι το μεταλλικό ιόν, n^+ το φορτίο του ιόντος, L ο υποκαταστάτης και Γ το φορτίο του υποκαταστάτη. Οι εσωτερικές σταθερές ισορροπίας (πλαίσιο 4, για μία αναφορά στις εσωτερικές σταθερές και στις σταθερές συνθηκών ισορροπίας) για τις αντιδράσεις στις εξισώσεις (18)-(23) είναι (Hohl et al. 1980, Goldberg 1992):

$$K_+^{\text{int}} = \frac{[\text{SOH}_2^+]}{[\text{SOH}][\text{H}^+]} \exp[F\psi_i / RT] \quad (3.12)$$

$$K_+^{\text{int}} = \frac{[\text{SO}^-][\text{H}^+]}{[\text{SOH}]} \exp[-F\psi_i / RT] \quad (3.13)$$

$$K_{M1}^{\text{int}} = \frac{[\text{SOM}^{(n-1)}][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{M}^{n-1}]} \exp[(n-1)F\psi_i / RT] \quad (3.14)$$

$$K_{M2}^{\text{int}} = \frac{[(\text{SO})_2\text{M}^{(n-2)}][\text{H}^+]^2}{[\text{SOH}]^2[\text{M}^{n+}]} \exp[(n-2)F\psi_i / RT] \quad (3.15)$$

$$K_{L1}^{int} = \frac{[SL^{(l-1)-}][OH^-]}{[SOH][L'^-]} \exp[-(l-1)F\psi_i/RT] \quad (3.16)$$

$$K_{L2}^{int} = \frac{[S_2L^{(l-2)-}][OH^-]^2}{[SOH]^2[L'^-]} \exp[-(l-2)F\psi_i/RT] \quad (3.17)$$

όπου τα άγκιστρα δείχνουν τις συγκεντρώσεις σε mole/L, ψ_i είναι το δυναμικό της επιφάνειας σε V στο I επιφανειακό επίπεδο, F είναι η σταθερά Faraday σε C mole⁻¹, R είναι η σταθερά των αερίων σε J mol⁻¹K⁻¹ και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin. Ο λογάριθμος των εσωτερικών συνθηκών ισορροπίας μπορεί να βρεθεί παριστάνοντας γραφικά τον λογάριθμο των σταθερών των συνθηκών ισορροπίας σε σχέση με το φορτίο της επιφάνειας (σ) και μηδενίζοντας το φορτίο επιφάνειας. Ο όρος $e_i-F\psi_i/RT$ αφορά τις επιδράσεις του φορτίου της επιφάνειας στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης επίσης περιέχουν αρκετές παραμέτρους συμπεριλαμβανομένων: K_i , σταθερές ισορροπίας, πυκνότητα χωρητικότητας για το i επίπεδο της επιφάνειας και $[SOH]^T$ ο συνολικός αριθμός των δραστικών ομάδων υδροξυλίου της επιφάνειας. Λεπτομέρειες για τον προσδιορισμό αυτών των παραμέτρων μπορούμε να βρούμε στον Goldberg (1992).

Η τιμή του pH του διαλύματος στην οποία το φορτίο του στερεού είναι ίσο με μηδέν, λέγεται σημείο μηδενικού φορτίου, PZC (Point of Zero Charge). Κάτω από αυτή την τιμή του pH, η επιφάνεια του στερεού είναι θετικά φορτισμένη, ενώ σε τιμές pH υψηλότερες του σημείου μηδενικού φορτίου είναι αρνητικά φορτισμένη. Τα συστατικά των εδαφών έχουν μια μεγάλη κλίμακα τιμών pzc (πίνακας 3-1). Τα οξείδια (Fe και Al) έχουν υψηλές τιμές pzc, ενώ το πυρίτιο και η εδαφική οργανική ύλη (SOM) έχουν χαμηλές τιμές pzc. Οι τιμές του pzc για ένα συνολικό έδαφος αντανakλούν έντονα το ξεχωριστό pzc κάθε συστατικού του εδάφους



Πίνακας 3-1. Τιμές pH σημείων μηδενικού φορτίου
διαφόρων ορυκτών του εδάφους

Υλικό	Σημείο μηδενικού φορτίου (pzc)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9,1
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	5,0
$\gamma\text{-AlOOH}$	8,2
CuO	9,5
Fe_3O_4	6,5
$\alpha\text{-FeOOH}$	7,8
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6,7
Fe(OH)_3	8,5
MgO	12,4
$\delta\text{-MnO}_2$	2,8
$\beta\text{-MnO}_2$	7,2
SiO_2	2,0
ZrSiO_4	5,0
Άστριοι	2-2,4
Καολινίτης	4,6
Μοντμοριλονίτης	2,5

Γενικά, οι ορίζοντες της επιφάνειας του εδάφους έχουν χαμηλότερο pzc από τους ορίζοντες του υπεδάφους, από τη στιγμή που η εδαφική οργανική ύλη είναι περισσότερη στην επιφάνεια και τυπικά έχει χαμηλό pzc. Ένα χαμηλό pzc θα έδειχνε ότι το έδαφος έχει αρνητικό φορτίο σε ένα ευρύ πεδίο τιμών του pH και έτσι θα έχει την ικανότητα να προσροφά κατιόντα. Γενικά το pzc ενός εδάφους γενικά αυξάνεται με το βάθος καθώς τα συστατικά της αργίλου και των οξειδίων αυξάνονται, τα οποία και τα δύο έχουν μεγαλύτερο pzc από την εδαφική οργανική ύλη (SOM). Έτσι το έδαφος θα επιδείκνυε θετικό φορτίο και θα μπορούσε ηλεκτροστατικά να ροφήσει ανιόντα.

Όταν πρόκειται για φυσική προσρόφηση, η επιφάνεια πρέπει να έχει συνολικό θετικό φορτίο για να συμβεί η προσρόφηση των ανιόντων. Σε τιμές pH μεγαλύτερες

από το σημείο μηδενικού φορτίου, η επιφάνεια του στερεού έχει συνολικό αρνητικό φορτίο και συνεπώς αναπτύσσονται δυνάμεις άπωσης, μεταξύ του ανιόντος και της επιφάνειας του στερεού, με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται η προσρόφηση. Αντιθέτως, όταν συμβαίνει χημική προσρόφηση, η τιμή του σημείου μηδενικού φορτίου δεν παίζει ρόλο και μπορούμε να συμβεί προσρόφηση και σε τιμές pH μεγαλύτερες από αυτή. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί, ότι συνήθως στην προσρόφηση ενός ανιόντος συμμετέχουν και τα δυο είδη προσρόφησης, με διαφορετικό ποσοστό. Έτσι λοιπόν, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, η προσρόφηση ελαττώνεται ραγδαία σε τιμές pH μεγαλύτερες από το σημείο μηδενικού φορτίου.

Η μεταβολή της ενεργότητας ενός ιόντος M^{n+} μεταξύ των στρωμάτων που περιγράφονται από το μοντέλο δίνεται εκθετική εξίσωση του Boltzmann:

$$\{M_s^{n+}\} = \{M^{n+}\} [e^{-\psi F / RT}]^{n+} \quad (3.18)$$

όπου $\{M_s^{n+}\}$ η ενεργότητα του ιόντος M κοντά στην επιφάνεια και $\{M^{n+}\}$ η ενεργότητα του ιόντος M στον κύριο όγκο του διαλύματος, $e^{-\psi F / RT}$ ο παράγοντας Boltzmann, F η σταθερά Faraday, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία και ψ το ηλεκτροστατικό δυναμικό.

Η χρήση του παράγοντα Boltzmann εισάγει την ηλεκτροστατική επίδραση των φορτίων της επιφάνειας κατά το σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων.

A) Μοντέλο σταθερής χωρητικότητας

Οι παραδοχές που γίνονται στο μοντέλο αυτό είναι οι εξής (Schindler, Gamsjager, 1972, Hohl, Stumm 1976):

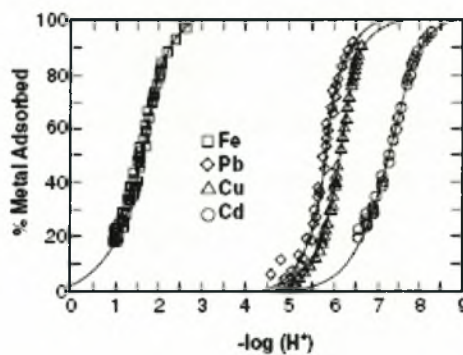
- Όλα τα σχηματιζόμενα επιφανειακά σύμπλοκα είναι ενδοσφαιρικά (inner sphere complexes) και τα ιόντα προσροφώνται με μηχανισμούς αντικατάστασης του υποκαταστάτη.
- Ο συντελεστής ενεργότητας των χημικών ειδών που βρίσκονται στην υδατική φάση στην εξίσωση της σταθεράς ισοροπίας υπολογίζεται ως προς μια κατάσταση αναφοράς σταθερής ιοντικής ισχύος
- Η σχέση μεταξύ του φορτίου και του δυναμικού της επιφάνειας είναι γραμμική και διατυπώνεται ως:

$$\sigma = (CAa/\Phi)\psi_0 \quad (3.19)$$

όπου C είναι η χωρική πυκνότητα σε F/m^2 , A είναι η ειδική επιφάνεια σε m^2/g , α είναι η πυκνότητα του αιωρήματος σε g/L και το σ εκφράζεται σε mol/L . Το ισοζύγιο των επιφανειακών φορτίων είναι ίσο με:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{is} \quad (3.20)$$

Ένα παράδειγμα του μοντέλου σταθερής χωρητικότητας φαίνεται στο σχήμα 3-6:



Σχήμα 3-6. Εφαρμογή του μοντέλου σταθερής χωρητικότητας στην προσρόφηση μετάλλων (Fe , Pb , Cu και Cd) σε οξείδιο του πυριτίου.

B) Μοντέλο τριπλού στρώματος

Το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε από τους Davies και Leckie, (1978; 1980). Αποτελείται από τρία στρώματα κατανομής των ιόντων, δύο στρώματα χωρητικότητας και ένα στρώμα διάχυσης

Η βασική υπόθεση είναι ότι όλα τα μέταλλα και οι υποκαταστάτες συγκρατούνται ως εξω-σφαιρικά σύμπλοκα. Μόνο τα ιόντα H^+ και OH^- σχηματίζουν ενδοσφαιρικά σύμπλοκα και το ισοζύγιο των φορτίων διατυπώνεται ως εξής:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{os} \quad (3.21)$$

Σχηματική περιγραφή του μοντέλου τριπλού στρώματος δίνεται στο σχήμα 3-7 όπου τα ιόντα H^+ και OH^- βρίσκονται στο επίπεδο o το οποίο είναι αυτό που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια και όλα τα άλλα μέταλλα, υποκαταστάτες, κύρια κατιόντα και

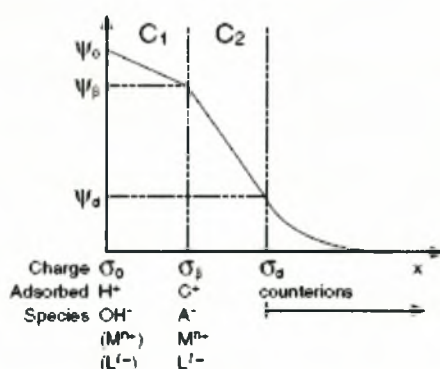
ανιόντα βρίσκονται στο επίπεδο β . Οι βασικές εξισώσεις που αποδίδουν το μοντέλο είναι οι παρακάτω:

$$\psi_0 - \psi_\beta = \sigma_0 / C_1 \quad (3.22)$$

$$\psi_\beta - \psi_d = -\sigma_d / C_2 \quad (3.23)$$

$$\sigma_d = -(8RTC\epsilon_0\epsilon_r)^{1/2} \sinh (F\psi_d/2RT) \quad (3.24)$$

όπου το σ υπολογίζεται σε C/m^2 , C_1 και C_2 είναι οι χωρικές πυκνότητες στα στρώματα α και β αντίστοιχα, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού, ϵ_r η διηλεκτρική σταθερά του νερού και C η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη του οποίου τόσο τα κατιόντα όσο και τα ανιόντα έχουν απόλυτη τιμή φορτίου ίση με 1.



Σχήμα 3-7. Περιγραφή του μοντέλου τριπλού στρώματος με τα τρία επίπεδα κατανομής των ιόντων.

Τα επιπλέον στοιχεία που παρέχει η χρήση του μοντέλου αυτού σε σχέση με τα άλλα μοντέλα που θεωρούν σχηματισμό επιφανειακών σύμπλοκων ενώσεων είναι (1) οι χημικές τους σταθερές μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο εύρος τιμών της ιοντικής ισχύος και (2) η τιμή του δυναμικού ψ_d μπορεί να δώσει μια εκτίμηση για το ηλεκτροκινητικό δυναμικό. Το ηλεκτροκινητικό δυναμικό είναι το ηλεκτρικό δυναμικό στη διεπιφάνεια μεταξύ του ακινητοποιημένου υγρού που έχει προσκολληθεί στα στερεά σωματίδια και του υγρού που υπάρχει σε κάποια απόσταση από τα σωματίδια.

Η τροποποιημένη μορφή του μοντέλου τριπλού στρώματος από τους Hayes και Leckie (1986, 1987) περιλαμβάνει και το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας και το ισοζύγιο των φορτίων στην περίπτωση αυτή δίνεται από την εξίσωση:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} \quad (3.25)$$

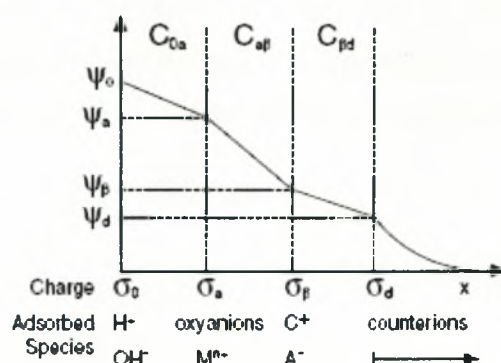
Γ) Το μοντέλο μεταβλητού επιφανειακού φορτίου – μεταβλητού επιφανειακού δυναμικού του Stern

Το μοντέλο αυτό αποτελεί ένα συνδυασμό των μοντέλων σταθερής χωρητικότητας και τριπλού στρώματος και σε κάποιες περιπτώσεις αναφέρεται και ως *μοντέλο τετραπλού στρώματος* (Bowden 1977,1980, Barrow 1980, 1981).

Οι παραδοχές του μοντέλου είναι ότι τα H^+ και OH^- , ισχυρά προσροφώμενα οξυ-ανιόντα όπως τα αρσενικικά ιόντα και μέταλλα σχηματίζουν με την επιφάνεια σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας, ενώ τα κύρια κατιόντα και ανιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας. Το ισοζύγιο των φορτίων στο μοντέλο αυτό είναι το ίδιο με αυτό του τριπλού στρώματος που δίνεται από την εξίσωση (19).

Οι επιφανειακές δραστικές ομάδες θεωρούνται ότι έχουν τη δομή $OH-S-OH_2$. Δεν ορίζονται για το μοντέλο αυτό συγκεκριμένες αντιδράσεις της επιφάνειας, σταθερές ισορροπίας, ή συγκεκριμένα χημικά είδη της επιφάνειας. Οι τέσσερις εξισώσεις που δίνουν το δυναμικό ψ και οι τέσσερις που αντιστοιχούν στα ισοζύγια φορτίου, έχουν διατυπωθεί από τον Goldberg (1992).

Στο σχήμα 3-8 απεικονίζονται τα διάφορα επίπεδα κατανομής των ιόντων και τις θέσεις ηλεκτρικών δυναμικών και χωρητικοτήτων.

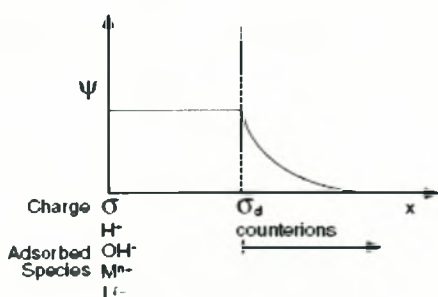


Σχήμα 3-8. Το μοντέλο μεταβλητού επιφανειακού φορτίου –δυναμικού του Stern. Τα ιόντα H^+ και OH^- βρίσκονται στο επίπεδο σ , τα ισχυρά προσροφώμενα οξυ-ανιόντα και κατιόντα βρίσκονται στο επίπεδο α , τα κύρια ανιόντα και κατιόντα στο επίπεδο β και το επίπεδο d αντιστοιχεί στο όριο του στρώματος διάχυσης.

Δ) Το γενικευμένο μοντέλο διπλού στρώματος

Το μοντέλο αυτό περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων σε αιωρήματα οξειδίων. Είναι συνδυασμός του μοντέλου διάχυσης του Stumm (1970), του μοντέλου πολλαπλών θέσεων των Benjamin και Leckie (1981) και του μοντέλου επιφανειακής καταβύθισης του Farley (1985).

Βασική παραδοχή όπως και στο βασικό μοντέλο διπλού στρώματος είναι ότι όλα τα σύμπλοκα που σχηματίζονται στην επιφάνεια του εδάφους είναι εσωτερικής σφαίρας. Το ισοζύγιο των φορτίων περιγράφεται από την εξίσωση (24) και όπως φαίνεται στο σχήμα 3-9 θεωρεί δύο επίπεδα φορτίου, το δεύτερο εκ των οποίων είναι το όριο του στρώματος διάχυσης.



Σχήμα 3-9. Τα δύο επίπεδα του γενικευμένου μοντέλου διπλού στρώματος και οι θέσεις των ιόντων και των χημικών ειδών.

Το μοντέλο αυτό επίσης θεωρεί ότι τα ιόντα των μετάλλων προσροφώνται σε δύο είδη θέσεων, ένα μικρό αριθμό θέσεων προσρόφησης υψηλής έλξης (high affinity adsorption sites), και ένα μεγάλο αριθμό θέσεων χαμηλότερης έλξης (low affinity sites).

Κεφάλαιο 4

Προσρόφηση As στο Γκαιτίτη

«Τα οξείδια/υδροξείδια του σιδήρου είναι οι πιο συνηθισμένοι «φορείς» του αρσενικού, γιατί στην επιφάνειά τους προσροφώνται τα αρσενικά και τα αρσενικόδη ιόντα.. Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται αναλυτικά οι μηχανισμοί και οι κυριότερες παράμετροι που επηρεάζουν την προσρόφηση του αρσενικού στον γκαιτίτη »

4.1 Εισαγωγή

Τα οξείδια/υδροξείδια του σιδήρου είναι οι πιο συνηθισμένοι «φορείς» του αρσενικού, γιατί στην επιφάνειά τους προσροφώνται τα αρσενικά και τα αρσενικόδη ιόντα. Τα οξείδια αυτά συναντώνται συχνά σαν επικαλύψεις στις επιφάνειες των ιζημάτων, στα ορυκτά του εδάφους ακόμα και στα βακτήρια. Τα κυριότερα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου φαίνονται στον πίνακα 4-1.

Πίνακας 4-1. Κυριότερα οξείδια/υδροξείδια του σιδήρου

Οξείδια/υδροξείδια σιδήρου	Χημικός τύπος
Φερυδρίτης	$Fe_{10}O_{15} \cdot 9H_2O$
Γκαιτίτης	$\alpha-FeOOH$
Αιματίτης	$\alpha-Fe_2O_3$
Λεπιδοκροκίτης	$\gamma-FeOOH$
Μαγκεμίτης	$\gamma-Fe_2O_3$
Μαγνητίτης	Fe_3O_4

Το οκτάεδρο είναι η βασική δομική μονάδα των οξειδίων του σιδήρου. Κάθε άτομο σιδήρου περιβάλλεται από 6 οξυγόνα ή από ιόντα O^{2-} και OH^- (Καλλιάνου, 2005). Ο αιματίτης Fe_2O_3 είναι ευρέως διαδεδομένο ορυκτό σε πετρώματα όλων των ηλικιών και τύπων και το πιο σημαντικό μέταλλευμα σιδήρου. Βρίσκεται σε μεταμορφωμένα πετρώματα επαφής και σαν σύνοδο ορυκτό σε πυριγενή πετρώματα όπως ο γρανίτης. Ο αιματίτης έχει τη δομή του κορουνδίου.

Τα οξυδροξείδια του σιδήρου βρίσκονται στη φύση σαν λειμονίτης ή καφέ σιδηρομετάλλευμα. Ο γκαιτίτης βελονοειδές ορυκτό του Fe (α - $FeOOH$) και ο λεπιδοκροκίτης ο οποίος γενικά σχηματίζει λεπτά φύλλα, είναι καλά κρυσταλλωμένες ποικιλίες του καφέ σιδηρομεταλλεύματος. Ο λειμονίτης είναι φαινομενικά άμορφος. Στις ακτίνες X όμως δίνει ένα μοτίβο αδύνατων και διευρυμένων δακτυλιδιών. Σχηματίζεται από τη μεταμόρφωση ή τη διάλυση πρώην υπαρχόντων ορυκτών του σιδήρου. Ο λειμονίτης είναι η χρώσα ύλη των κίτρινων αργίλων κι εδαφών και αναμειγμένος με λεπτή άργιλο δίνει την γνωστή κίτρινη ώχρα. Και ο γκαιτίτης και ο λεπιδοκροκίτης έχουν ορθορομβικές κρυσταλλικές δομές. Πιο συγκεκριμένα ο γκαιτίτης είναι ένα από τα πιο κοινά σιδηρούχα ορυκτά και σχηματίζεται κάτω από οξειδωτικές συνθήκες σαν προϊόν αποσάθρωσης άλλων ορυκτών που περιέχουν σίδηρο. Μαζί με τον λειμονίτη σχηματίζουν το λεγόμενο σιδηρούν κάλυμμα πάνω από μεταλλοφόρες φλέβες. Μεγάλες ποσότητες γκαιτίτη βρίσκονται επίσης σαν περιοχικοί λατεριτικοί μανδύες που προέκυψαν από τη διάβρωση του σερπεντίνης.

Αρκετά οξείδια του τρισθενούς σιδήρου, όπως το άμορφο υδροξείδιο του σιδήρου $Fe(OH)_3$, ο φερυδρίτης και ο γκαιτίτης (α - $FeOOH$) αποτελούν υλικά που είναι κατάλληλα για την απομάκρυνση του $As(III)$ και του $As(V)$ από τα υδατικά διαλύματα μέσω της προσρόφησης στην επιφάνειά τους. Η ευρεία όμως χρήση του γκαιτίτη οφείλεται κυρίως στην μεγάλη διαθεσιμότητά του στην φύση αλλά και στην ευκολία παρασκευής της συνθετικής του δομής στο εργαστήριο (σχήμα 4-1 α, β).

α)

β)

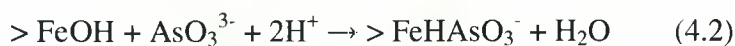


Σχήμα 4-1. α) Πρισματικοί κρύσταλλοι φυσικού γκαιτίτη και β) Εικόνα συνθετικών κρυστάλλων γκαιτίτη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM) ($\times 100000$)

4.2 Προσροφητική ικανότητα του Γκαιτίτη

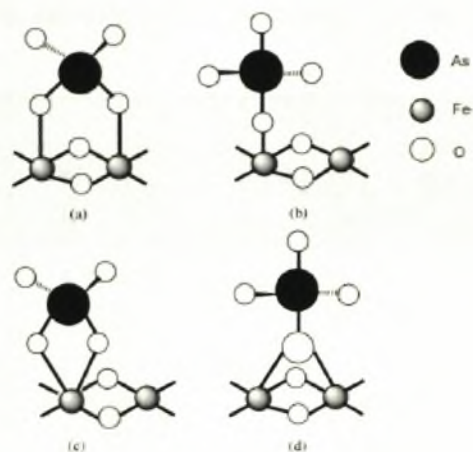
Η προσρόφηση του As στην επιφάνεια του α -FeOOH έχει μελετηθεί διεξοδικά με κύριες μεταβλητές την τιμή του pH και την οξειδωτική βαθμίδα του As (Bowel, 1994). Μέχρι πρόσφατα επικρατούσε η αντίληψη (Pierce and Moore, 1982), ότι το πεντασθενές αρσενικό προσροφάται ισχυρότερα στο γκαιτίτη από το τρισθενές, αλλά σε μεταγενέστερες μελέτες (Manning et al., 1998, Raven et al., 1998, Riveros et al., 2001, Jones et al., 2000) διαπιστώθηκε ότι κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες στην ουδέτερη περιοχή το As(III) προσροφάται το ίδιο ή και περισσότερο ισχυρά, στην επιφάνεια του υδροξειδίου. Πολύ μεγάλη βαρύτητα έχει επίσης δοθεί στην λεπτομερή κατανόηση των μηχανισμών δέσμευσης και στην περιγραφή της μικροδομής των επιφανειακών συμπλόκων του As.

Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις αρκετών ερευνητών, τα αρσενικόδη και τα αρσενικά ιόντα προσροφώνται στην επιφάνεια του α -FeOOH σχηματίζοντας επιφανειακά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (αντιδράσεις 4.1- 4.6).



Τα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας σχηματίζουν δεσμούς άμεσα με την επιφάνεια του στερεού, δίχως να παρεμβάλλονται μόρια νερού από τη στοιβάδα ενυδάτωσης. Ο σχηματισμός συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας έχει βραδύτερη κινητική από το σχηματισμό συμπλόκου εξωτερικής σφαίρας και σε πολλές περιπτώσεις είναι μη αναστρέψιμη αντίδραση. Γενικότερα, εξωτερικής σφαίρας σύμπλοκα σχηματίζονται μόνο σε επιφάνειες που έχουν αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο με την προσροφώμενη ουσία, σε αντίθεση με τα εσωτερικής σφαίρας σύμπλοκα που ο σχηματισμός τους δεν επηρεάζεται από το φορτίο της επιφάνειας.

Σημαντικές επίσης πληροφορίες για την μικροδομή των επιφανειακών συμπλόκων έχουν προκύψει με την εφαρμογή σύγχρονων φασματοσκοπικών τεχνικών, όπως η Φασματοσκοπία εκτεταμένης λεπτής υφής απορρόφησης EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) και η φασματοφωτομετρία μετασχηματισμών Fourier FTIR (Fourier Transform Infrared). Οι μελέτες αυτές έδειξαν ότι τα χημικά είδη του πεντασθενούς αρσενικού (Waychunas et al., 1993, Jain A. et al., 1999) αλλά και αυτά του τρισθενούς αρσενικού (Sun και Doner, 1996, Manning et al., 1998) προσροφώνται στην επιφάνεια του γκαϊτίτη σχηματίζοντας επιφανειακά μονοσχιδή και δισχιδή μονό- και δι-πυρηνικά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (σχήμα 4-2).



Σχήμα 4-2. Σύμπλοκα του AsO_4 στην επιφάνεια του γκαιτίτη. α) δισχιδές-διπυρηνικό β) μονοσχιδές-μονοπυρηνικό γ) δισχιδές-μονοπυρηνικό και δ) μονοσχιδές-διπυρηνικό

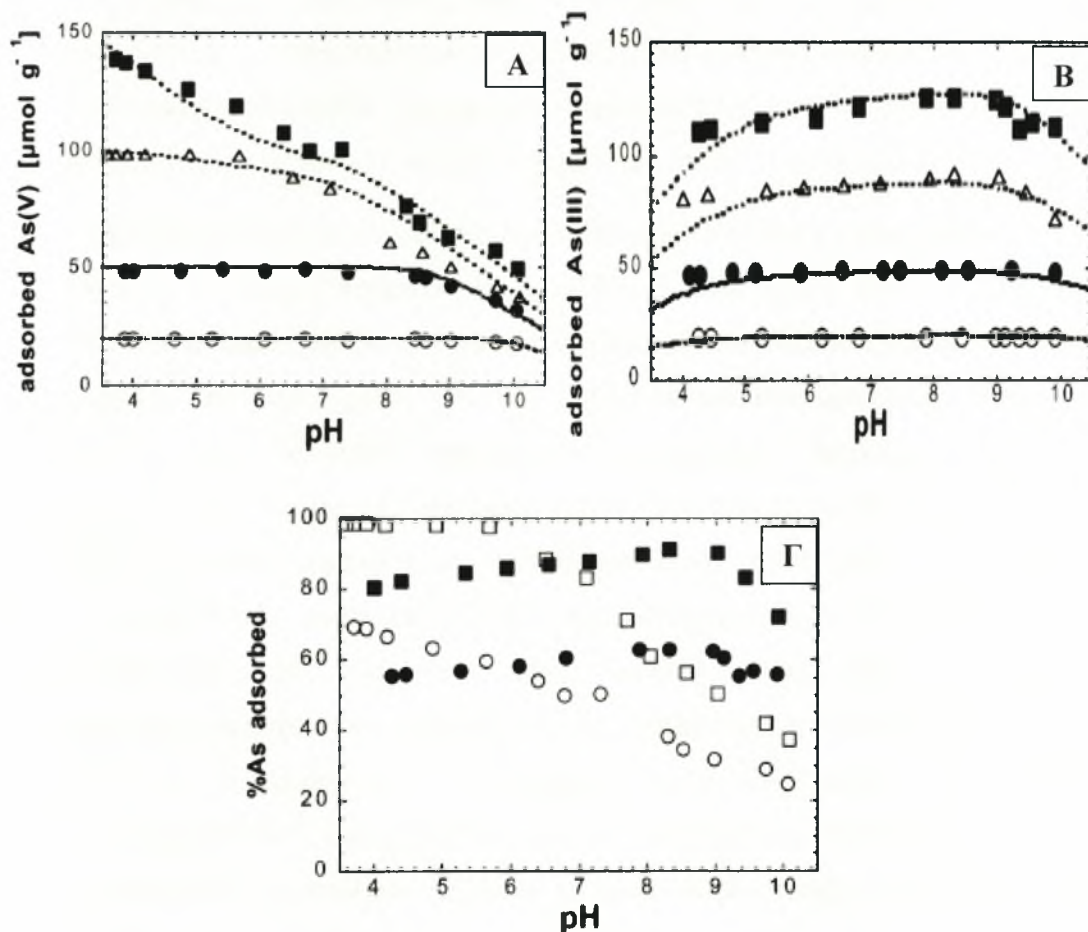
Στον Πίνακα 4-2 αναφέρονται μερικές από τις κυριότερες εργασίες που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια για την μελέτη προσρόφησης του αρσενικού σε φυσικό και συνθετικό γκαιτίτη. Είναι χαρακτηριστικό ότι οι περισσότερες μελέτες με χρήση συνθετικού γκαιτίτη παρουσιάζουν μεγαλύτερες ικανότητες προσρόφησης και για δύο είδη του αρσενικού έναντι του φυσικού γκαιτίτη.

Πίνακας 4-2. Κυριότερες εργασίες προσρόφησης As σε φυσικό και συνθετικό γκαιίτη

Τύπος Γκαιίτη	Συγκέντρωση (mg/L)	pH	Τύπος προσρόφησης	Ικανότητα διαφυγής (mg/g)		Βιβλ. Αναφορά
				As(III)	As(V)	
Συνθετικός	5-25	5	Langmuir	-	~5	Lakshmipathiraj et.al., 2006
Φυσικός	0-38	7	Langmuir	-	442.8	Lafferty et.al., 2005
Φυσικός	0-60	9	Langmuir	22	4	Lenoble et.al., 2002
Συνθετικός	10(As(III)) 20(As(V))	7.2	-	4	6.3	Manning et.al., 1998
Συνθετικός	10	5/8	Langmuir	16.1	15	Sun and Doner, 1998
Συνθετικός	18.75	4/7	-	-	24/16.5	Gräfe et.al., 2004
Φυσικός	10-1000	5.5	Langmuir	7.5	12.5	Ladeira and Ciminelli, 2004

Η προσρόφηση των As ιόντων στον γκαιίτη επηρεάζεται σημαντικά από την μεταβολή του pH και για τις δυο βαθμίδες οξείδωσης του. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, η επίδραση αυτή οφείλεται κυρίως στην τιμή του σημείου μηδενικής φόρτισης του στερεού (PZC) αλλά και στην κινητικότητα των αντίστοιχων οξυανιόντων του As (κεφάλαιο 1). Όταν η τιμή του pH είναι μεγαλύτερη από το PZC του στερεού, δηλαδή η επιφάνεια του στερεού είναι θετικά φορτισμένη, τότε οι αναπτυσσόμενες ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ανιόντων του As και των θετικά φορτισμένων ενεργών περιοχών του στερεού ευνοούνται σημαντικά. Για το λόγο αυτό, αύξηση της προσρόφησης του As(V) παρατηρείται σε όξινες τιμές pH όπου τα κυρίαρχα ανιόντα του αρσενικού στα υδατικά διαλύματα βρίσκονται με την ανιονική μορφή τους $H_2AsO_4^-$ (Singh et.al., 1996; Matis et.al., 1997). Όταν η τιμή pH μεταβαίνει προς τη βασική περιοχή (π.χ. 9), παρόλο που οι μορφές του πεντασθενούς αρσενικού συνεχίζουν να είναι οξυανιονικές, η απομάκρυνση του ελαττώνεται επειδή αλλάζει η επιφανειακή φόρτιση του γκαιίτη. Στα σχήματα 4 α), β) και γ)

παρουσιάζεται και συγκρίνεται η επίδραση της τιμής του pH στη προσρόφηση ανιόντων As(V) και As(III) στον γκαιτίτη για διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις.



Σχήμα 4-3. Επίδραση της τιμής του pH στη προσρόφηση αρσενικού στον γκαιτίτη για διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις(■) 100, (Δ) 50, (\bullet) 25 και (\circ) 10 μM α) As(V) β) As(III) και γ) σύγκριση αυτών επί του ποσοστού προσρόφησης (με έντονο χρώμα (κλειστά σύμβολα) οι συγκεντρώσεις του As(III) –(■)100 και (\bullet) 50 μM).

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 4-1 αλλά και από τα σχήματα 4-3 α) και β), το As(III) δεν απομακρύνεται εξίσου αποτελεσματικά όσο το πεντασθενές (Dixit and Hering, 2003). Η κύρια διαφορά μεταξύ του τρισθενούς και του πεντασθενούς αρσενικού είναι ότι το τρισθενές αρσενικό στο μεγαλύτερο εύρος τιμών pH βρίσκεται με την αδιάστατη μορφή του αρσενικόδου οξέος (H_3AsO_3). Έτσι, σε όξινες τιμές pH είναι πλήρως πρωτονιωμένο και η απομάκρυνση του είναι ελαττωμένη, καθώς αυτή δεν ευνοείται από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Η απομάκρυνση αυξάνεται

ελαφρώς, καθώς αυξάνεται η τιμή pH, επειδή σε τιμές pH μεγαλύτερες από 6,5, αρχίζει να εμφανίζεται η ανιονική μορφή H_2AsO_3^- (Giménez et.al., 2007). Αυτός είναι και ο κύριος λόγος που η απομάκρυνση εμφανίζεται αυξημένη μεταξύ των τιμών pH 5 και 7. Σε τιμές pH μεγαλύτερες από 9, το τρισθενές αρσενικό διίσταται και παρουσιάζεται με τις ανιονικές μορφές H_2AsO_3^- και HAsO_3^{2-} . Επειδή όμως, όπως προαναφέρθηκε τα υδροξείδια του σιδήρου (κεφάλαιο 4) εμφανίζουν επίσης αρνητικό φορτίο στις τιμές αυτές του pH, το αποτέλεσμα είναι ότι τα δυο είδη απωθούνται.

Σχετικά με την κινητική της προσρόφησης του As(V) στον γκαιτίτη σε προηγούμενες εργασίες (Anderson et.al., 1985; Strauss et.al., 1997; Zhang and Stanforth, 2005) διαπιστώθηκε ότι αυτή πραγματοποιείται σε δύο στάδια: ένα ταχύ στάδιο (πάνω από 50%), μικρότερο των 5 λεπτών και ένα βραδύτερο διάρκειας περίπου 8 h όπου το As(V) συνεχίζει να προσροφάται διαχεόμενο προς τις επιφανειακές θέσεις δια μέσου συσσωματωμάτων που σχηματίζονται από κolloειδή σωματίδια. Μάλιστα, σύμφωνα με τους Grossl et.al., 1997; Grafe et.al., 2001; O'Reilly et.al., 2001) πάνω από 80-90% προσρόφηση του As(V) στον γκαιτίτη επιτυγχάνεται μέσα στις δύο πρώτες ώρες πραγματοποίησης βραχείας περιόδου εργαστηριακών πειραμάτων (τύπου batch). Επομένως, η διάχυση επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα της προσρόφησης. Μετά την αρχική προσρόφηση παρατηρήθηκε σταδιακή εκρόφηση του αρσενικού σε χρονικό διάστημα ενός μήνα, καθώς η ανάπτυξη κρυστάλλων οδήγησε σε μείωση των αταξιών της δομής και αποβολή ενός ποσοστού του αρσενικού προς το διάλυμα.

Γενικότερα, οι ισόθερμες που περιγράφουν σε αρχικά στάδια (μέχρι 0.5 mmol As) την προσρόφηση του αρσενικού στο γκαιτίτη είναι κατά κανόνα τύπου Langmuir με ισχυρή προσρόφηση (τύπου H), πράγμα που σημαίνει ότι αρχικά η προσρόφηση γίνεται σε θέσεις ενεργειακά ισοδύναμες και σε κάθε θέση μπορεί να προσροφηθεί ένα μόνο χημικό είδος. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, η καμπύλη της ισόθερμης αποκλίνει από την αρχική μορφή, πράγμα που οδήγησε στην περιγραφή της προσρόφησης με το μοντέλο διάχυσης διπλού στρώματος και τη θεώρηση διαφορετικών ειδών θέσεων προσρόφησης, ανάλογα με το pH και τα χημικά είδη που εξαρτώνται από τη μεταβολή του (Pierce and Moore, 1982; Liu, et.al, 2001). Αυτά τα δύο στάδια που περιλαμβάνονται στην καμπύλη της ισόθερμης έχουν περιγραφεί (Fuller et al., 1993, Gross et al., 1997, Raven et al., 1998, Sadiq et al., 2002) σαν δύο

διαφορετικές αντιδράσεις, μια ταχεία και μια δεύτερη με βραδύτερη κινητική που ελαττώνεται περισσότερο συναρτήσει του χρόνου. Η γενικότερη αντίληψη είναι ότι η ταχεία αντίδραση αντιστοιχεί στην προσρόφηση, ενώ η βραδύτερη στην διείσδυση του As στο πλέγμα και κρυστάλλωση στερεών φάσεων του αρσενικού στα υδροξειδία του σιδήρου (Fuller et al., 1993, Manning et al., 1998).

Πέρα από την προσρόφηση σημαντικό ρόλο στην δέσμευση του As παίζουν τα φαινόμενα συγκαταβύθισης (κυρίως με τον Fe). Σε πολλά φυσικά ή ρυπασμένα υδατικά συστήματα (Paige et al., 1997) τα ιόντα As είναι παρόντα κατά την διάρκεια της καταβύθισης του γκαιτίτη και ενσωματώνονται σ' αυτόν καθώς καταβυθίζεται. Αυτή η διαδικασία συμμετοχής των ιχνοστοιχείων αναφέρεται συνήθως ως συγκαταβύθιση. Η συγκαταβύθιση μπορεί να προκύψει στα συστήματα φυσικών υδάτων όπου τα ανερχόμενα νερά του εδάφους που περιέχουν διαλυμένο Fe^{+2} αποφορτίζονται σε οξυγονωμένα επιφανειακά νερά, όπως π.χ. στο Whitewood Creek όπου υπόγεια νερά με υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου Fe^{+2} και αρσενικού εκφορτίζονται στα επιφανειακά νερά του ποταμού με αποτέλεσμα την οξειδωση του Fe(II) και την συγκαταβύθιση του As(V) με τον Fe(III) με την μορφή φερρυδρίτη. Το αρσενικό που ελευθερώνεται από γεωθερμικές πηγές στο ποτάμι Waikato στο βόρειο νησί της Νέας Ζηλανδίας έχει συσσωρευτεί στα ιζήματα λιμνών και η συσσώρευση αυτή αποδίδεται στην συγκαταβύθιση. Η συγκαταβύθιση μπορεί να προκύψει επίσης από διαλύματα όξινης απορροής με υψηλή περιεκτικότητα σιδήρου τα οποία ρέουν σε χειμάρρους με οξυγονωμένα νερά, σε θαλάσσια ιζήματα και ιζήματα λιμνών όπου ο Fe^{+2} διαχέεται σε οξυγονωμένες ζώνες επιφανειακών ιζημάτων, σε χειμάρρους και λίμνες με κύκλους φωτοαναγωγής και επανακαταβύθισης των υδροξειδίων του σιδήρου, καθώς και σαν αποτέλεσμα αναταράξεων των στρωματώσεων των λιμνών.

Τα φαινόμενα συγκαταβύθισης As και Fe έχουν επίσης διεξοδικά μελετηθεί από τους υδρομεταλλουργούς στα πλαίσια της ανάπτυξης αποτελεσματικών μεθόδων για τον καθαρισμό αρσενικούχων υγρών αποβλήτων. Κατά την συγκαταβύθιση με τον Fe το As μπορεί να καταβυθιστεί σαν μια διακριτή ένωση αρσενικού σιδήρου συγκεκριμένης στοιχειομετρίας και δομής, όπως π.χ. ο κρυσταλλικός σκοροδίτης $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, ή να ενσωματωθεί στη δομή μιας ένωσης του σιδήρου με μηχανισμούς που δεν είχαν γίνει μέχρι πρόσφατα πλήρως κατανοητοί. Η διαλυτότητα του κρυσταλλικού σκοροδίτη, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, και του άμορφου αρσενικού σιδήρου

$\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών για να αξιολογηθεί η καταλληλότητα αυτών των ενώσεων για την σταθεροποίηση του As (Robins, R.G., 1987, Krause, E και V.A. Ettel, 1988, Robins, 1990, DiChristina και DeLong, 1994). Ένα γενικό συμπέρασμα από τις μελέτες αυτές ήταν ότι ο κρυσταλλικός σκοροδίτης παρουσιάζει σημαντικά χαμηλή διαλυτότητα σε όξινα και ουδέτερα pH, ενώ ο άμορφος FeAsO_4 είναι ασταθής σε $\text{pH} > 2$.

Κεφάλαιο 5

Προσρόφηση As σε Ζεόλιθο

«Οι ζεόλιθοι είναι πορώδη αργιλοπυριτικά ορυκτά τρισδιάστατης κρυσταλλικής δομής που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά. Χαρακτηρίζονται από μεγάλη ιοντοεναλλακτική ικανότητα και επιλεκτικότητα για μεγάλο πλήθος ρυπαντών.»

5.1 Εισαγωγή

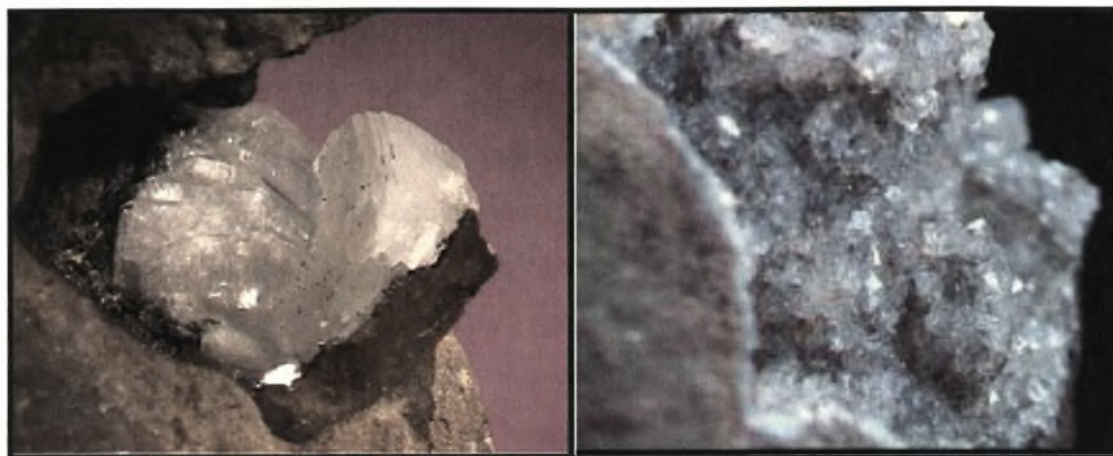
Οι ζεόλιθοι είναι πορώδη αργιλοπυριτικά ορυκτά τρισδιάστατης κρυσταλλικής δομής, τα οποία ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών και έχουν βασικές δομικές μονάδες τους τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 . Συνήθως είναι λευκοί ή άχρωμοι όταν είναι καθαροί, ενώ η παρουσία προσμίξεων (π.χ. λεπτομερών οξειδίων σιδήρου) καθιστά πολλούς από αυτούς έγχρωμους. Η δομή τους περιλαμβάνει διάκενα, που καταλαμβάνονται από μεγάλα ιόντα και μόρια νερού, τα οποία έχουν αρκετά μεγάλη ελευθερία κίνησης, επιτρέποντας ιοντοανταλλαγή και αναστρέψιμη αφυδάτωση (Deer et al. 1992). Το όνομά τους προκύπτει από τα αρχαία Ελληνικά, από τα συνθετικά Ζέω = βράζω και Λίθος = πέτρα. Αυτό διότι όταν θερμαίνεται χάνει άμεσα όλο το νερό του υπό μορφή φυσαλίδων ή ατμών, δίνοντας έτσι την εντύπωση ότι βράζει. Ο όρος εισήχθη για πρώτη φορά το 18ο αιώνα από το Σουηδό μεταλλειολόγο Axel Fredrik Cronstedt, ο οποίος πρώτος παρατήρησε το φαινόμενο αυτό. Ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους (φυσικό ή τεχνητό-εργαστηριακό) διακρίνονται σε φυσικούς και συνθετικούς. Η σύσταση των φυσικών ζεολίθων σε κατιόντα αντανακλά σε

μεγάλο βαθμό τη σύσταση του τελευταίου διαλύματος, που επηρέασε αυτά τα ορυκτά (Mumpton 1977).

Οι φυσικοί ζεόλιθοι βρίσκονται συνήθως μέσα σε πορώδεις βράχους και σχηματίζονται ακολουθώντας διαδικασίες παρόμοιες με αυτές της σύνθεσης σε εργαστηριακό περιβάλλον. Ο σχηματισμός, η κρυσταλλοποίηση και η ανάπτυξη είναι αποτέλεσμα της μετάβασης από αργή σε γρήγορη ψύξη που λαμβάνει χώρα σε ζεστά μάγματα. Αυτά τα μίγματα είναι κορεσμένα σε πυριτικά και αργιλικά στοιχεία και περιέχουν αλκαλικά ιόντα.

Την τελευταία δεκαετία οι συνθετικοί ζεόλιθοι βρίσκουν ολοένα και μεγαλύτερη εφαρμογή σε παραδοσιακές περιοχές όπως η κατάλυση και ο διαχωρισμός, η αποθήκευση αερίων (gas storage), καθώς και σε εφαρμογές που εκμεταλλεύονται την ιοντοεναλλαγή. Χαρακτηριστικά η αγορά των συνθετικών ζεόλιθων το 2001 ανήλθε 1.6 Mt, εκ των οποίων οι 1.3 Mt ανήκαν στον χώρο των απορρυπαντικών (detergents), 1200000 τόνοι σε εφαρμογές κατάλυσης και 85000 τόνοι σε εφαρμογές ρόφησης. Οι πρώτες ύλες για την παρασκευή συνθετικών ζεόλιθων είναι η πυριτική άμμος, το NaCl και ο βωξίτης (Curkovic et.al., 1996). Τα συνθετικά αυτά προϊόντα μπορούν, φυσικά, να κατασκευάζονται σε μια ομοιόμορφη, καθαρή μορφή. Είναι επίσης δυνατό να κατασκευάζονται επιθυμητές κρυσταλλικές δομές που δεν εμφανίζονται στη φύση.

Μέχρι σήμερα έχουν αναγνωρισθεί και περιγραφεί περισσότερα από 45 είδη φυσικών ζεόλιθων (Gottardi and Galli, 1985) και άλλα 100, περίπου, έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο (συνθετικοί ζεόλιθοι). Εν τούτοις, μόνο 7 από αυτά και συγκεκριμένα τα ορυκτά μορντενίτης, κλινοπιλόλιθος, φερριερίτης, χαμπαζίτης, εριονίτης, φιλλιπσίτης και ανάλκιμο απαντούν σε ικανοποιητικές ποσότητες, ώστε να θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα υλικά (Hanson, 1995). Από αυτά ο κλινοπιλόλιθος και ο χαμπαζίτης θεωρούνται ως τα πλέον ενδιαφέροντα είδη όσον αφορά την ικανότητα προσρόφησης (Σχήμα 5-1)



Σχήμα 5-1. Κλινοπτιλόλιθος $[(Na,K,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O]$ και Χαμπαζίτης $(CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 6 H_2O)$

5.2 Προσροφητική ικανότητα Ζεόλιθου

Οι ζεόλιθοι βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως *χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά*. Έχουν χρησιμοποιηθεί σε περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως η ρόφηση βαρέων μετάλλων (Kantiranis et al. 2002, Inglezakis et al. 2003, Inglezakis and Grigoropoulou 2003) και η απομάκρυνση αμμωνίας από υγρά αστικά απόβλητα (Hagiwara and Uchida 1978). Από χημική άποψη αποτελούν μια πολύ συγκεκριμένη ομάδα ένυδρων πυριτικών ορυκτών με αργίλιο και αλκάλια ή αλκαλικές γαίες. Η γενική-εμπειρική μορφή του χημικού τους τύπου μπορεί να γραφεί ως εξής:



όπου Μ τα μεταλλοκατιόντα, x ισούται συνήθως με 2 ή περισσότερο, n το σθένος του κατιόντος που εξουδετερώνει την αρνητικά φορτισμένη αργιλοπυριτική δομή και y αντιπροσωπεύει το περιεχόμενο νερά στα διάκενα των ζεόλιθων (Haron et.al., 2008).. Τα ιόντα που βρίσκονται εκτός των αγκυλών αντιπροσωπεύουν τα ανταλλάξιμα ιόντα, ενώ αυτά που είναι μέσα στις αγκύλες, αντιπροσωπεύουν τα δομικά κατιόντα που μαζί με το Ο δημιουργούν τις τετραεδρικές αλυσίδες της δομής. Χαρακτηρίζονται από τις εξής σχέσεις: $(Ca,Sr,Ba,Na_2,K_2)O/Al_2O_3 = 1$ και $(Al+Si)/O \geq 1:2$, ενώ ο λόγος SiO_2/Al_2O_3 είναι πάντα $\geq 2:1$. Ο χημισμός των περισσότερων ζεολιθών παρουσιάζει

μεγάλη διακύμανση και πολλές φορές παρεκκλίνει σημαντικά από τον χημικό τύπο των διαφόρων μελών.

Το πλέγμα τους σχηματίζει διαύλους (channels) ή κοιλότητες (cavities) με διάμετρο 2-7 nm, εντός των οποίων συγκρατούνται, συνήθως χαλαρά, μόρια νερού και κατιόντα (κυρίως Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή (σχ. 13.1). Η ύπαρξη αυτών των μεγάλων κοιλότητων που γεμίζουν με μόρια νερού, διαφοροποιεί τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες των τεκτοφυρικών ορυκτών (άστριους και αστριοειδή), τα οποία, σε αντίθεση με τους ζεόλιθους, έχουν συμπαγή δομή. Τα μόρια H₂O πληρούν τα κενά του πλέγματος και σχηματίζουν υδάτινες σφαίρες γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Όταν το H₂O απομακρυνθεί, προσροφώνται επιλεκτικά, από τα άδεια κανάλια, μόρια μικρής διαμέτρου, ενώ τα μεγαλύτερου μεγέθους μόρια εκδιώκονται. Τα μόρια νερού, από κοινού με τα κατιόντα, έχουν την δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται, σημαντικά, η δομή του πλέγματος, προσδίδοντας στους ζεόλιθους την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής. Αυτή η ιδιότητα κυρίως των συνθετικών ζεόλιθων, που επιτρέπει σε μια μεγάλη ποικιλία υλικών να δεσμεύονται, τους δίνει τον χαρακτηρισμό “μοριακά κόσκινα” (molecular sieves). Η ικανότητα τους να διακρίνουν ουσίες σε μοριακό επίπεδο αποδίδεται στους μικροσκοπικούς πόρους τους, η διάμετρος των οποίων κυμαίνεται από 0.3 έως 300 nm.

Η ικανότητα των ζεόλιθων για προσρόφηση, εξαρτάται, κύρια, από το εύρος των διαύλων και είναι συνάρτηση του αριθμού των ατόμων οξυγόνου (6, 8, 10 ή 12), που οριοθετούν το εύρος αυτό. Έτσι, ζεόλιθοι, των οποίων οι δακτύλιοι αποτελούνται από 8-12 τετράεδρα, είναι δυνατό να προσροφήσουν εκτός από τα απλά κατιόντα και οργανικά μόρια. Η ικανότητά τους αυτή προσδιορίζεται από την ποσότητα του περιεχόμενου H₂O, όταν οι ζεόλιθοι είναι πλήρως ενυδατωμένοι. Σε μερικούς ζεόλιθους ο όγκος αυτών των διαύλων, ο οποίος περιέχει H₂O, μπορεί να φτάσει και 50% του συνολικού τους όγκου.

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα ζεόλιθων, ως χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, είναι εύκολο να ανταλλαγούν ή να απομακρυνθούν, αν εκπλυθούν με διάλυμα κάποιου άλλου ιόντος. Η ικανότητά τους αυτή ονομάζεται ιοντοανταλλακτική και μετριέται σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100 g προσροφητικού

μέσου (meq/100gr). Λόγω της δομής τους, οι περισσότεροι ζεόλιθοι δεν υφίστανται καμιά αξιολογούμενη αλλαγή στις διαστάσεις τους με την ιοντοανταλλαγή, η οποία εν τούτοις, συνοδεύεται, από σημαντικές αλλαγές στη σταθερότητα, την προσροφητική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα των ζεόλιθων, όσον αφορά στις καταλυτικές και άλλες σημαντικές φυσικές τους ιδιότητες. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ιδιαίτερη έρευνα στην χρήση τροποποιημένων ζεόλιθων με σκοπό την αύξηση της ιοντοεναλλακτικής τους ικανότητας κυρίως ως προς τα ανιόντα λόγω της μόνιμα αρνητικής φόρτισής τους. Η διαδικασία αυτή μπορεί να περιλαμβάνει προθέρμανση σε συγκεκριμένες θερμοκρασιακές περιοχές όπου παρατηρείται αυξημένη δραστηριότητα και πορώδες, χρήση χημικών ενεργοποιητών-επιφανειοδραστικών (ethylhexadecyl-dimethyl ammonium - EHDDMA), τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου με την προσθήκη διαφόρων μεταλλο-κατιόντων (κυρίως μετάλλων μετάπτωσης – Fe) και επικάλυψη με θετικά φορτισμένη πυριτική άμμο.

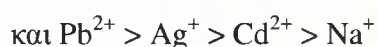
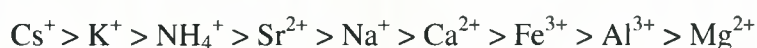
Η ιοντοεναλλακτική συμπεριφορά του ζεόλιθου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι οι εξής:

- Το είδος και το μέγεθος του ιόντος που εναλλάσσεται, καθώς και το φορτίο του.
- Η θερμοκρασία
- Η συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα
- Το είδος των άλλων ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα
- Το διαλυτικό μέσο (καλύτερα αποτελέσματα σε υδατικά παρά σε οργανικά διαλύματα).
- Η δομή του συγκεκριμένου ζεόλιθου.

Με βάση τα πιο πάνω, φαίνεται καθαρά ότι ο ζεόλιθος δεν παρουσιάζει την ίδια ιοντοεναλλακτική ικανότητα για όλα τα ιόντα, αλλά παρουσιάζει αυξημένη εκλεκτικότητα για ορισμένα από αυτά και μειωμένη για κάποια άλλα. Από την ίδια τη φύση της εναλλαγής ο ζεόλιθος παίρνει ένα ιόν και απελευθερώνει κάποιο άλλο, και έτσι, θεωρητικά, μπορεί να υπολογισθεί η εναλλακτική του ικανότητα. Για πρακτικούς λόγους, η πραγματική ιοντοεναλλακτική ικανότητα μετριέται, πάντα, σε σχέση με τα ιόντα που ελευθερώνονται από το ζεόλιθο.

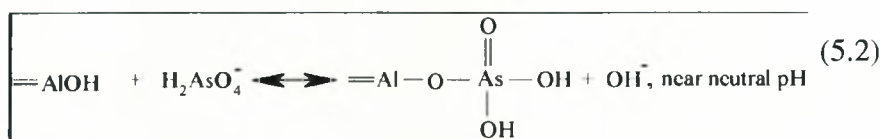
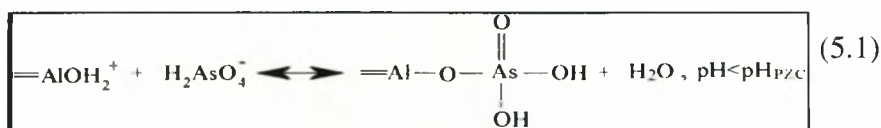
Με βάση την βιβλιογραφία μέχρι σήμερα, η προσροφητική-ιοντοεναλλακτική συμπεριφορά του κλινοπτινόλιθου έχει μελετηθεί περισσότερο από τους υπόλοιπους

φυσικούς ζεόλιθους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι ο κλινοπτινόλιθος υπάρχει σε υψηλή καθαρότητα σε πολλά ζεολιθικά ορυκτά, παρουσιάζει υψηλή ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα και επιλεκτικότητα ενώ είναι επίσης αρκετά σταθερός ως προς την επίδραση της θερμοκρασίας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η συνολική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κυμαίνεται από 1.6 μέχρι 2 meq/g. Επίσης, η εκλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου για διάφορα κατιόντα προσδιορίστηκε ότι έχει την ακόλουθη σειρά:



Ωστόσο, σχετικά λίγες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για την προσρόφηση του αρσενικού στον κλινοπτινόλιθο (Πίνακας 5-1). Οι περισσότερες εξ αυτών αναφέρουν ότι το As(V) προσροφάται περισσότερο από ότι το As(III) σε μεγαλύτερο εύρος τιμών pH. Η προσρόφηση των αρσενικών ιόντων περιορίζεται σημαντικά στην ουδέτερη και αλκαλική περιοχή λόγω της διαλυτότητας τους (σχήμα 1-4α)

Οι μηχανισμοί που ελέγχουν την προσρόφηση των ανιόντων του αρσενικού δεν έχουν πλήρως διευκρινιστεί. Σε πειράματα προσρόφησης διαλυμάτων μεγάλης συγκεντρώσεως (1000 mg/L) αρσενικού που έγιναν σε συνθετικούς ζεόλιθους από τους Chutia et. al., 2003 προέκυψε σημαντική δράση των υδροξυλοκατιόντων του αργιλίου στο συνολικό φορτίο και στις διαθέσιμες ενεργές θέσεις δέσμευσης ανάλογα με την τιμή του pH (αντιδράσεις 5.1 – 5.2)



Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι κυριότερες εργασίες προσρόφησης αρσενικού σε διάφορα είδη φυσικού και τροποποιημένου κλινοπτιλόλιθου που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα.

Πίνακας 5-1. Κυριότερες εργασίες προσρόφησης As σε φυσικό και συνθετικό κλινοπτινολίθο

Τύπος Κλινοπτινολίθου	Συγκέντρωση (mg/L)	pH	Τύπος προσρόφησης	Αποτελέσματα	Βιβλ. Αναφορά
Τροποποιημένος με κατιόντα σιδήρου	0.05	2-12	Langmuir Freundlich	Πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα τύπου batch. Η βέλτιστη απόδοση που επιτεύχθηκε και για τα δύο είδη του αρσενικού ήταν ~20% λόγω του μικρού χρόνου επαφής	Payne and Abdel-Fattah, 2005
Τροποποιημένος με κατιόντα σιδήρου	2	4/7	Langmuir	Πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα τύπου batch και μεγαλύτερης κλίμακας σε στήλες. Μελετήθηκε η επίδραση θειικών ιόντων στην προσροφητική απόδοση του κλινοπτινολίθου. Οι ικανότητες διαφυγής των As(V) (για pH 4/7) που βρέθηκαν 0.68/ 0.60, αντίστοιχα. Ελαφρώς μεγαλύτερες ικανότητες διαφυγής προέκυψαν από τα πειράματα σε στήλες.	Chil-Sung Jeon et.al., 2009
Φυσικός και τροποποιημένος με HDTMA	15	7.2-7.5	Langmuir	Πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα τύπου batch όπου μελετήθηκε κυρίως η επίδραση του ποσοστού τροποποίησης στην απόδοση προσρόφησης του As. Οι προσροφητικές ικανότητες που προέκυψαν για τον φυσικό κλινοπτινολίθο ήταν μηδαμινή και 0.5 mmol/kg, για το As(V) και As(III) αντίστοιχα. Αντίθετα ο τροποποιημένος κλινοπτινολίθος παρουσίασε σχεδόν διπλάσια προσροφητική ικανότητα.	Li et.al., 2007
Φυσικός	0.1-4	5	Langmuir Freundlich	Πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα τύπου batch. Χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικά είδη τύρφης από κλινοπτινολίθο. Οι μέγιστες προσροφητικές ικανότητες που προέκυψαν ήταν 100 και 16.7 µg/g, για το As(V) και As(III) αντίστοιχα.	Gonzalez et.al., 2001

Κεφάλαιο 6

Προσρόφηση As σε Μπεντονίτη

«Τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά των μπεντονιτών είναι οι σμεκτίτες με το πιο συνηθισμένο μέλος να είναι ο μοντμοριλλονίτης. Ολά σχεδόν τα ορυκτά αυτής της ομάδας μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο εύρος ανόργανων και οργανικών ρυπαντών λόγω της εγγενούς δομικής ικανότητά τους να διογκώνονται όταν έρθουν σε επαφή με νερό ή άλλα υγρά που περιέχουν πολικά μόρια και να εμφανίζουν πολύ υψηλή ικανότητα ανταλλαγής ιόντων»

6.1 Εισαγωγή

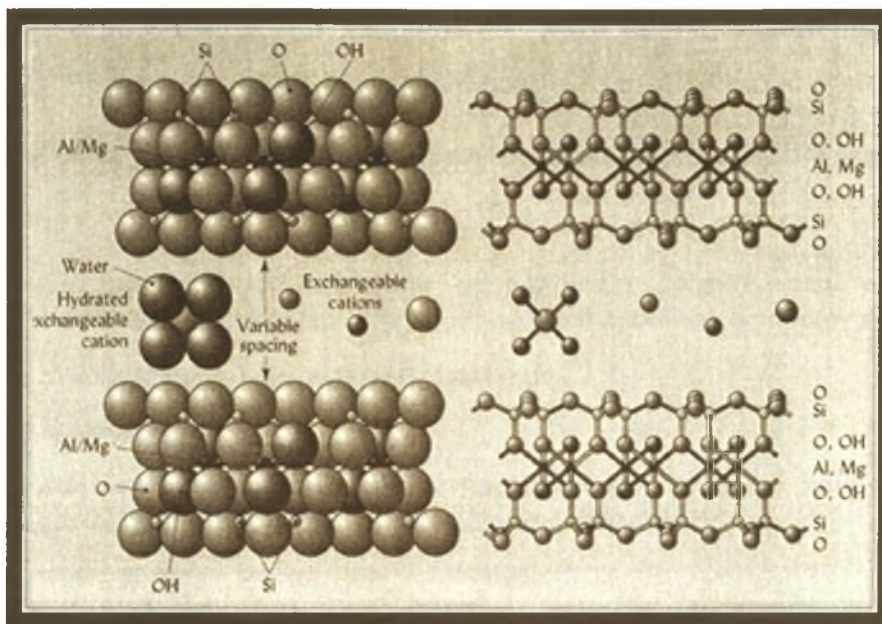
Τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά των μπεντονιτών είναι οι σμεκτίτες, αν και στα ελληνικά κοιτάσματα, συχνά παρατηρείται συνύπαρξη μοντμοριλλονίτη και βειδελλίτη (Christidis & Dunham, 1997). Η παγκόσμια παραγωγή μπεντονίτη το 2003 ανήλθε σε 12000000 τόνους. Η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή μπεντονίτη είναι οι Η.Π.Α. με την Ελλάδα να ακολουθεί. Η Ευρώπη κατέχει το 30.7% της παγκόσμιας παραγωγής μπεντονίτη με την Ελλάδα να παράγει το 32.5% της συνολικής παραγωγής της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Το γεγονός ότι στα κοιτάσματα μπεντονίτη μπορεί να συνυπάρχουν δύο ή περισσότερα από ορυκτά της οικογένειας των σμεκτικών (μοντμοριλλονίτη, βειδελλίτη, νοντρονίτη, σαπωνίτη και εκτορίτη) έχει ως αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες, δηλαδή η ποιότητα, της αργίλου (Χρηστίδης, 2000).

Οι σμεκτίτες αποτελούνται από μεμονωμένους κρυσταλλίτες, η πλειοψηφία των οποίων έχουν μέγεθος < 2μm στην μεγαλύτερή τους διάσταση. Αυτοί οι σμεκτιτικοί κρυσταλλίτες είναι φυλλοπυριτικά ορυκτά που αποτελούνται από μία οκταεδρική και δύο τετραεδρικές στρώσεις (2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά). Η οκταεδρική στοιβάδα αποτελείται από θετικά φορτισμένα ιόντα αργιλίου (Al^{+3}), τα οποία περιβάλλονται από αρνητικά ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) και υδροξυλίων (OH^-) με τέτοιο τρόπο, ώστε να σχηματίζονται οκτάεδρα. Απ' την άλλη, οι τετραεδρικές στοιβάδες αποτελούνται από τετράεδρα που τις κορυφές τους καταλαμβάνουν αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου και το κέντρο τους πυρίτιο.

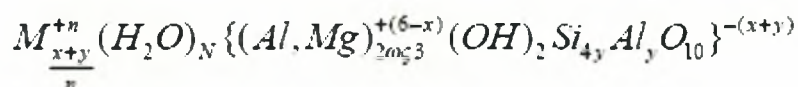
Μεταξύ των αργιλικών ορυκτών οι σμεκτίτες παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απορροφητική ικανότητα. Αποτελούν μια οικογένεια αργιλικών ορυκτών που διογκώνονται όταν έρθουν σε επαφή με νερό ή άλλα υγρά που περιέχουν πολικά μόρια και εμφανίζουν πολύ υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Αυτά τα αργιλικά ορυκτά αποτελούνται από δυο στρώματα διατεταγμένων τετραέδρων πυριτίου περικλείοντας ένα στρώμα τετραεδρικής συμμετρίας αργιλίου και μαγνησίου. Ελλείψεις ή αντικατάσταση κατιόντων δημιουργούν αρνητικά φορτισμένες θέσεις οι οποίες συνήθως εξισορροπούνται από μονοσθενή και δισθενή κατιόντα. Το φορτίο και το μέγεθος του μονοσθενούς ή δισθενούς κατιόντος ελέγχει και καθορίζει την ικανότητα διασποράς των σμεκτιτών στο νερό, μια θεμελιώδους σημασίας ιδιότητα για τις εφαρμογές τους. Τα ενυδατωμένα κατιόντα καθώς και τα μόρια νερού που απορροφούνται στις πυριτικές επιφάνειες των σμεκτιτών επηρεάζουν επίσης την ικανότητα διασποράς, καθώς και άλλες φυσικές ιδιότητες.

Μεταξύ των ορυκτών της ομάδας των σμεκτιτών ο μοντμοριλλονίτης είναι ο πιο σημαντικός οικονομικά αλλά και ο πιο δραστικός ως προς την δέσμευση βαρέων μετάλλων εμφανίζοντας πολύ υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Στον μοντμοριλλονίτη οι τετραεδρικές στοιβάδες αποτελούνται από τετράεδρα $[SiO_4]^-$ που περιέχουν την οκταεδρική στοιβάδα $[M(O, OH)]^+$ (όπου M= ενδιάμεσο κατιόν, κυρίως Al, , ή και Fe) και συγκρατούνται μεταξύ τους με ενδιάμεσα κατιόντα και μόρια νερού (σχήμα 6-1).



Σχήμα 6-1. Κρυσταλλικό πλέγμα μοντμοριλλονίτη

Ο γενικός χημικός τύπος του μοντμοριλλονίτη έχει την μορφή (Κωστάκης, 1994) $(x+y \approx 0.3)$.



Ο μπεντονίτης είναι ένα μαλακό, πλαστικό και πορώδες πέτρωμα που αποτελείται κυρίως από σμεκτίτη και κολλοειδές SiO_2 . Σχηματίζεται κατά την εξαλλοίωση ηφαιστειακών υλικών. Η εξαλλοίωση του ηφαιστειακού υλικού σε σμεκτίτη θεωρείται αντίδραση υδρόλυσης και γενικά συμβαίνει ως εξής:



Το χρώμα του ποικίλλει από λευκό μέχρι ανοικτοπράσινο ή ανοικτοκυανό, όταν είναι νεαρής ηλικίας, γίνεται όμως ανοικτοκίτρινο στην ατμοσφαιρική έκθεση και βαθμιαία ερυθρό ή καστανό. Είναι λιπαρός ή σαπωνοειδής και έχει μεγάλη ικανότητα απορρόφησης σημαντικών ποσοτήτων νερού με παράλληλη αύξηση του όγκου του μέχρι οκτώ φορές. Σήμερα ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιείται με ευρύτερη έννοια στο εμπόριο και αναφέρεται σε διαφορές αργιλικές αποθέσεις ποικίλου χρώματος που

περιέχουν κυρίως σμεκτίτη και παρουσιάζουν πολύ μεγάλη επιφανειακή έκταση, εξαιτίας του ελαχίστου μεγέθους των κόκκων τους

Ορισμένες χρήσεις του μπεντονίτη που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι οι εξής:

- Σαν προσροφητικό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες και σαν προσροφητικό πρόσθετο σε προϊόντα
- Συνδετικό υλικό και υλικό κατακράτησης
- Καταλύτης
- Σαν σταθεροποιητικό του αναμορφωμένου εδάφους και σαν πηγή αποθήκευσης θρεπτικών συστατικών και υγρασίας

Συνώνυμα του μπεντονίτη είναι η ηφαιστειακή άργιλος, το ορυκτό σαπούνη και οι προσροφητικές άργιλοι. Σχετικά με αυτόν προϊόντα είναι ο υπο-μπεντονίτης με χαμηλή ή μέση ικανότητα διόγκωσης και ο μετα-μπεντονίτης (καλιούχος μοντμοριλλονίτης). Ο Ca-μοντμοριλλονίτης έχει ειδική επιφάνεια 800 m²/g, ενώ η ικανότητα αυτού του ορυκτού να απορροφά βαρέα μέταλλα είναι μεγαλύτερη από οποιοδήποτε άλλο αργιλικό ή μη ορυκτό (Reference). Και τα δύο αυτά είδη του μοντμοριλλονίτη χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να διογκώνονται στο νερό ή να λιώνουν και να ενεργοποιούνται από διάφορα οξέα (Τσιραμπίδης, 2006).

6.2 Προσροφητική ικανότητα

Μέχρι σήμερα ο μπεντονίτης έχει παρουσιάσει ιδιαίτερα αυξημένη προσροφητική ικανότητα σε ένα μεγάλο εύρος ανόργανων και οργανικών ρυπαντών αλλά και βακτηρίων (Dentel et.al, 1998; Lothenbach et.al, 1999; Celis et.al, 2000; Herrera et.al, 2000). Η ικανότητα αυτή οφείλεται: α) στη μεγάλη ειδική επιφάνεια του, ικανή και για την προσρόφηση και την κατάλυση ακόμα και οργανικών μορίων, β) στο μικρό του μέγεθος αλλά και γ) στην χημική δράση των στρωμάτων οξυγόνου, στις βασικές επιφάνειες της αρνητικά φορτισμένης 2:1 δομής. Ωστόσο, λόγω αυτής της αρνητικά φορτισμένης δομής του, οι ανιονικοί ρυπαντές δεν μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τις ενεργές θέσεις του και για αυτό το αρσενικό δεν έχει μελετηθεί από τους ερευνητές μέχρι σήμερα (πλην ελάχιστων περιπτώσεων) (Bhattacharyya and Gupta, 2008).

Την τελευταία δεκαετία, οι ερευνητές Manning και Golderg σύγκριναν την ιοντοεναλλακτική ικανότητα των αργυλικών ορυκτών του καολινίτη, μοντμοριλλονίτη και ιλλίτη να προσροφήσουν τρισθενές και πεντασθενές αρσενικό υπό την επίδραση του pH παρουσία άλλων ανταγωνιστικών. Στην πρώτη τους εργασία (1996) οι πειραματικές συνθήκες παρέμειναν σταθερές (συγκέντρωση $\text{As(V)} = 6.7 \times 10^{-7} \text{ M}$, ποσότητα ορυκτών στο διάλυμα (2.5 g/L) και ιοντική ισχύς (0.1M NaCl)). Η βέλτιστη προσρόφηση του As(V) (0.15–0.22 mmol As(V) kg^{-1}) πραγματοποιήθηκε για pH 5 στον καολινίτη, 6 στον μοντμοριλλονίτη και 6.5 στον ιλλίτη και μειώθηκε ελάχιστα υπό την παρουσία φωσφορικών ιόντων και δεκαπλάσιας συγκεντρώσεως Mo ($6.7 \times 10^{-7} \text{ M}$). Αντίθετα, η προσρόφηση του As(V) μειώθηκε σημαντικά για δεκαπλάσια συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων. Για την κινητική της προσρόφησης του As(V) χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο σταθερής χωρητικότητας. Τα πειραματικά αποτελέσματα της προσροφήσης του As(V) και του As(III) συγκρίθηκαν μεταξύ τους (Manning and Goldberg, 1997 a,b);. Από την γεωχημική μοντελοποίηση των συστημάτων αυτών (με χρήση του μοντέλου της επιφανειακής συμπλοκοποίησης) απουσία των αργυλικών ορυκτών, προέκυψε οξείδωση του As(III) σε As(V) .

Σε πειράματα τύπου batch, οι Minja και Ebina, (2002) μελέτησαν την προσρόφηση υψηλής συγκεντρώσεως υδατικών διαλυμάτων αρσενικού (4ppm) σε μίγματα εδάφους-μπεντονίτη (Wyoming) με σκοπό την ανάπτυξη αξιόπιστων αργιλομεμβρανών σε ΧΥΤΑ. Παρατήρησε ότι η δέσμευση του αρσενικού επηρεάζεται σημαντικά από το χημικό είδος αλλά και την τιμή pH. Έτσι και για τα δύο εδάφη, οι βέλτιστες απομακρύνσεις του As(V) και του As(III) επιτεύχθηκαν σε τιμές pH 3-6.5 and 7-9.5, όπου τα H_2AsO_4^- and H_2AsO_3^- αποτελούν τις κύριες διαλυτές χημικές μορφές τους, αντίστοιχα.

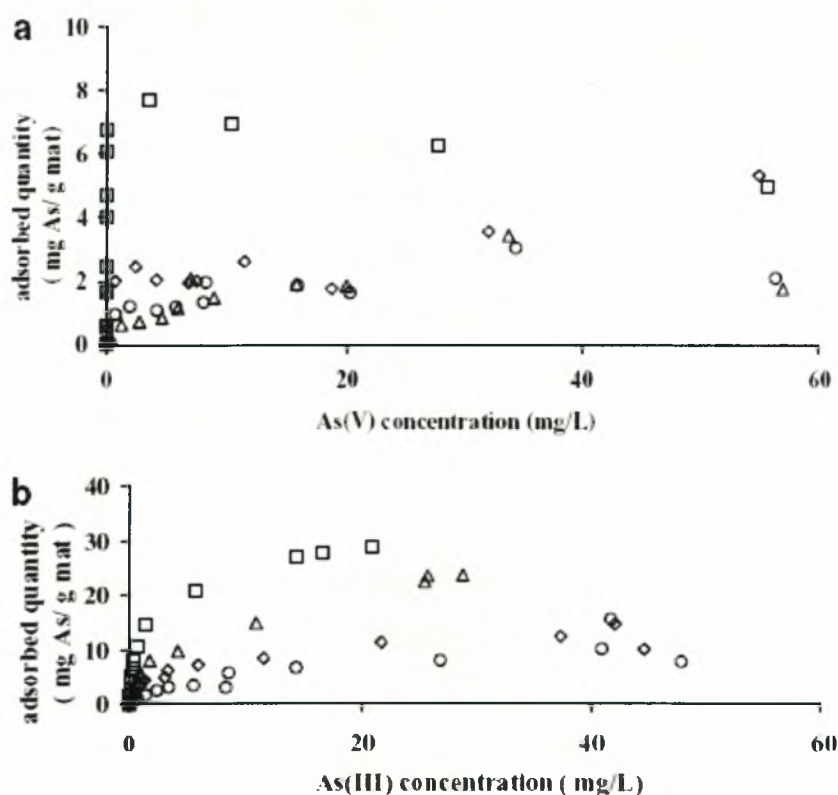
Τέλος, οι Lenoble et.al., (2002) εξέτασαν διεξοδικά την προσρόφηση As (III και V) σε ενεργοποιημένο με κατιόντα μοντμοριλλονίτη έτσι ώστε να αυξηθεί το πορώδες και η ενεργή επιφάνειά του. Για την ενεργοποίηση χρησιμοποιήθηκαν κατιόντα Ti (V), Fe(III) και Al(III) . Προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

α) Σχεδόν ολοκληρωτική (99%) προσρόφηση του As(III) και As(V) στις πρώτες 4h των πειραμάτων και σε τιμές pH από 3 έως 5

β) Σε ουδέτερες τιμές pH (6 έως 8) προσροφήθηκε περισσότερο το As(III) από το As(V)

γ) Σημαντική μείωση της προσροφητικής ικανότητας του μοντμοριλλονίτη για τιμές pH μεγαλύτερες από 10 (ταυτόχρονη αλλαγή του χρώματος του διαλύματος και της όψης της αργίλου)

δ) Οι μέγιστες τιμές της προσροφητικής ικανότητας και των δύο μοντμοριλλονιτών $Fe_x(OH)_y$ -Montm και Ti_xH_y -Montm ήταν σχεδόν τριπλάσιες για το As(V). Στο σχήμα 6-2 παρουσιάζονται οι τιμές αυτές για τα εν ισορροπία υδατικά συστήματα των ιόντων του αρσενικού με τον $Fe_x(OH)_y$ -Montm.



Σχήμα 6-2. Τιμές προσρόφησης σε εν ισορροπία υδατικά συστήματα του $Fe_x(OH)_y$ -Montm. με το a) As(V) και το b) As(III)

ε) Το δεσμευμένο As εκροφήθηκε δύσκολα από τους μοντμοριλλονίτες με χρήση όξινου διαλύματος (HCl- 1M). Συγκεκριμένα οι ανάκτήσεις του As(III) και As(V) βρέθηκαν 30 και 40%, αντίστοιχα υποδεικνύοντας έτσι την ισχυρή προσροφητική ικανότητα των ενεργοποιημένων μοντμοριλλονιτών.

Κεφάλαιο 7

Προσρόφηση As σε Compost

«Το κόμποστ είναι το σταθεροποιημένο οργανικό υλικό που παράγεται από την ελεγχόμενη αερόβια αποδόμηση/βιοξείδωση οργανικών υπολειμμάτων με τη βοήθεια ετερότροφων μικροοργανισμών. Η προσθήκη του κομπόστ σε ρυπασμένα από αρσενικό έδαφη μπορεί να έχει θετική επίδραση στη βιορόφησή/συσσώρευση του μέσα από μία μακρά σειρά χημικών, φυσικών και βιολογικών διεργασιών όπως δημιουργία αναερόβιων συνθηκών, ανάπτυξη αναγωγικών βακτηρίων/μικροοργανισμών και προσφορά οργανικού υποστρώματος

7.1 Εισαγωγή

Το κόμποστ είναι το σταθεροποιημένο οργανικό υλικό που παράγεται από την ελεγχόμενη αερόβια αποδόμηση/βιοξείδωση οργανικών υπολειμμάτων με τη βοήθεια ετερότροφων μικροοργανισμών. Ωστόσο παρά το πλήθος των διαφόρων εθνικών προδιαγραφών και νομοθεσιών και το ακόμη μεγαλύτερο πλήθος επιστημονικών εργασιών για την κομποστοποίηση και το κομπόστ, εξακολουθεί ακόμη να υπάρχει κάποια σύγχυση σχετικά με τα προϊόντα που μπορούν να φέρουν αυτή την ονομασία. Στη χώρα μας συχνά αναφερόμαστε, λανθασμένα, σε κομπόστ που προέρχεται από αναερόβιες διεργασίες, ενώ σε αρκετές Ευρωπαϊκές χώρες έχει αρχίσει να επικρατεί η άποψη, η οποία εκφράζεται και στην πρόταση Οδηγίας της ΕΕ, ότι κομπόστ μπορούν να ονομαστούν μόνο τα προϊόντα που προέρχονται από την κομποστοποίηση του διαχωρισμένου στην πηγή οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ) και πληρούν συγκεκριμένες προδιαγραφές ποιότητας (EC 2001) (Πίνακας 7.1) .

Πίνακας 7-1. Ποιοτικά χαρακτηριστικά των προϊόντων βιολογικής επεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ (Αστικών απορριμμάτων) στην προτεινόμενη Οδηγία της ΕΕ και στην Ελλάδα

Παράμετρος (mg/kg)	Πρόταση Οδηγίας			Compost (ΚΥΑ 114218)
	Compost/Digestate		Σταθεροποιημένα Βιοαπορρίμματα	
	Κατηγορία I	Κατηγορία II		
Cd	0.7	1.5	5	
Cr	100	150	600	510
Cu	100	150	600	500
Hg	0.5	1	5	5
Ni	50	75	150	200
Pb	100	150	500	500
Zn	200	400	1500	2000
As	-	-	-	15

Γενικά, τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του compost ποικίλουν ανάλογα με την αρχική ύλη που διατέθηκε για κομποστοποίηση, τις συνθήκες οι οποίες επικράτησαν κατά τη διαδικασία και την έκταση της αποικοδόμησης. Το compost έχει σκούρο χρώμα, εύθραυστη, χωμάτινη υφή και οσμή που μοιάζουν με αυτές του εδάφους. Το τελικό προϊόν δεν έχει καμία σχέση, όσον αφορά τη φυσική μορφή, με αυτή του αρχικού οργανικού υλικού από το οποίο παράχθηκε. Το καλής ποιότητας compost έχει απαλλαγεί από ζιζάνια και παθογόνα.

Μερικά από τα χαρακτηριστικά που διαφοροποιούν το compost από άλλα οργανικά υλικά είναι:

- α) Το χρώμα του, το οποίο ποικίλλει από σκούρο καφέ έως μαύρο
- β) Ο χαμηλός λόγος C/N σε σχέση με άλλα οργανικά υλικά
- γ) Η συνεχώς μεταβαλλόμενη σύνθεσή του, εξαιτίας της δράσης των μικροοργανισμών, ακόμα και μετά το στάδιο της ωρίμανσης και
- δ) Η υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και προσρόφησης νερού

Σήμερα πια είναι πλέον καλά τεκμηριωμένο ότι η προσθήκη κομπόστ στο έδαφος (ως εδαφο-βελτιωτικό) μπορεί να έχει θετική επίδραση σε μία μακρά σειρά χημικών, φυσικών και βιολογικών χαρακτήρων του. Η γεωργία και οι διάφορες συναφείς δραστηριότητες συνιστούν την κυριότερη οδό αξιοποίησης των διαφόρων υλικών κομπόστ, τα οποία μάλιστα κατά τη διεθνή πρακτική εφαρμόζονται σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις για ελληνικά δεδομένα. Για την εδαφική εφαρμογή του κομπόστ στη γεωργία, πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη και να διενεργούνται λεπτομερείς έλεγχοι σχετικά με τις ακόλουθες παραμέτρους, και ανάλογα με τις διάφορες χρήσεις και κατηγορίες ποιότητας του κομπόστ: ποσότητα εφαρμογής, περιεκτικότητα σε θρεπτικά, ιχνοστοιχεία, βαρέα μέταλλα, επιβλαβείς οργανικές ενώσεις, παθογόνα κλπ., επίπεδο ωρίμανσης κομπόστ (φρέσκο ή ώριμο κομπόστ), χρονική περίοδος εφαρμογής, συχνότητα εφαρμογής, βάθος ενσωμάτωσης στο έδαφος, τύπος εδάφους και χαρακτήρες αυτού κ.ά.

7.2 Προσροφητική ικανότητα του κόμποστ

Η προσρόφηση διαφόρων βαρέων μετάλλων σε κόμποστ έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές και η μέθοδος βιορόφησης τους έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς στην επεξεργασία αποβλήτων γαλβανισμού και μολυσμένων υπογείων νερών αλλά και στην εξυγίανση ρυπασμένων περιοχών (Clemente et. al., 2006; Van Herwijnen et.al., 2007; Priya- Gadepalle, et.al., 2007). Κοινό συμπέρασμα όλων των εργασιών αυτών είναι ότι το κόμποστ μπορεί να διαθέσει σημαντικές ποσότητες άνθρακα και μικροοργανισμών για την βιο- συσσώρευση/αποικοδόμηση πλήθους ανόργανων και οργανικών ρυπαντών για μεγάλο χρονικό διάστημα αλλά και να δράσει ταυτόχρονα και ως υπόστρωμα ανάπτυξης αυτοχθόνων μικροοργανισμών. Ωστόσο, μέχρι σήμερα, ελάχιστες είναι οι μελέτες που έχουν γίνει για την βιορόφηση του αρσενικού σε ρυπασμένα και μη εδάφη με χρήση compost.

Μόλις πρόσφατα οι Lin et.al, (2004; 2007) μελέτησαν σε δύο ασβεστούχα εδάφη την επίδραση που είχε το υδατικό εκχύλισμα του κόμποστ που χρησιμοποιήθηκε ως εδαφοβελτικό, στην κινητικότητα των ανιόντων του αρσενικού. Τα πειραματικά τους αποτελέσματα έδειξαν ότι καθώς αυξάνονταν η ποσότητα αυτή, η συνολική προσρόφηση του αρσενικού μειώθηκε σημαντικά και στα δύο εδάφη. Οι μηχανισμοί προσρόφησης που προτάθηκαν περιελάμβαναν κυρίως οργανομεταλλικές

ενώσεις του As με τις χουμικές ενώσεις των εδαφών ενώ σημαντικό ρόλο στην δημιουργία ενεργών θέσεων έπαιξε η παρουσία άλλων μετάλλων στα εδάφη (Fe, Al, Mn). Στην περίπτωση του As (V), η αντίδραση προσρόφησης ήταν πολύ πιο γρήγορη και αποδοτική (6.098 $\mu\text{mol/g}$) σε σχέση με το As(III) (2.123 $\mu\text{mol/g}$) όπως ακριβώς συνέβη και στις αντίστοιχες μελέτες προσρόφησης του As σε οξείδια/δροξείδια του σιδήρου.

Οι Cao et al., (2003) και Cao and Ma, (2004) παρατήρησαν ότι η χρήση του compost σε ρυπασμένα εδάφη από CCA μπορεί να μειώσει σε μεγάλο βαθμό (μέχρι 96%) την δέσμευση αρσενικού από τα φυτά. Μία εξήγηση γι' αυτήν τη συμπεριφορά είναι ότι υπάρχουν διακριτές κατηγορίες θέσεων δέσμευσης στην οργανική ουσία του compost, ανάλογα με το είδος των ανιόντων, την παρουσία άλλων μετάλλων και την ιοντοεναλλακτική ικανότητα της βιομάζας. Έτσι τα ανιόντα του αρσενικού και του φωσφόρου είναι δυνατόν να ανταγωνιστούν μεταξύ τους τόσο για τις θέσεις δέσμευσης στα εδάφη όσο και με τις χουμικές ενώσεις του compost σχηματίζοντας τις αντίστοιχες οργανομεταλλικές ενώσεις. Ανάλογα συμπεράσματα έχουν παρατηρηθεί επίσης κατά την χρήση compost (και σε συνδυασμό με οξείδια του σιδήρου και ζεόλιθους) με σκοπό την εξυγίανση εδαφών ρυπασμένων με As από έντονες μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες (Priya et.al., 2008; Tandy et.al., 2009).

Την τελευταία δεκαετία παρατηρείται επίσης σημαντική έρευνα δέσμευσης του αρσενικού με χρήση του compost ως πληρωτικού υλικού σε Ενεργά Διαπερατά Φράγματα (Permeable Reactive Barriers) (Βιοφράγματα) τόσο σε εργαστηριακές συνθήκες όσο και στο πεδίο (σχήμα 7.1) (Benner et. al., 1999; Blowes et. al., 2000). Σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (U.S.EPA, 1999): "..... το ενεργό διαπερατό φράγμα είναι μία παθητική ζώνη επί τόπου (in-situ) εξυγίανσης που περιέχει αντιδρών υλικό, το οποίο μειώνει τη συγκέντρωση ή ακινητοποιεί τους ρυπαντές του υπογείου ύδατος καθώς αυτό ρέει μέσα από το φράγμα. Οι μεταφερόμενοι ρυπαντές μειώνονται σταδιακά με την βοήθεια στρατηγικά τοποθετημένων μέσων εξυγίανσης. Τα μέσα αυτά ανάγουν, απορροφούν, καταβυθίζουν ή σταθεροποιούν διαλυτούς οργανικούς ρυπαντές, μέταλλα, ραδιενεργούς και άλλων ειδών ρυπαντές. Τέτοιου τύπου φράγματα μπορούν να περιέχουν ενεργά υλικά (πληρωτικά) για την «αποδόμιση» των πτητικών οργανικών

ουσιών, χηλικές ενώσεις για την ακινητοποίηση των μετάλλων, θρεπτικά και οξυγόνο για την βιο-αποικοδόμηση των ρυπαντών με χρήση μικροοργανισμών, ή άλλα υλικά

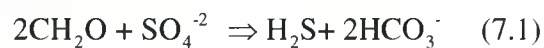


Σχήμα 7-1: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας ενός τυπικού ενεργού διαπερατού βιοφράγματος για την απορρύπανση εκχυλισμάτων και υπογείων νερών με αρσενικό

Σύμφωνα με τους Benner et. al., 1999, το κόμποστ λόγω της διαθεσιμότητάς τους σε άνθρακα και μικροοργανισμούς, προκαλεί κατανάλωση του διαθέσιμου διαλυμένου οξυγόνου (μέσω των βιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα) και χωρίς την προσθήκη νέων ποσοτήτων είναι δυνατόν να επικρατήσουν αναερόβιες συνθήκες για μεγάλο διάστημα. Για τον λόγο αυτό, πολλές φορές εκτός από την απευθείας διοχέτευση οξυγόνου ή αέρα, πραγματοποιείται ανάμιξη του με υλικά, που απελευθερώνουν οξυγόνο, όπως για παράδειγμα υπεροξειδίου του ασβεστίου (CaO_2) (Blowes et. al., 2000).

Σε μελέτη, που πραγματοποιήθηκε για τον καθορισμό ρυπασμένων ιζημάτων με αρσενικό ($18.5 \mu\text{mole/g}$), διεξήχθησαν πειράματα στηλών σε θερμοκρασία δωματίου με χρήση διαφόρων μγμάτων οργανικής μάζας (compost, φύλλα, πριονίδια). Η απομάκρυνση του αρσενικού επιτεύχθει σε όξινες τιμές pH μέσω της καταβύθισης των αντίστοιχων σουλφιδίων του ($\text{As}_2\text{S}_3(\text{am})$, As_2S_3 , AsS). Το κόμποστ, έπαιξε σημαντικό ρόλο στην διαδικασία αυτή, βοηθώντας την ανάπτυξη θειοαναγωγικών βακτηρίων τα οποία στην συνέχεια βιοαποικοδόμησαν τα εν διαλύσει θειικά ιόντα σε

θειώδη (αντίδραση 7.1) και προσέφεραν με αυτό τον τρόπο ενεργές θέσεις για την καταβύθισή τους με τα ανιόντα του αρσενικού.



Επί τόπου εφαρμογή βιοφραγμάτος με κόμποστ (αναλογία C:N:P - 29.8:1.38:1) έχει εφαρμοστεί με μεγάλη απόδοση (99%) για μεγάλο χρονικό διάστημα σε εκχυλίσματα όξινης απορροής (Al(III)=10 και As(V)= 2 mg/L) στην Ισπανία (Gibert., 2003).

Κεφάλαιο 8

Προσρόφηση As σε Μακροφύκη (*Posidonia Oceanica*)

*«Οι Ποσειδωνίες (*Posidonia Oceanica*) είναι θαλάσσια φανερόγαμα φυτά, τα λιβάδια των οποίων αποτελούν τόπους κατοικίας, αναπαραγωγής και ανάπτυξης πλήθους θαλάσσιων οργανισμών. Λόγω της ικανότητάς τους να συσσωρεύουν/προσροφούν μεγάλο μέρος ρυπαντών, όπως βαρέα μέταλλα, έχουν κριθεί από την ερευνητική κοινότητα ως κατάλληλοι βιοδείκτες για την μέτρηση της βιοδιαθεσιμότητας ανόργανων και οργανικών ρυπαντών στα θαλάσσια οικοσυστήματα κυρίως της Μεσογείου»*

8.1 Εισαγωγή

Οι Ποσειδωνίες (*Posidonia Oceanica*) είναι θαλάσσια φανερόγαμα φυτά που δημιουργούν υποθαλάσσια λιβάδια και τα οποία αποτελούν καταφύγιο για πολλούς οργανισμούς, καθώς επίσης και χώρο ωοτοκίας και απόθεσης γόνου (Pergent, 1990). Είναι το πιο γνωστό ενδημικό είδος της Μεσογείου και το μεγαλύτερο στην Αδριατική θάλασσα. Μάλιστα θεωρείται το κλειδί για το οικοσύστημα της Μεσογειακής θάλασσας (Montefalcone, 2006). Υπολογίζεται ότι τα λιβάδια Ποσειδωνίας που σχηματίζονται στις παράκτιες ζώνες της Μεσογείου καλύπτουν έκταση περίπου 50.000 km². Η παράδοση θέλει το μακροφύκος αυτό είδος να έχει πάρει το όνομά του από τον Ποσειδώνα.

Θεωρούνται ανώτερα φυτά, όπως αυτά της ξηράς, τα οποία έχουν προσαρμοστεί στο θαλάσσιο περιβάλλον. Σχηματίζουν εκτεταμένα λιβάδια ή συστάδες στον αμμώδη βυθό κοντά στις ακτές μέχρι το βάθος των 40 περίπου μέτρων (G. Pergent et al., 1999). Έχουν μακριά φύλλα σαν ταινίες (πολλές φορές φτάνουν σε

μήκος ενός μέτρου και πάχος 1 cm), (Drew and Jupp, 1976). Βγάζουν άνθη και καρπούς (E.Balestri, F.Cinelli, 2003), και οι ρίζες τους στερεώνονται στην άμμο. Το ρίζωμά τους είναι πυκνό (σαν πλέγμα) και επιστημονικά ονομάζεται 'matte' (Romero et al., 2006) (Σχήμα 8-1).



Σχήμα 8-1. *Posidonia oceanica*

Το οξυγόνο που ελευθερώνεται κατά τη φωτοσύνθεση, λόγω της μεγάλης έκτασης που καταλαμβάνουν τα λιβάδια της Ποσειδωνίας, συμβάλλει σημαντικά στην οξυγόνωση του νερού. Για το λόγο αυτό θεωρούνται αυτότροφα οικοσυστήματα (Romero et al., 2006). Στη Μεσόγειο τα λιβάδια της Ποσειδωνίας συγκροτούν οικοσυστήματα, τα οποία αποτελούν τόπους κατοικίας, αναπαραγωγής και ανάπτυξης πλήθους θαλάσσιων οργανισμών (Duarte, 2002). Έτσι, συμβάλλουν στην διατήρηση της βιοποικιλότητας.

Ανθρώπινες δραστηριότητες απειλούν τα θαλάσσια αυτά λιβάδια. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι βιομηχανικά λύματα που καταλήγουν στη θάλασσα και περιέχουν τοξικά καθώς επίσης και μηχανικές βλάβες στη θάλασσα (Francour et.al., 1999), αποτελούν αιτίες καταστροφής του μακρόφυτου. Επίσης, σοβαρή απειλή είναι και το φαινόμενο του ευτροφισμού (Roméo et al., 1995). Τα λιβάδια της Ποσειδωνίας καταστρέφονται και από τις άγκυρες των πλοίων, αλλά και από τις προπέλες (Dawes et al., 1997).

8.2 Προσροφητική ικανότητα Ποσειδωνίας

Όπως όλα σχεδόν τα μακρόφυτα η Ποσειδωνία συσσωρεύει μεγάλο μέρος ρυπαντών, όπως βαρέα μέταλλα (Catsiki and P. Panayotidis, 1993; Maserti et al., 1988; Malea et.al., 1994; Roméo et al., 1995). Τα κυτταρικά τοιχώματα αλλά και τα εσωτερικά δομικά υλικά στη βιομάζα της προσφέρουν άφθονες θέσεις για τη συμπλοκοποίηση ή τη μικροκαταβύθιση μετάλλων. Μάλιστα, τα βιολογικά της συστατικά περιέχουν μεγάλες ποσότητες πολυσακχαριδίων, πρωτεϊνών και λιπιδίων, τα οποία είναι κορεσμένα σε δομικές ομάδες, όπως τα καρβοξύλια, υδροξύλια, θειικά, φωσφορικά και οι αμινομάδες, που δεσμεύουν μέταλλα.

Η μοναδική προσροφητική/αποταμιευτική ικανότητά της *Posidonia Oceanica* οφείλεται κυρίως στην πλούσια σε δομικούς υδρογονάνθρακες (C/N>65%) δομή της, η οποία μπορεί να συγκριθεί με άλλες φυτικές βιομάζες (Pergent-Martini C and Pergent, 2000) και για αυτό την καθιστά κατάλληλη και για την μέτρηση της βιοδιαθεσιμότητας ανόργανων και οργανικών ρυπαντών στα θαλάσσια οικοσυστήματα (βιοδείκτης). Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες η συγκέντρωση του υδράργυρου (Hg) στα φύλλα της Ποσειδωνίας έχει βρεθεί ίση με 73,4 μg/g και στο ρίζωμά της ίση με 43,4 μg/g (C.Pergent-Martini, 1998; 2005).

Τα θαλάσσια φανερόγαμα, προσλαμβάνουν μέταλλα από το περιβάλλον υδατικό σύστημα κυρίως με τα φύλλα και με το ριζικό τους σύστημα (ρίζες και ρίζωμα) από το θαλάσσιο ίζημα ή το μεσοδιαστηματικό νερό. Σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να συμβεί μεταφορά μετάλλων από τα πάνω τμήματα (φύλλα) προς τα κάτω (ρίζα, ρίζωμα), αλλά και αντίστροφα, ανάλογα με το είδος του μετάλλου και το φυτικό είδος.

Είναι γνωστό ότι υπάρχουν δύο διαδικασίες για την προσρόφηση (δέσμευση) των μετάλλων από τους φυτικούς οργανισμούς:

α) Η παθητική δέσμευση εξαρτάται από τη διαφορά συγκέντρωσης, βασίζεται στη διαδικασία της διάχυσης και δεν απαιτεί ειδικό μεταφορέα (ακινητοποίηση)

β) Η ενεργή δέσμευση συχνά δείχνει υψηλό βαθμό εξειδίκευσης, απαιτεί απευθείας μεσολάβηση της μεταβολικής διαδικασίας και γίνεται συχνά, αλλά όχι πάντα με τη χρήση του μορίου μεταφορέα (βιοπροσρόφηση).

Πιο συγκεκριμένα η βιοπροσρόφηση/ακίνητοποίηση και διατήρηση κυρίως των βαρέων μετάλλων από τα θαλάσσια μακροφύκη αποδίδεται, στην παθητική η ενεργή διαδικασία μεταφοράς διαμέσου της πλασματικής μεμβράνης και των μεμβρανών των οργανιδίων στην προσρόφηση από το μέσο στην επιφάνεια των κυτάρρων, στην ανατρέψιμη ή μη ανατρέψιμη σύνδεση σε θέσεις σύνδεσης του κυττάρου και στην αποθήκευσή τους στα χυμοτόπια και τους ενδο- και μεσο- και κυταρρικούς χυμούς. Χαρακτηριστικά, οι Thomann et.al., 1995 αναφέρουν ότι η παθητική και ενεργή διαδικασία προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων από τα μακροφύκη δεν είναι εύκολο να διαχωριστεί.

Όσο αφορά την πρόσληψη του As στην *Posidonia Oceanica*, ελάχιστες μελέτες έχουν γίνει τόσο στο πεδίο όσο και σε εργαστηριακές συνθήκες (Pasqualini et.al., 1999). Οι Fourqurean et.al., 2007 μελέτησαν την εποχική διακύμανση του As και του Fe στα μακροφύκη *Posidonia Oceanica* και *Cymodocea nodosa* του κόλπου της *Iles Balears* στην Ισπανία (Μαγιόρκα). Από τα πειραματικά αποτελέσματα τους προέκυψαν επίσης σημαντικά στοιχεία ως προς την εποχική μεταβολή και του ρυθμού ανάπτυξης της βιομάζας των δύο μακρόφυκων καθώς τον αναπαραγωγικό τους κύκλο σε σχέση με την απόδοση της προσροφητικής ικανότητας τους. Η συγκέντρωση των δύο ρυπαντών (As και Fe) στην *Posidonia Oceanica* (C/N=28) κυμάνθηκε από 0.20-1.60 μg/g (M.T : 0.61 μg/g) και 31.1-167.7 μg/g (M.T : 72.2 μg/g), αντίστοιχα. Από την στατιστική ανάλυση των συγκεντρώσεων των δύο ρυπαντών κατά την εποχική δειγματοληψία στο πεδίο προέκυψε μεγάλη διακύμανση (εύρος) των τιμών του As έναντι του Fe.

Αντίστοιχη μελέτη από την ίδια ερευνητική ομάδα (Gosselin et. al., 2006) πραγματοποιήθηκε πρόσφατα στην Βόρεια Κορσική για ένα μεγάλο πλήθος ρυπαντών (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, και Pb) σε ενεργούς και νεκρούς ιστούς της *Posidonia Oceanica*. Η δειγματοληπτική περίοδος διήρκησε συνολικά 6 χρόνια (1998-2004). Σύμφωνα με την μελέτη αυτή οι συγκεντρώσεις του As στην *Posidonia Oceanica* βρέθηκαν να είναι σημαντικά μεγαλύτερες σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές της Μεσογείου. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση του κυμάνθηκε στους ενεργούς και στους νεκρούς φυτικούς ιστούς από 14- 21 μg/g και 1-1.84 μg/g, αντίστοιχα.

Σύνοψη συμπερασμάτων

Τα κυριότερα βιβλιογραφικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την εργασία αυτή συνοψίζονται στα εξής:

- ✓ Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα προσροφητικά υλικά που ερευνήθηκαν, η προσρόφηση του As στην επιφάνεια του α-FeOOH έχει μελετηθεί διεξοδικά με κύριες μεταβλητές την τιμή του pH και την οξειδωτική βαθμίδα του As.
- ✓ Και στα πέντε υλικά προέκυψε σημαντική προσρόφηση του As(V) έναντι του As(III) ως αποτέλεσμα της αντίστοιχης διαλυτότητάς των ανιονικών μορφών τους ως προς το pH που μελετήθηκε αλλά και των ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύχθηκαν ανάμεσα στο As και τις ενεργές θέσεις των υλικών αυτών. Οι βέλτιστες αποδόσεις προσρόφησης του As(V) βρέθηκαν στην όξινη περιοχή ενώ του As(III) στην ουδέτερη περιοχή.
- ✓ Οι μηχανισμοί δέσμευσης του αρσενικού στα πέντε προσροφητικά υλικά περιελάμβαναν αντιδράσεις προσρόφησης (γκαιτίτης), ιοντοεναλλαγής (ζεόλιθος, μπεντονίτης), βιορόφησης/βιοσυσσώρευσης (compost, posidonia oceanica) και συγκαταβύθισης (γκαιτίτης, compost)

Από την εργασία αυτή γίνεται φανερό ότι για την ανάπτυξη μιας τεχνολογίας απομάκρυνσης του As από τα εδάφη με τη χρήση νέων προσροφητικών υλικών με χαμηλό κόστος είναι απαραίτητο να βρεθούν οι κατάλληλες τεχνικές για να αποφεύγονται οι δευτερογενείς επιδράσεις όπως π.χ μειωμένη απόδοση υπό παρουσία άλλων μετάλλων ή περιορισμένη εκλεκτικότητα . Δύο εναλλακτικές λύσεις προς την κατεύθυνση αυτή είναι:

α) Ο συνδυασμός χημικών και βιολογικών δράσεων με χρήση μιγμάτων προσροφητικών υλικών ανάλογα με το είδος του αποβλήτου και τις συνθήκες μελέτης αλλά και

β) η αναγέννηση του προσροφητικού υλικού ανά τακτά χρονικά διαστήματα

Ελληνική Βιβλιογραφία

Γιδαράκος, Ε. και Μ. Αϊβαλιώτη (2005). Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

Καλλιάνου Χαρίκλεια (2005) Σημειώσεις Γενικής εδαφολογίας. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής. Αθήνα. Ελληνική Βιβλιογραφία

Κουϊμτζής Θ. (1998), Χημεία Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη.

Κωστάκης, Γ. (1994), «Εισαγωγή στην Αξιολόγηση Βιομηχανικών Ορυκτών», Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ. 24 & 112- 126, Χανιά.

Χρηστίδης, Γ. (1999), «Κοιτασματολογία (Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα)», Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ.69-74, Χανιά.

Διεθνής Βιβλιογραφία

Anderson, M.A., M.I. Tejedor-Tejedor and R.R. Stanforth, Environ. Sci. Technol. 19 (1985), p. 632.

Barrow, N.J., Bowden, J.W., Posner, A.M., and Quirk, J.P. (1980). An objective method for fitting models of ion adsorption on variable charge surfaces. Aust. J. Soil Res. 18, 37–47.

Barrow, N.J., Bowden, J.W., Posner, A.M., and Quirk, J.P. (1981). Describing the adsorption of copper, zinc and lead on a variable charge mineral surface. Aust. J. Soil Res. 19, 309–321.

Benner, S. G.; Blowes, D. W.; Gould, W. D.; R. B. Herbert, J.; Ptacek, C. T. (1999). Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage. Environ. Sci. Technol. 33, 2793-2799.

Bhattacharya, P., Frisbie, S. H., Smith, E., et al. (2002a) Arsenic in the environment: a global perspective. In: Sarkar, B. (ed.) Hand Book of Heavy Metals in the Environment. Marcel Dekker, New York, pp. 145–215.

Bhattacharyya, K.G., and S. Gupta, (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, Advances in Colloid and Interface Science 140: 114–131.

Blowes DW, Ptacek CJ, Benner SG, McRae CWT, Bennett TA and Puls RW, (2000). Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. Journal of Contaminant Hydrology, 45: 123-137

- Bowden, J.W., Nagarajah, S., Barrow, N.J., Posner, A.M., and Quirk, J.P. (1980). Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface. *Aust. J. Soil Res.* 18, 49–60.
- Bowden, J.W., Posner, A.M., and Quirk, J.P. (1977). Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical charge development and titration curves. *Aust. J. Soil Res.* 15, 121–136.
- Bowell, R.J., Sorption of arsenic by iron-oxides and oxyhydroxides in soils, *Appl. Geochem.* 9 (1994) 279–286.
- Cao X.D. and L.Q. Ma, (2004). Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood, *Environmental Pollution*, 132: 435–442.
- Cao X.D., L.Q. Ma and A. Shiralipour, (2003) Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, *Pteris vittata* L, *Environmental Pollution*, 126:157–167.
- Catsiki V.A. and P. Panayotidis, Copper, chromium and nickel in tissues of the Mediterranean seagrasses *Posidonia oceanica* and *Cymodocea nodosa* (Potamogetonaceae) from Greek coastal areas, *Chemosphere* 26 (1993), pp. 963–978.
- Celis, R., Hermosin, M. C., and Cornejo, J., (2000). *Environ. Sci. Technol.* 34, 4593.
- Christidis, G., & Dunham, A.C. (1997) Compositional variations in smectites: Part II: Alteration of acidic precursors. A case study from Milos Island, Greece. *Clay Minerals*, 32: 253-270.
- Chutia, Pratap, Shigeru Kato, Toshinori Kojima, Shigeo Satokawa, (2009). Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites, *Journal of Hazardous Materials* 162: 204–211.
- Clemente, R., A. Escolar and M.P. Bernal, (2006). Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials, *Bioresource Technology*, 97: 1894–1901.
- Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S., Filipan, T., 1996. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research* 31 (6), 1379–1382.
- Davis, J.A., and Leckie, J.O. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 2. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interf. Sci.* 67, 90–107.
- Davis, J.A., and Leckie, J.O. (1980). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions. *J. Colloid Interf. Sci.* 74, 32–43.
- Dawes, C.J., Andorfer, J., Rose, C., Uranowski, C. and Ehringer, N. 1997. 'Regrowth of the seagrass *Thalassia testudinum* into propeller scars', *Aquatic Botany*, 59, 139–155.
- Dentel, S. K., Jamrah, A. I., and Sparks, D. L., (1998). *Water Res.* 32, 3689
- Dixit, S., J.G. Hering, Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4182–4189.
- Duarte, C.M., 2002. The future of seagrass meadows, *Environmental Conservation* 29 (2):192–206.

- Dzombak, D.A., and Morel, F.M.M. (1990). "Surface Complexation Modeling. Hydrous Ferric Oxide." John Wiley & Sons, New York.
- EC (2001) 'Working Document: Biological treatment of biowaste', DG ENV.A.2/LM/biowaste/2nd draft, 12/2/2001
- Elizalde-González, M.P, J. Mattusch, W.-D. Einicke, R. Wennrich. (2001). Sorption on natural solids for arsenic removal, *Chemical Engineering Journal* 81: 187–195
- Farley, K.J., Dzombak, D.A., and Morel, F.M.M. (1985). A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *J. Colloid Interf. Sci.* 106, 226–242.
- Fourqurean, J.W., N. Marbø, C.M. Duarte, E. Diaz-Almela, E. and S. Ruiz-Halpern, 2007. Spatial and temporal variation in the elemental and stable isotopic content of the seagrasses *Posidonia oceanica* and *Cymodocea nodosa* from the Illes Balears, Spain. *Marine Biology* 151:219-232.
- Francour, P., Ganteaume, A., Poulain, M., 1999. Effects of boat anchoring in *Posidonia oceanica* seagrass beds in the Port-Cros national park (north-western Mediterranean sea). *Aquat. Conserv.* 9, 391–400.
- Gibert, O., J. de Pablo, J.L. Cortina and C. Ayora, (2003). Evaluation of municipal compost/ limestone/ iron mixtures as filling material for permeable reactive barriers for in-situ acid mine drainage treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78: 489–496
- Goldberg, S. (1992). Use of surface complexation models in soil chemical systems. *Adv. Agron.* 47, 233–329.
- Gosselin, M. Bouquegneau, J.-M.; Lefèbvre, F.; Lepoint, G.; Pergent, G.; Pergent-Martini, C.; Gobert, S. (2006). Trace metal concentrations in *Posidonia oceanica* of North Corsica (northwestern Mediterranean Sea): use as a biological monitor?. *BMC Ecology* 6 (12): 1-19
- Gottardi, G. and Galli, E. (1985). *Natural Zeolites*. Springer Verlag, Berlin and Heidelberg.
- Gräfe M, Eick MJ, Grossl PR (2001). Adsorption of arsenate and arsenite on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Soil Science Society of America Journal* 65: 1680-1687.
- Gräfe, M., M. Nachtegaal and D.L. Sparks, *Environ. Sci. Technol.* 38 (24) (2004), pp. 6561–6570.
- Grossl, P. R.; Eick, M.; Sparks, D. L.; Goldberg, S.; Ainsworth, C. C. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 321-326.
- Hayes, K.F., and Leckie, J.O. (1986). Mechanism of lead ion adsorption at the goethite-water interface. In "Geochemical Processes at Mineral Surfaces" (J.A. Davis and K.F. Hayes, eds.). ACS Symp. Ser. 323, 114–141.
- Hayes, K.F., and Leckie, J.O. (1987). Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J. Colloid Interf. Sci.* 115, 564–572.
- Herrera, P., Burghard, R. C., and Phillips, T. D., (2000). *Vet. Microbiol.* 74, 259.
- Hohl, H., Sigg, L., and Stumm, W. (1980). Characterization of surface chemical properties of oxides in natural waters. *Adv. Chem. Ser.* 189, 1–31.

- Inglezakis V.J. Zorpas A.A., Loizidou D., Grigoropoulou H.P. (2003), Simultaneous removal of metals Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} with anions SO_4^{2-} and HPO_4^{2-} using clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 167-171.
- Ladeira, A.C.Q., V.S.T. Ciminelli, Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents, *Water Res.* 38 (8) (2004) 2087–2094.
- Lafferty, B.J., R.H. Loeppert, Methyl arsenic adsorption and desorption behavior on iron oxides, *Environ. Sci. Technol.* 39 (7) (2005) 2120–2127.
- Lakshmipathiraj, P., B.R.V. Narasimhan, S. Prabhakar, G.B. Raju, Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 136 (2) (2006) 281–287.
- Lenoble, V., O. Bouras, V. Deluchat, B. Serpaud, J.-C. Bollinger, Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides, *J. Colloid Interf. Sci.* 255 (2002) 52–58.
- Lin, H.T. M.C. Wang and G.C. Li, (2004). Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost, *Chemosphere* 56: 1105–1112
- Liu F., De Cristofaro A., Violante A. (2001). Effect of pH, phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite, *Soil Science*, 166 (3): 197-208.
- Lothenbach, B., Furrer, G., Scharli, H., and Schulin, R., (1999). *Environ. Sci. Technol.* 33, 2945
- Malea, P., S. Haritonidis and T. Kevrekidis, Seasonal and local variations of metal concentrations in the seagrass *Posidonia oceanica* (L.) Delile in the Antikyra Gulf, Greece, *The Science of the Total Environment* 153 (1994), pp. 225–235.
- Manning, B.A., and S. Goldberg, (1996). Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite, *Clays Clay Miner.* 44 (5) (1996) 609–623.
- Manning, B.A., and S. Goldberg, (1997a). Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral–water interface, *Environ. Sci. Technol.* 31 (7) (1997a) 2005–2011.
- Manning, B.A., and S. Goldberg, (1997b) Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils, *Soil Sci.* 162 (12) (1997b) 886–895.
- Manning, B.A., S.E. Fendorf, S. Goldberg, (1998). Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes, *Environ. Sci. Technol.* 32: 2383–2388.
- Maserti, B.E., R. Ferrara and P. Paterno, (1988)., *Posidonia* as an indicator of mercury contamination, *Marine Pollution Bulletin* 19: 381–382.
- Matis, K.A., A.I. Zouboulis, F.B. Malamas, M.D.R. Afonso, M.J. Hudson, (1997). Flotation removal of As(V) onto goethite, *Environ. Pollut.* 97: 239–245.
- Minja, R.J.A and T. Ebina, (2002). Arsenic adsorption capabilities of soil-bentonite mixtures as buffer materials for landfills, *Clay Sci.* 12 (1): 41–47
- Monica Montefalcone, (2006). Ecosystem health assessment using the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica*: A review. *Ecological Indicators*, 9 (4): 595-604.
- Mumpton F.A., (1977) Natural zeolites. In «Mineralogy and geology of natural zeolites» ed. Mumpton F.A., *Miner. Soc. America*, 4, 1-15.

- Pasqualini V, Pergent G, Pergent-Martini C., (1999). Utilisation de l'herbier à *Posidonia oceanica* comme indicateur biologique de la qualité du milieu littoral en Corse. Contrat agence de l'eau et Université de Corse
- Payne, K.B., T.M. Abdel-Fattah, (2005). Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength, *J. Environ. Sci. Health Part A* 40 (4): 723.
- Pergent, G, C. Pergent-Martini and C.F. Boudouresque, (1995). Utilisation de l'herbier à *Posidonia oceanica* comme indicateur biologique de la qualité du milieu littoral en Méditerranée: état des connaissances, *Mésogée*, 54: 3–27.
- Pergent, G., (1990). Lepidochronological analysis in the seagrass *Posidonia oceanica*: a standardized approach, *Aquatic Botany* 37:39–54.
- Pergent-Martini C, Leoni V, Pasqualini V, Ardizzone GD, Balestri E, Bedini R, Belluscio A, Belsher T, Borg J, Boudouresque CF, Boumaza S, Bouquegneau JM, Buia MC, Calvo S, Cebrian J, Charbonnel E, Cinelli F, Cossu A, Di Maida G, Dural B, Francour P, Gobert S, Lepoint G, Meinesz A, Molenaar H, Mansour HM, Panayotidis P, Peirano A, Pergent G, Piazzini L, Pirrotta M, Renili G, Romero J, Sanchez-Lizaso JL, Semroud R, Shembri P, Shili A, Tomasello A, Velmirov B., (2005). Descriptors of *Posidonia oceanica* meadows: use and application. *Ecological Indicators* 5:213-230.
- Pergent-Martini C, Pergent G., (2000) Marine phanerogams as a tool in the evaluation of marine trace-metal contamination: an example from the Mediterranean. *International Journal Environment and Pollution* 13: 126-147.
- Pergent-Martini, C., (1998). *Posidonia oceanica*: a biological indicator of past and present mercury contamination in the Mediterranean Sea, *Marine Environmental Research* 45 (2): 101–111.
- Priya- Gadepalle, Vishnu, Sabeha K. Ouki and Tony Hutchings (2007). Remediation of Copper and Cadmium in Contaminated Soils using Compost with Inorganic Amendments, *Water, Air, & Soil Pollution*, 196 (1-4): 355-368
- Priya Vishnu, Gadepalle, Sabeha K Ouki, René Van Herwijnen and Tony Hutchings, (2008). Effects of amended compost on mobility and uptake of arsenic by Rye Grass in contaminated soil, *Chemosphere*, 22(7): 1056-1061.
- Roméo, M., M. Gnassia-Barelli, T. Juhel and A. Meinesz, (1995) Memorization of heavy metals by scales of the seagrass *Posidonia oceanica*, collected in the NW Mediterranean, *Marine Ecology Progress Series* 120 (1–3): 211–218.
- Romero, J., B. Martínez-Crego, T. Alcoverro and M. Pérez, (2007). A multivariate index based on the seagrass *Posidonia oceanica* (POMI) to assess ecological status of coastal waters under the Water Framework Directive (WFD), *Marine Pollution Bulletin* 55: 196–204.
- S.E. O'Reilly, D.G. Strawn and D.L. Sparks, (2001). Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 67–77.
- Singh, D.B., G. Prasad, D.C. Rupainwar, (1996). Adsorption technique for the treatment of As(V)-rich effluents, *Colloid Surf. A* 111: 49–56.
- Strauss, R., G.W. Brummer and N.J. Barrow , (1997). Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate. *Eur. J. Soil Sci.* 48: 87–99.

Stumm, W., and Morgan, J.J. (1981). "Aquatic Chemistry." John Wiley & Sons, New York.

Tandy, Susan, John R. Healeya, Mark A. Nasona, Julie C. Williamsona and Davey L. Jonesa., (2009). Remediation of metal polluted mine soil with compost: Co-composting versus incorporation, *Environmental Pollution*, 157(2): 690-697

Thomann, R.V., Mahony, J.D., Mueller, R., 1995. Steady-state model of biota sediment accumulation factor for metals in two marine bivalves. *Environ. Toxicol. Chem.* 14 (11), 1989–1998.

US Environmental Protection Agency, 1989a, Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes, Physical Tests, Chemical Testing Procedures, Technology Screening and Field Activities, EPA/625/6-89/022, Office of Research and Development.

USDHHS, United States Department of Health and Human Services (2000). Toxicological Profile for Arsenic, agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology/Toxicology Information Branch, Atlanta, GA.

Van Herwijnen, R., Hutchings, T. R., Al-Tabbaa, A., Moffat, A. J., Johns, M. L., and Ouki, S. K. (2007). Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. *Environ. Pollut*, 150(3): 347-354.

Wang, S., Mulligan, C. N. (2006) Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *Sci. Total Environ.* 366, 701–721.

Wenzel, W. W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., and Adriano, D. C. (2001). Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* 436: 309–323.

Wiles, C.C., 1997, Solidification and Stabilization Technology, In: Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, H. M. Freeman, ed., McGraw-Hill, New York, 1997.

Zhang J., and R. Stanforth, (2005). Slow adsorption reaction between arsenic species and goethite (α -FeOOH): diffusion or heterogenous surface reaction control, *Langmuir* 21: 2895–2901.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000097819