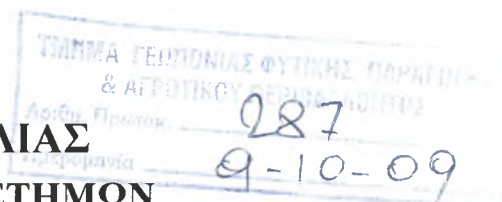




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
& ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ



ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΚΡΟΦΗΣΗΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΑΠΟ ΓΚΑΙΤΙΤΗ»



ΣΚΛΑΒΑΚΗΣ ΙΩΣΗΦ

ΒΟΛΟΣ 2009



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

Αριθ. Εισ.: 7907/1
Ημερ. Εισ.: 09-12-2009
Δωρεά: Συγγραφέας
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΦΠΑΠ
2009
ΣΚΛ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

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

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

Τέλος, ευχαριστώ τους γονείς μου Μιχαήλ και Ειρήνη Σκλαβάκη για την συνεχή πνευματική και υλική υποστήριξη που μου προσέφεραν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
Πίνακας Περιεχομένων.....	3
Περίληψη	5
Εισαγωγή	6
1. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	8
1.1 Γκαϊτίτης.....	8
1.2 Αρσενικό (As).....	10
1.2.1 Προέλευση του As στα εδάφη.....	12
1.2.2 Χημική συμπεριφορά του As στο έδαφος.....	18
1.2.3 Σχέση φυτού-εδάφους.....	22
1.2.4 Ρυπασμένα εδάφη.....	24
1.3 Ισόθερμες και μοντέλα προσρόφησης.....	26
1.3.1 Ισόθερμες προσρόφησης	29
2 Υλικά και Μέθοδοι	32
2.1 Διαλύματα ηλεκτρολύτη.....	32
2.2 Διαλύματα αρσενικού.....	32
2.3 Διαδικασία του πειράματος.....	33
2.3.1 Μελέτη προσρόφησης.....	33
2.3.2 Μελέτη εκρόφησης	33
2.4 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης	34
3 Αποτελέσματα και Συζήτηση	36
3.1 Μελέτη της συμπεριφοράς του εκροφούμενου As από τον γκαϊτίτη σε συνάρτηση με το προσροφούμενο As από τον γκαϊτίτη.....	36
3.2 Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Freundlich στα πειραματικά δεδομένα.....	43
3.3 Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Temkin στα πειραματικά δεδομένα.....	50
3.4 Μελέτη της συμπεριφοράς του εκρόφουμένου As επί της εκατό σε συνάρτηση με το pH.....	57
3.5 Μελέτη της συμπεριφοράς του προσρόφουμένου As σε συνάρτηση με το pH	63

3.6	Μελέτη της συμπεριφοράς του εκρόφουμένου As επί της εκατό σε συνάρτηση με το προσρόφομενο	69
4	Συμπεράσματα.....	76
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	80

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα πτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η συμπεριφορά της εκρόφησης του As από τον γκαιτίτη. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δείγματα γκαιτίτη στα οποία είχαν προσροφηθεί συγκεκριμένες ποσότητες αρσενικού. Στα δείγματα αυτά αφού προστέθηκε KCL 0,1m σε pH από 4 έως 8 μελετήθηκε συμπεριφορά της εκρόφησης As από τον γκαιτίτη. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής έδειξαν ότι α) η εκρόφηση του As από τον γκαιτίτη αυξάνεται καθώς αυξάνεται η προσρόφηση του As στον γκαιτίτη και μειώνεται το pH. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις Freundlich και Temkin έδειξε ότι τα πειραματικά μας δεδομένα είχαν καλύτερη προσαρμογή στην εξίσωση Freundlich από ότι στην Temkin.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

Ο γκαιτίτης είναι φυσικό υλικό το οποίο απαντάται σε μεγάλη συχνότητα στη φύση τόσο ως ορυκτό όσο και σαν συστατικό των εδαφών. Ο γκαιτίτης στα εδάφη προκύπτει σαν δευτερογενές υλικό της αποσάθρωσης. Μέσω των εδαφογενετικών διεργασιών ο γκαιτίτης μπορεί να σχηματιστεί πάνω στο ζεόλιθο που υπάρχει στο έδαφος με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός συστήματος των δύο υλικών. Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων και γενικά των κατιόντων σε ένα υλικό, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του κατιόντος, το pH, την ιοντική ισχύ του διαλύματος καθώς και την φάση του προσροφηθέντος ιόντος. Οι ίδιοι παράγοντες επηρεάζουν και την εκρόφηση των κατιόντων από τα υλικά.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της εκρόφησης που παρουσιάζει το προαναφερθέν φυσικό υλικό (γκαιτίτης) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αρσενικού, σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1N και σε διαφορετικά pH με σκοπό την αξιολόγηση του υλικού αυτού ως βελτιωτικό σε εδάφη ρυπασμένα με αρσενικό

1. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.1 Γκαιίτης

Ο γκαιίτης (εικόνα 1) είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο $\text{FeO}(\text{OH})$ ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Πήρε το όνομα του προς τιμήν του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλόσοφο Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832). Το ορυκτό ανακαλύφθηκε το 1806 σε περιοχές της Γερμανίας.



Εικόνα 1: Ορυκτό του Γκαιίτη

Έχει λάμψη αδαμαντώδη, μεταλλική, ημιμεταλλική, μεταξώδη ή θαμπή. Το χρώμα του διαφέρει και μπορεί να πάρει πολλές αποχρώσεις του καστανού μέχρι του μαύρου, του ωχροκίτρινου ή του καστανοκίτρινου. Η σκληρότητα του κυμαίνεται από 5 – 5,5 Mohs ενώ το ειδικό του βάρος από 3,3- 4,3. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνιοι πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις. Είναι προϊόν αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών ενώ αποτελεί μετάλλευμα σιδήρου. Συναφή ορυκτά με τον γκαιίτη βάση της κατάταξης του Strunz (<http2>) είναι τα παρακάτω:

4/F.06-10	DIASPORE	ALO (OH)
4/F.06-20	BÖHMITE	ALO (OH)
4/F.06-25	TSUMGALLITE	GAO(OH)
4/F.06-40	LEPIDOCROCITE	Fe ^{Γ-3+} O(OH)
4/F.06-50	AKAGANÉITE	Fe ^{B-3+} O(OH, CL)
4/F.06-60	FEROXYHYTE	Fe ³⁺ O(OH)
4/F.06-70	MANGANITE	MN ³⁺ O(OH)
4/F.06-80	GROUTITE	MN ³⁺ O(OH)
4/F.06-90	FEITKNECHTITE	MN ³⁺ O(OH)

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

Ο φυσικός γκαιίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή (α-FeOOH) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το H₂O. Για τις περισσότερες προσμίξεις δεν έχει γίνει συστηματική έρευνα και δεν είναι γνωστό για τα περισσότερα στοιχεία με ποιο ακριβώς τρόπο συγκρατούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του γκαιίτη. Το αργίλιο μπορεί να προσροφηθεί σε αρκετά μεγάλο ποσοστό (περισσότερο από 33%) με ισόμορφη αντικατάσταση του καλίου.

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

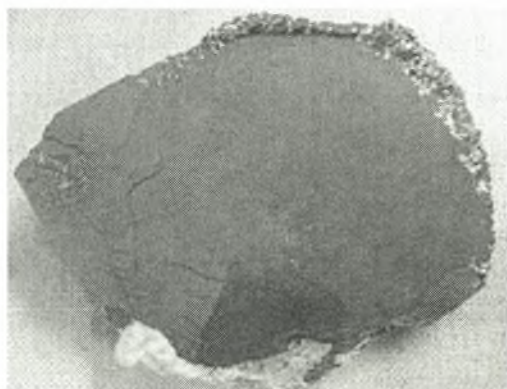
Μετά από έρευνες έχει βρεθεί ότι στα εδάφη το πλήρως οξειδωμένο σελήνιο αντιδρά κατά προτίμηση με τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου άρα και τον γκαιίτη. Η προσρόφηση του σεληνίου από τον γκαιίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική

καθώς όταν τα επίπεδα του σεληνίου στο έδαφος είναι υψηλά συχνά συσσωρεύεται στα φυτά με αποτέλεσμα να δρα τοξικά στα ζώα που θα τα καταναλώσουν (Derek and Sparks, 2002).

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

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

1.2 Αρσενικό (As)



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

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

Στα εδάφη, τα φυσικά επίπεδα As εξαρτώνται από τον τύπο του πετρώματος με εύρος συγκέντρωσης τα 1- 40 mg As ανά έτος με τα περισσότερα εδάφη να διακρίνονται από χαμηλές συγκεντρώσεις (Berrow και Reaves, 1984; Tanaka, 1988). Τα επίπεδα As μπορούν να αυξηθούν λόγω της μεταλλοποίησης, της ρύπανσης από τη βιομηχανική δραστηριότητα (ειδικά χυτήρια Cu) και της χρήσης As-βασισμένων φυτοφαρμάκων. Το αρσενικό διαφέρει από πολλά από τα βαρέα μέταλλα δεδομένου ότι η πλειοψηφία των οργανικών As-ενώσεων είναι λιγότερο τοξική από τις ανόργανες As-ενώσεις. Παρά τις πολλές χημικές ομοιότητες με το φώσφορο, η χημεία του As στο έδαφος είναι διαφορετική από αυτή του φωσφόρου, καθώς μπορεί να υπάρξουν περισσότερα από ένα στάδια οξείδωσης.

1.2.1 Προέλευση του As στα εδάφη

1.2.1.1 Γεωχημική προέλευση

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

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

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

Το αρσενικό σχηματίζει συχνά τις πιο πτητικές και διαλυτές φάσεις από τα περισσότερα στοιχεία με τα οποία συνδέεται και επομένως δεδομένου ότι είναι ευρύτερα διασκορπισμένο, ευαίσθητες μέθοδοι ανάλυσης έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό του. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για τα αποθέματα Au και Ag αλλά συνδέεται επίσης με τα στοιχεία Bi, Cd, Co, Cu, Fe,

Hg, Mo, Ni, Pb και Pt καθώς και με τα αποθέματα W και Zn.

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

1.2.1.2 Μητρικό υλικό

Τα ιζηματογενή πετρώματα (σχιστόλιθοι) περιέχουν σημαντικά υψηλότερα επίπεδα As ($<1\text{-}900 \text{ mg As kg}^{-1}$ πετρώματος) από τους ψαμμίτες και τους ασβεστολίθους ($<1\text{-}20 \text{ mg As kg}^{-1}$ πετρώματος). Τα πετρώματα των φωσφορικών αλάτων περιέχουν αρσενικό της τάξης των $1\text{-}200 \text{ mg As kg}^{-1}$ πετρώματος.

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

Παρόμοιες χαμηλές τιμές συγκεντρώσεως As ($1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους) έχουν βρεθεί σε αμμώδη εδάφη στη Γερμανία (Severson et al., 1992). Τα αποτελέσματα από 2982 εδάφη στην ηπειρωτική Κίνα, συμπεριλαμβανομένου του Θιβέτ, έδωσαν τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων As ($9,2 \text{ mg As kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους).

Τα lithosols (terra rossa και purplish) και τα εδάφη των κρύων-ορεινών περιοχών (felic inceptisol) είχαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις γεωμετρικού μέσου όρου ($16-17 \text{ mg As kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους) και τα alfisols τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις ($4,95 \text{ mg As kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους) (Chen et al., 1991). Οι τιμές αυτές μπορούν να συγκριθούν με εκείνες σε μια μεταλλοποιημένη περιοχή και τα περίχωρά της όπου τα εδάφη σε βάθος 0-5 cm. είχαν μέσες συγκεντρώσεις As τα 424 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους (Culbard και Johnson, 1984).

1.2.1.3 Λιπάσματα και φυτοφάρμακα

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

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

Επιπλέον, οι μικρές ποσότητες οργανικών ενώσεων του αρσενικού χρησιμοποιούνται ως πρόσθετες ουσίες ζωικών τροφών, σε ποσοστό $10-50 \text{ mg As kg}^{-1}$ τροφής, για να προωθήσουν την αύξηση των κοτόπουλων και των χοίρων. Οι

ενώσεις εκκρίνονται γρήγορα, συχνά με μικρή χημική μετατροπή που έχει φαινομενικά πραγματοποιηθεί.

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

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

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

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

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

Σε αυτές τις περιπτώσεις η συγκέντρωση αρσενικού στην κοπριά κυμαίνεται από 30 μέχρι 40 mg As kg^{-1} ξηρού βάρους,

αλλά δε φαίνεται να υπάρχει σημαντική αύξηση στη συγκέντρωση As στους καρπούς που προέρχονται από εδάφη που έχουν δεχθεί κοπριά (Woolson, 1983).

1.2.1.4 Ατμοσφαιρικές αποθέσεις

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

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

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

Σε παγκόσμια κλίμακα, το μέσο ποσοστό αύξησης της συγκεντρώσεως του As θα ήταν περίπου 0,05% για το βόρειο ημισφαίριο και 0,02% για το νότιο ημισφαίριο, εάν τα μέσα ποσοστά απόθεσής του είναι 0,44-0,50 mg As m²-έτος⁻¹ για το βόρειο ημισφαίριο και 0,16-0,21 mg As m²-έτος⁻¹ για το νότιο ημισφαίριο.

Η ηφαιστειακή δράση είναι η σημαντικότερη φυσική πηγή εισροής αρσενικού μετά τη χαμηλή θερμοκρασία εξάτμισης και σε μια τοπική κλίμακα θα είναι η κυρίαρχη ατμοσφαιρική πηγή. Η

τήξη του Cu είναι η μεγαλύτερη εισροή, που αντιπροσωπεύει περίπου το 40% ανθρωπογενούς προελεύσεως, με την καύση άνθρακα να είναι η επόμενη σημαντικότερη.

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

1.2.1.5 Ιλύς βιολογικού καθαρισμού

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

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

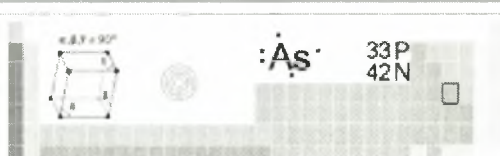
Σε χαρακτηριστικό ποσοστό προσθήκης 5 τόννων ιλύος εκτάριο⁻¹, το ποσοστό προσθήκης As είναι τα 4 mg m⁻³. Αυτό είναι πάνω από 30 φορές μεγαλύτερο από αυτό για την προσθήκη από

λίπασμα φωσφορικού άλατος, και αντιπροσωπεύει μια αύξηση περίπου 0,15% στα ανώτερα 20 cm του εδάφους.

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

Μια εκτίμηση (Alloway και Jackson, 1991), της συνολικής εισαγωγής αρσενικού στα εδάφη από την ιλύ βιολογικού καθαρισμού δίνει μια τιμή 0,01-0,25 x 10⁶ kg As έτος⁻¹. Η αποδεκτή συγκέντρωση αρσενικού στην ιλύ βιολογικού καθαρισμού που προστίθεται στο έδαφος ποικίλει από 10 mg As kg⁻¹ ιλύος (Νορβηγία, Βέλγιο) σε 75 mg As kg⁻¹ ιλύος (Καναδάς).

1.2.2 Χημική συμπεριφορά του As στο έδαφος

33	GERMANIUM ← ΑΡΣΕΝΙΚΟ → SELENIUM
P ↑ As ↓ Sb	 ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

Το αρσενικό έχει εξωτερική ηλεκτρονική διαμόρφωση ηλεκτρονίων 4s²4p³ και βρίσκεται στην ομάδα του αζώτου (N, P, As, Sb, Bi). Η μείωση της ηλεκτροαρνητικότητας αυτής της ομάδας δεν είναι επαρκής για να δώσει μεταλλικό χαρακτήρα στο αρσενικό ή για να παραγάγει απλά κατιόντα. Το αρσενικό περιγράφεται συχνά ως μεταλλοειδές, αλλά για τους σκοπούς της περιγραφής της χημικής συμπεριφοράς του στο έδαφος μπορεί να

θεωρηθεί ως αμέταλλο που σχηματίζει ομοιοπολικές ενώσεις ή βρίσκεται ως ανιόν.

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

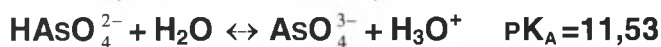
Οι οξειδωτικές συνθήκες στη γήινη επιφάνεια κάτω από την οποία πραγματοποιείται η διάβρωση, οδηγούν στο σχηματισμό οξυ-ανιόντων ευρισκόμενα στο πέμπτο στάδιο οξείδωσης. Τα εύρη των κανονικών δυναμικών οξειδοαναγωγής (Eh) και της τιμής του pH στα εδάφη μπορούν να οδηγήσουν είτε σε πεντασθενές As(V) είτε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

Οι χημικές ισορροπίες για το αρσενικώδες (As(III)) και το αρσενικικό οξύ (As(V)) σε υδατικά διαλύματα παρουσιάζονται κατωτέρω. Οι τιμές pKa δείχνουν ότι τα είδη που πρέπει να είναι θερμοδυναμικά σταθερότερα πέρα από τις κανονικές τιμές του pH στο έδαφος 4-8, θα είναι τα:

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

Σταθερές χημικής ισορροπίας pKa

Αρσενικικό οξύ



Αρσενικόδες οξύ



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

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

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

Οι εδαφικοί πόροι που συλλέχθηκαν στην περιοχή της κοιλάδας Tamar, στη νοτιοδυτική Αγγλία, όπου υπάρχουν φυσιολογικά

υψηλά επίπεδα As που συνδέονται με υδροθερμικές αποθέσεις Sn-Cu-As περιείχαν το αρσενικό άλας, αρσενίτη και περιστασιακά το μονο- μεθυλαρσενικό οξύ (Haswell et al., 1985).

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

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

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

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

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

Το ποσό της εκρόφησης του As(III) ήταν χαμηλό αλλά συσχετίστηκε με το pH και το Fe₂O₃.

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

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

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

1.2.3 Σχέση φυτού-εδάφους

Η περιεκτικότητα σε As των εδωδιμων φυτών είναι γενικά χαμηλή, προσεγγίζοντας συχνά το όριο ανίχνευσης, ακόμα και όταν αυξάνονται οι εισροές As στα εδάφη (Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1982). Πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι σε διάφορους εδαφολογικούς τύπους με το ίδιο ποσοστό αρσενικού,

οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του στοιχείου αυτού παρατηρήθηκαν στα φυτά που αναπτύχθηκαν σε αργιλώδη και ιλυώδη εδάφη και οι υψηλότερες τιμές σε εδάφη που περιείχαν ορυκτά της αργίλου και οξειδία Fe-Al.

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

Οι ρίζες περιέχουν υψηλότερα επίπεδα αρσενικού από τους μίσχους, τα φύλλα ή τους καρπούς. Από αποτελέσματα πειραμάτων στις όχθες των ποταμών Ρήνου και Meuse, βρέθηκε η υψηλότερη συγκέντρωση As στα ραδίκια ίση με $0,8-21 \text{ mg As kg}^{-1}$ ξηρής μάζας.

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

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

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

Στα πηλώδη και αργιλώδη εδάφη η προσθήκη φωσφορικού άλατος βελτίωσε την παραγωγή των καλλιεργούμενων φυτών. Στα

περισσότερα αμμώδη εδάφη καμία βελτίωση δεν παρατηρήθηκε παρά μόνο αύξηση της τοξικής δράσης του As (παρατηρήθηκε επίσης μια αύξηση στο "διαθέσιμο" αρσενικό στο έδαφος). Οι ανωτέρω διαφορές οφείλονται στην ανταγωνιστική δράση του φωσφορικού και του αρσενικού άλατος.

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

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

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

1.2.4 Ρυπασμένα εδάφη

Στην νοτιοδυτική Αγγλία 722 km² (7,9% της έκτασης του εδάφους που μελετήθηκε) έχουν περιγραφεί ως ρυπασμένες εκτάσεις βάσει των συσχετισμών μεταξύ των συγκεντρώσεων του αρσενικού στο έδαφος και των συγκεντρώσεων του αρσενικού στα ιζήματα των ρευμάτων (Abrahams και Thornton, 1987). Η ρύπανση αυτή οφείλεται κατά κύριο λόγο στη φυσική ανοργανοποίηση του As παρά σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

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

Στην Πολωνία, η συγκέντρωση αρσενικού στα λαχανικά ποικίλει σε σχέση με την απόσταση των καλλιεργήσιμων εκτάσεων από τις βιομηχανικές πηγές (Grajeta, 1987). Ο μέσος όρος συγκέντρωσης αρσενικού σε 16 είδη λαχανικών σε μη-ρυπασμένη περιοχή βρέθηκε ίση με $0,05 \text{ mg As kg}^{-1}$ χλωρής μάζας. Για τα ίδια λαχανικά η μέση τιμή της συγκέντρωσης As ήταν:

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

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

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

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

Η Ευρωπαϊκή Κοινότητα καθόρισε ως ανώτατη αποδεκτή συγκέντρωση αρσενικού στα καλλιεργούμενα εδάφη στα οποία γίνεται εφαρμογή ιλύος βιολογικού καθαρισμού τα 20 mg As kg⁻¹ ξηρού εδάφους.

1.3 Ισόθερμες και μοντέλα προσρόφησης.

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

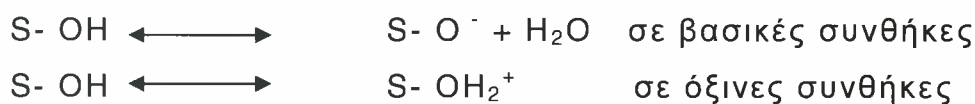
α. Συγκέντρωση προσροφημένου ιόντος

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

β. pH του διαλύματος

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

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



Με βάση λοιπόν τις δύο παραπάνω αντιδράσεις είναι προφανές το συμπέρασμα ότι το κατά πόσο ένα κατιόν ή ανιόν είναι δυνατόν να προσροφηθεί από μια επιφάνεια εξαρτάται και από το pH του διαλύματος. Βέβαια για τις επιφάνειες αυτές η έννοια βασικές ή όξινες συνθήκες δε σχετίζεται άμεσα με τη διάκριση $\text{pH} > 7$ ή $\text{pH} < 7$, αντίστοιχα. Η διάκριση σε αυτή την περίπτωση γίνεται με βάση το σημείο μηδενικού φορτίου, την τιμή δηλαδή του pH του διαλύματος στην οποία το συνολικό φορτίο της επιφάνειας είναι μηδενικό. Έτσι για pH μεγαλύτερο από το σημείο μηδενικού φορτίου οι συνθήκες θεωρούνται βασικές, ενώ για μικρότερο pH θεωρούνται όξινες.

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

γ. Ιοντική ισχύς του διαλύματος

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

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

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

Εκτός από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κατέχει και το είδος του κατιόντος ή ανιόντος που φέρει ο ηλεκτρολύτης, καθώς

και η ικανότητα αυτών να προσροφώνται στην εξεταζόμενη επιφάνεια.

δ. Φάση του προσροφημένου ιόντος

Η έκταση της δέσμευσης ενός ιόντος από μία επιφάνεια εξαρτάται από τη σταθερά σύνδεσης του ιόντος με την επιφάνεια. Όλα τα ιόντα δεν προσροφώνται και δεν συγκρατούνται από μια επιφάνεια με τον ίδιο τρόπο. Έτσι τα PO_4^{-3} προσροφώνται σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση και πιο ισχυρά από τα SO_4^{-2} αλλά και από τα αλογόνα. Από τα αλογόνα, το ιώδιο λόγω του μεγάλου μεγέθους του προσροφάται πιο δύσκολα από τα άλλα.

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

1.3.1 Ισόθερμες προσρόφησης

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

Η ισορροπία αυτή γενικά παριστάνεται με το σχήμα

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

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

Εξίσωση Freundlich

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

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή:

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

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

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

Έτσι:

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

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

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

Όπου C η αρχική συγκέντρωση του As στο διάλυμα, A και B σταθερές.

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

Εξίσωση Temkin

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

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

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

2 Υλικά και Μέθοδοι

2.1 Διαλύματα ηλεκτρολύτη

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

2.2 Διαλύματα αρσενικού

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

2.3 Διαδικασία του πειράματος.

Μελετήθηκε η εκρόφηση του αρσενικού από τον γκαιίτη σε διάφορες συγκεντρώσεις αρσενικού, διάφορα pH και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1N. Για την μελέτη εκρόφησης πρώτα μελετήθηκε η προσρόφηση του αρσενικού από τον γκαιίτη.

2.3.1 Μελέτη προσρόφησης

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

Μετρηση υδριδίων -
συστήματος παραγωγής

2.3.2 Μελέτη εκρόφησης

Στο ίζημα που απέμεινε μετά την διήθηση ξαναπροσθέτουμε 40ml ηλεκτρολύτη με το αντίστοιχο pH που προσθέσαμε κατά τη μελέτη προσρόφησης και το ανακινούμε για άλλες 48h. Τα δείγματα αφήνονται 12h να ισορροπήσει το μείγμα και στη συνέχεια διηθούνται και στο διήθημα προσδιορίζεται η ποσότητα του κατιόντος που εκροφήθηκε με την χρήση της ατομικής απορρόφησης

2.4 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

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

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

Τα όργανα της ατομικής απορρόφησης γενικά περιλαμβάνουν τα εξής μέρη :

- ❖ Το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας (λυχνίες).
- ❖ Το σύστημα ατομοποίησης (ψεκαστήρας- λύχνος-φλόγα).
- ❖ Το οπτικό σύστημα (φίλτρα- μονοχρωμάτορες)
- ❖ Το φωτομετρικό σύστημα (φωτοανιχνευτές- ενισχυτές- ποτενσιόμετρο)

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

Όταν το διάλυμα του δείγματος με μορφή μικρών σταγονιδίων βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία, αρχικά παρατηρείται εξάτμιση του διαλύτη αφήνοντας σωματίδια άλατος και στην συνέχεια ένα μέρος

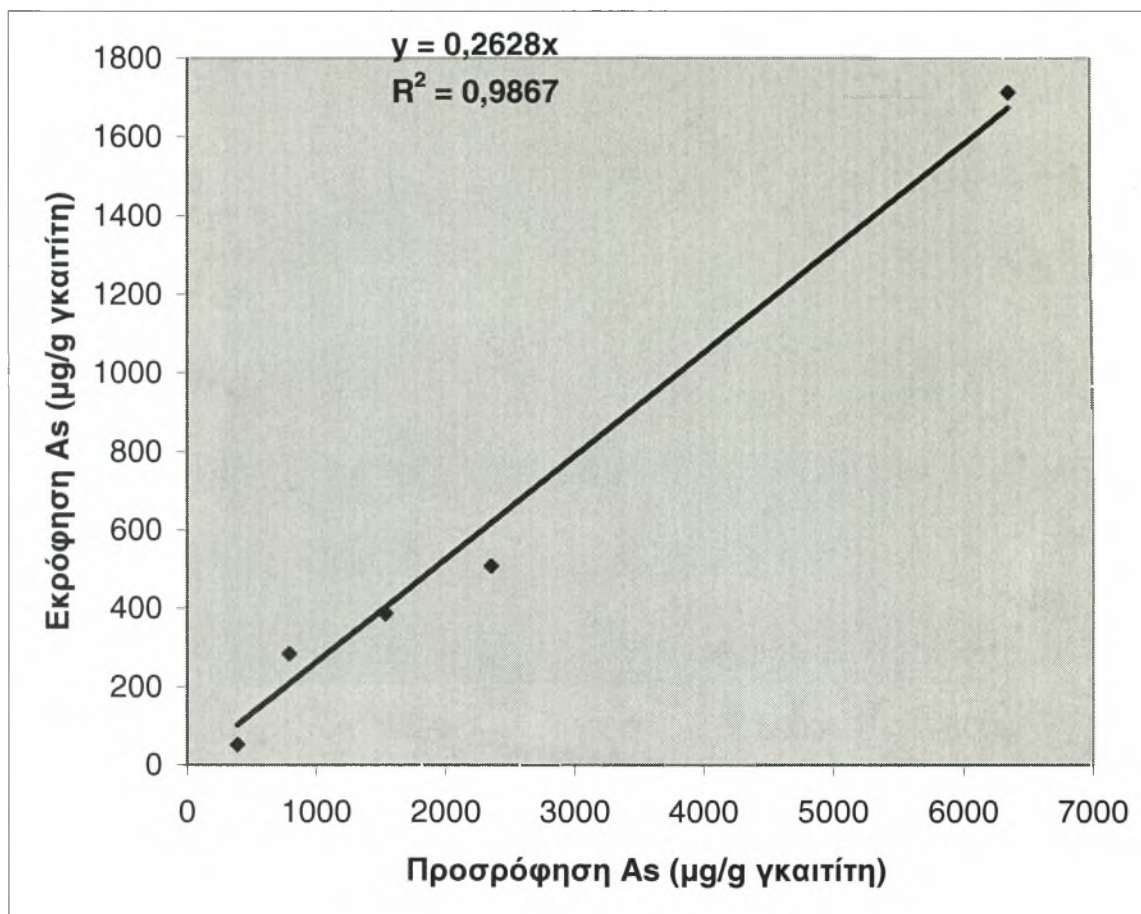
από αυτά διασπώνται σε ελεύθερα άτομα. Επομένως, απαιτείται υψηλή θερμική ενέργεια, η οποία μπορεί να επιτευχθεί είτε από την καύση μίγματος αερίων (ατομική απορρόφηση φλόγας), είτε από τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας (ατομική απορρόφηση θερμαινόμενου γραφίτη).

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

3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

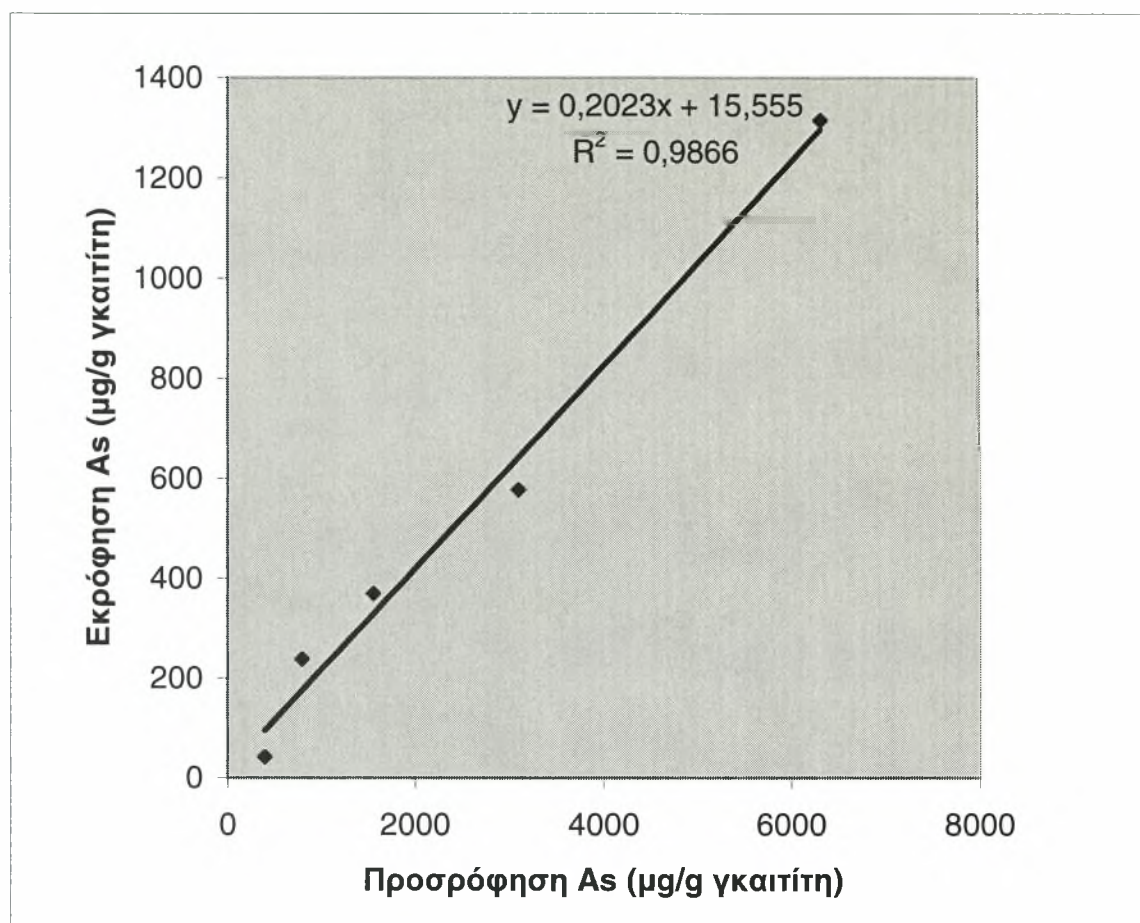
3.1 Μελέτη της συμπεριφοράς του εκροφούμενου As από τον γκαιίτη σε συνάρτηση με το προσροφούμενο As από τον γκαιίτη.

Τα διαγράμματα 3.1.1 έως 3.1.6 παριστάνουν το πόσο της εκρόφησης του As από τον γκαιίτη σε συνάρτηση με το ποσό της προσρόφησης σε pH από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα και την υψηλή τιμή του συντελεστή συσχέτισης (R^2) το πόσο της εκρόφησης αυξάνεται ανάλογα με το πόσο της προσρόφησης. Η μεγαλύτερη εκρόφηση παρατηρήθηκε στο pH=4 και η μικρότερη στο pH=8. Παρατηρείται επίσης μείωση του ρυθμού εκρόφησης καθώς το pH αυξάνεται.



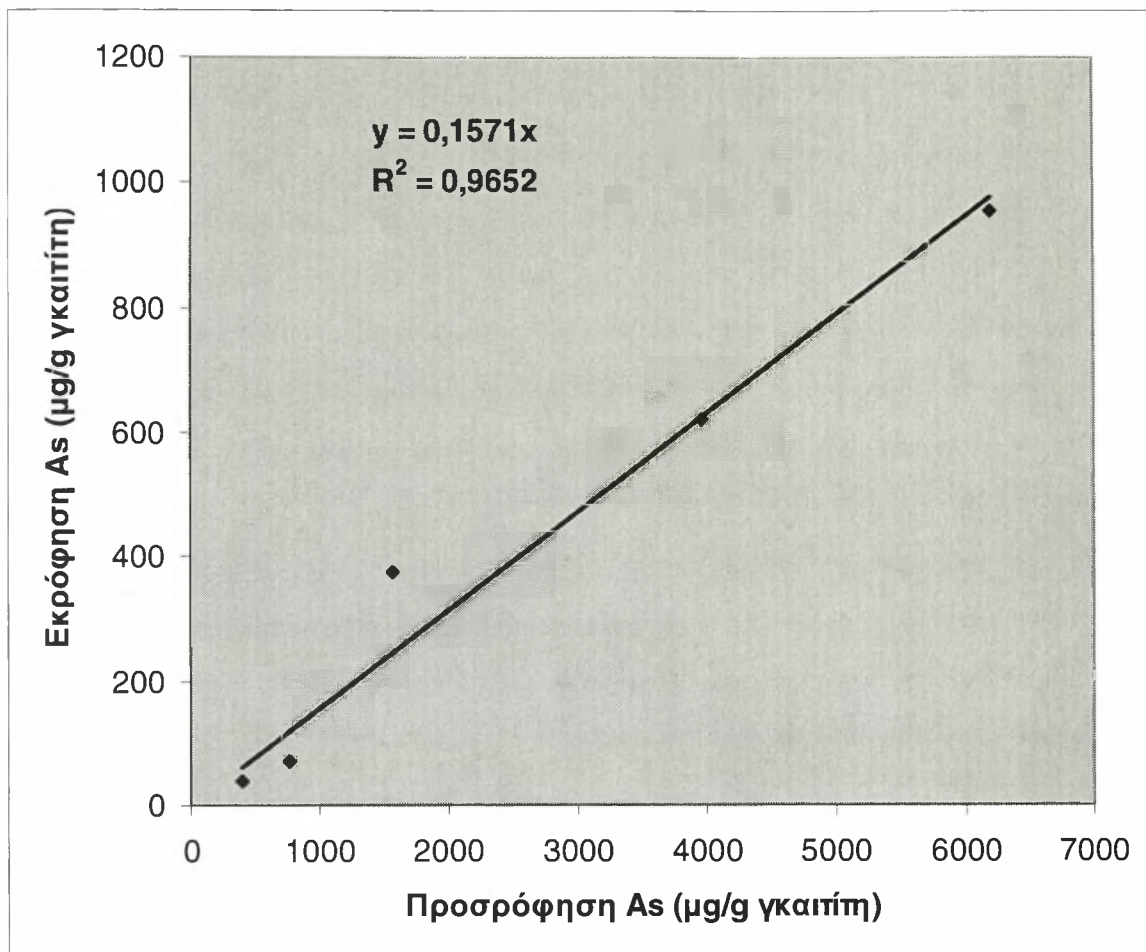
Διάγραμμα 3.1-1: Η εκρόφηση του As (μg/g γκαίτιτη) σε συνάρτηση με την προσρόφηση του As (μg/g γκαίτιτη) σε pH=4 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η σχέση που συνδέει την ποσότητα του αρσενικού που εκροφάται σε συνάρτηση με την ποσότητα του αρσενικού που προσροφάτε, σε pH=4 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N, είναι γραμμική της μορφής $y=0,2628x$. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης (0,9867) αποδεικνύει ότι η σχέση των δύο ποσοτήτων As, είναι ευθέως ανάλογη.



Διάγραμμα 3.1-2 Η εκρόφηση του As (μg/g γκαιίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφηση του As (μg/g γκαιίτη) σε pH=5 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η σχέση που συνδέει την ποσότητα του αρσενικού που εκροφάται σε συνάρτηση με την ποσότητα του αρσενικού που προσροφάτε, σε pH=5 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N, είναι γραμμική της μορφής $y=0,2023x + b$. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης (0,9866) αποδεικνύει ότι η σχέση των δύο ποσοτήτων As, είναι ευθέως ανάλογη. Παρατηρείται επίσης μείωση του ρυθμού εκρόφησης με την αύξηση του pH από 4 σε 5.

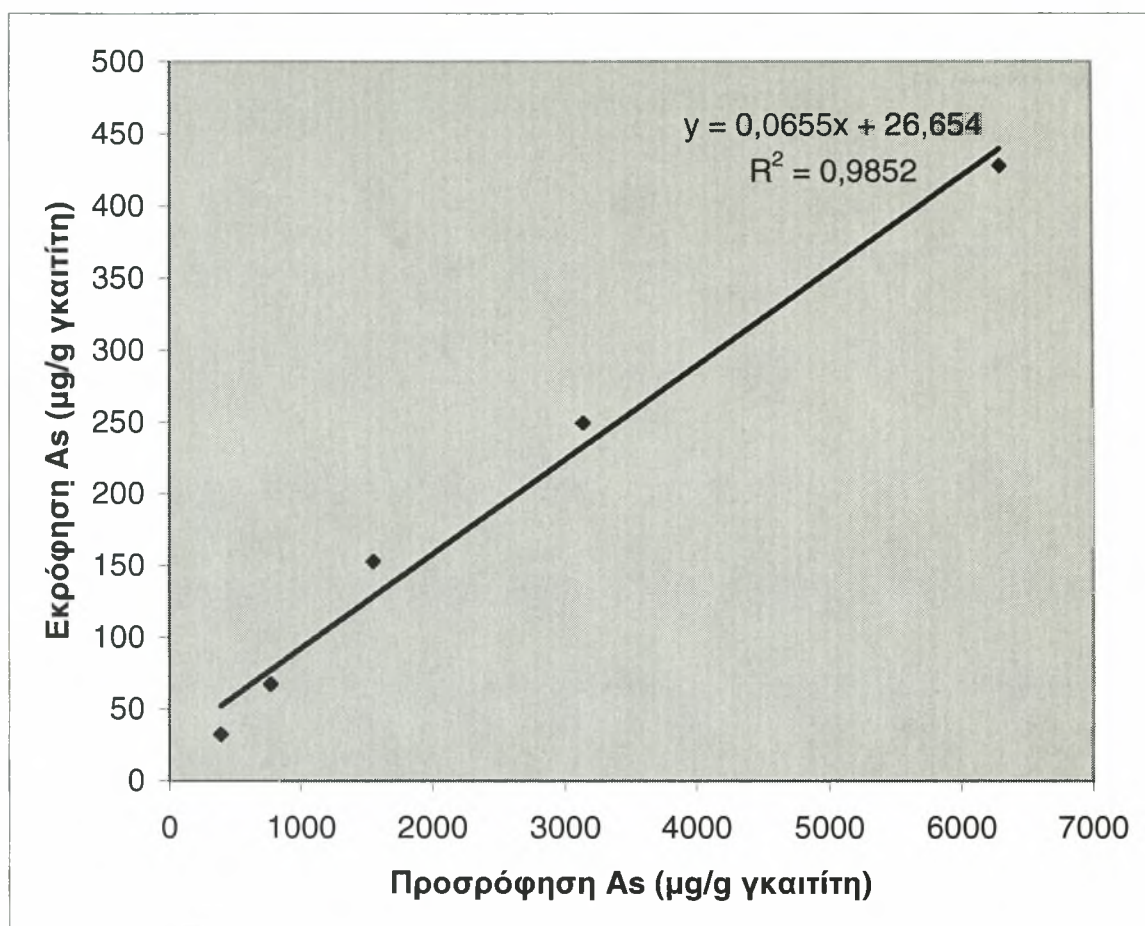


Διάγραμμα 3.1-3 Η εκρόφηση του As (μg/g γκαίτιτη) σε συνάρτηση με την προσρόφηση του As (μg/g γκαίτιτη) σε pH=5,65 ηλεκτρολύτη KCl 0,1N



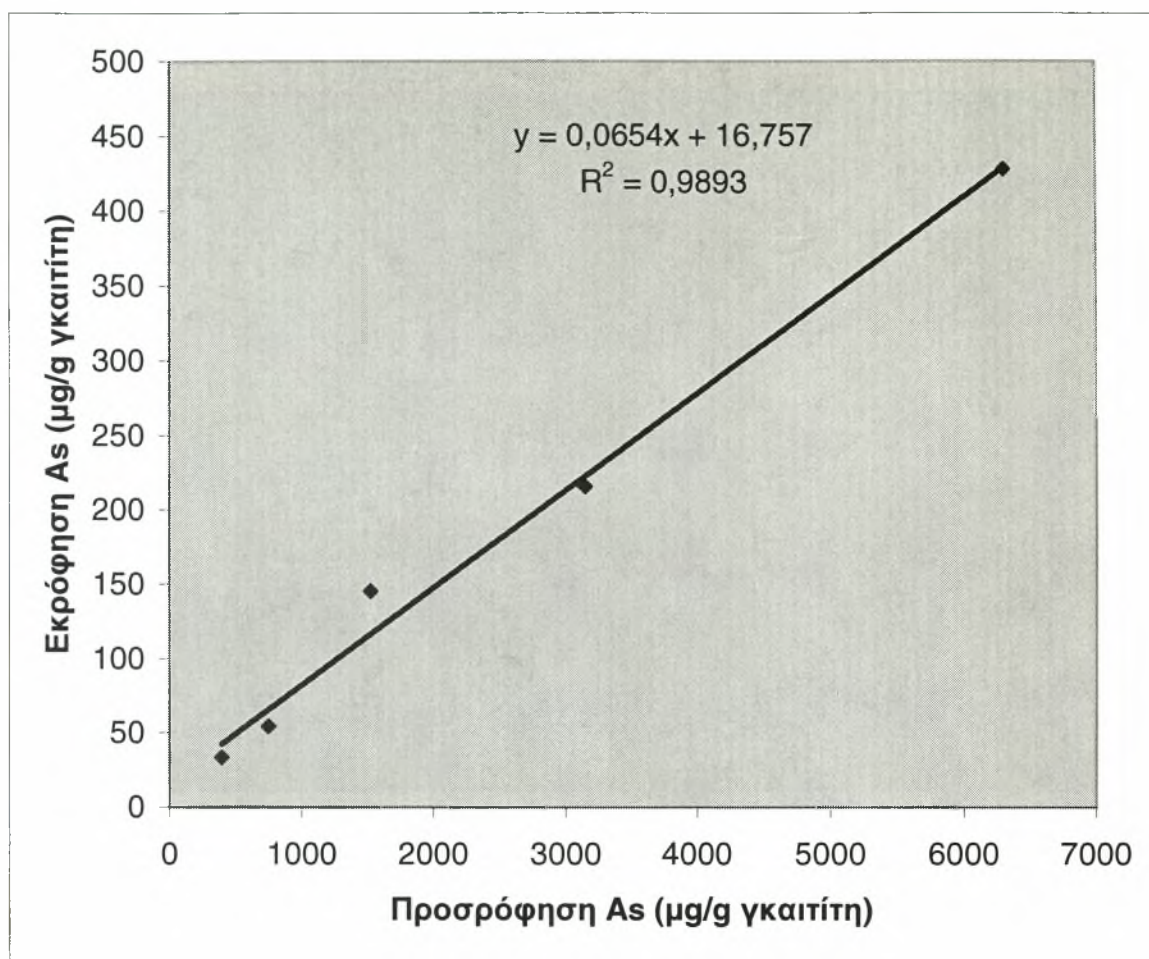
Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η σχέση που συνδέει την ποσότητα του αρσενικού που εκροφάται σε συνάρτηση με την ποσότητα του αρσενικού που προσροφάτε, σε pH=5,65 ηλεκτρολύτη KCl 0,1N, είναι γραμμική της μορφής $y=0,1571x$. Ο ^ε υψηλός συντελεστής συσχέτισης (0,9652) αποδεικνύει ότι η σχέση των δύο ποσοτήτων As, είναι ευθέως ανάλογη. Ο ρυθμός μείωσης της εκρόφησης είναι μικρότερος από αυτόν σε pH 5.

ο(υ)π(ρ)η



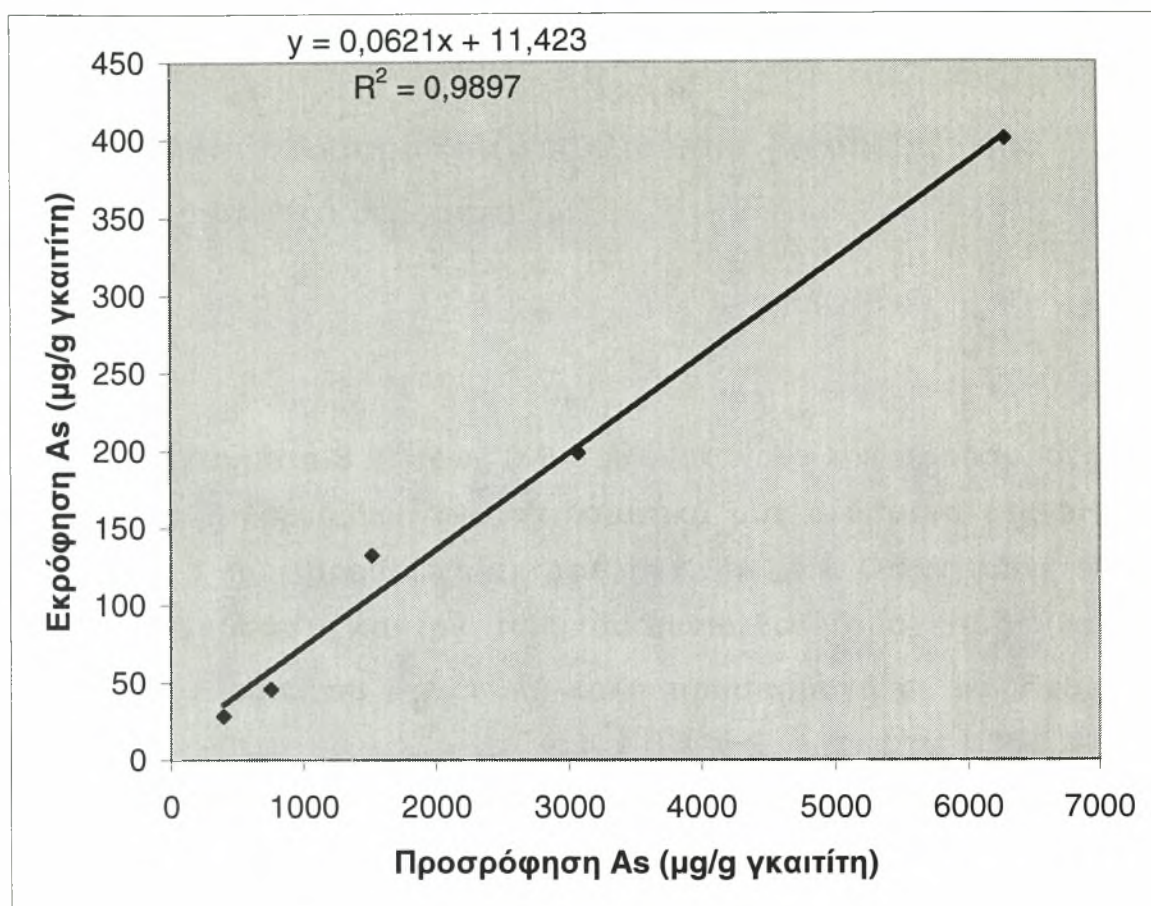
Διάγραμμα 3.1-4 Η εκρόφηση του As (μg/g γκαιτίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφηση του As (μg/g γκαιτίτη) σε pH=6 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η σχέση που συνδέει την ποσότητα του αρσενικού που εκροφάται σε συνάρτηση με την ποσότητα του αρσενικού που προσροφάτε, σε pH=6 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N, είναι γραμμική της μορφής $y=0,0655x + b$. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης (0,9852) αποδεικνύει ότι η σχέση των δύο ποσοτήτων As, είναι ευθέως ανάλογη. Επίσης παρατηρείται περίπου μείωση κατά το ήμισυ του ρυθμού εκρόφησης του As από τον γκαιτίτη σε διαφορά αύξησης του pH κατά 0,35 μονάδες.



Διάγραμμα 3.1-5H εκρόφηση του As (μg/g γκαιίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφηση του As (μg/g γκαιίτη) σε pH=6,66 ηλεκτρολύτη KCl 0,1N

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η σχέση που συνδέει την ποσότητα του αρσενικού που εκροφάται σε συνάρτηση με την ποσότητα του αρσενικού που προσροφάτε, σε pH=6,66 ηλεκτρολύτη KCl 0,1N, είναι γραμμική της μορφής $y=0,0654x + b$. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης (0,9893) αποδεικνύει ότι η σχέση των δύο ποσοτήτων As, είναι ευθέως ανάλογη. Ο δε ρυθμός μείωσης της εκρόφησης είναι ελάχιστος μεταξύ pH 6 και 6,66.

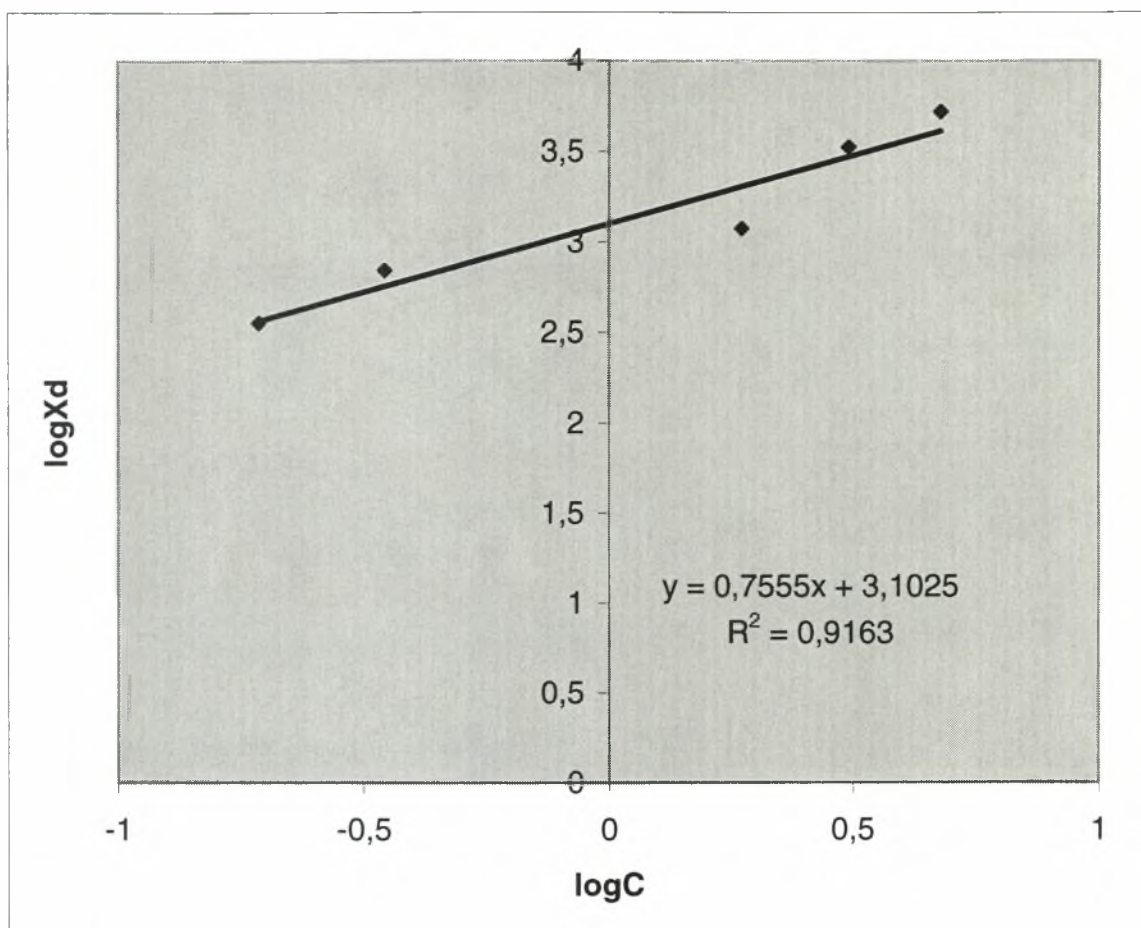


Διάγραμμα 3.1-6H εκρόφηση του As (μg/g γκαϊτίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφηση του As (μg/g γκαϊτίτη) σε pH=8 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η σχέση που συνδέει την ποσότητα του αρσενικού που εκροφάται σε συνάρτηση με την ποσότητα του αρσενικού που προσροφάτε, σε pH=4 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N, είναι γραμμική της μορφής $y=0,0621x + b$. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης (0,9897) αποδεικνύει ότι η σχέση των δύο ποσοτήτων As, είναι ευθέως ανάλογη. Διαπιστώνεται δε ότι ο ρυθμός εκρόφησης του As από τον γκαϊτίτη από pH 6.66 έως 8 είναι της τάξης του χιλιοστού ενώ από pH 4 έως 6.66 της τάξης του δέκατου.

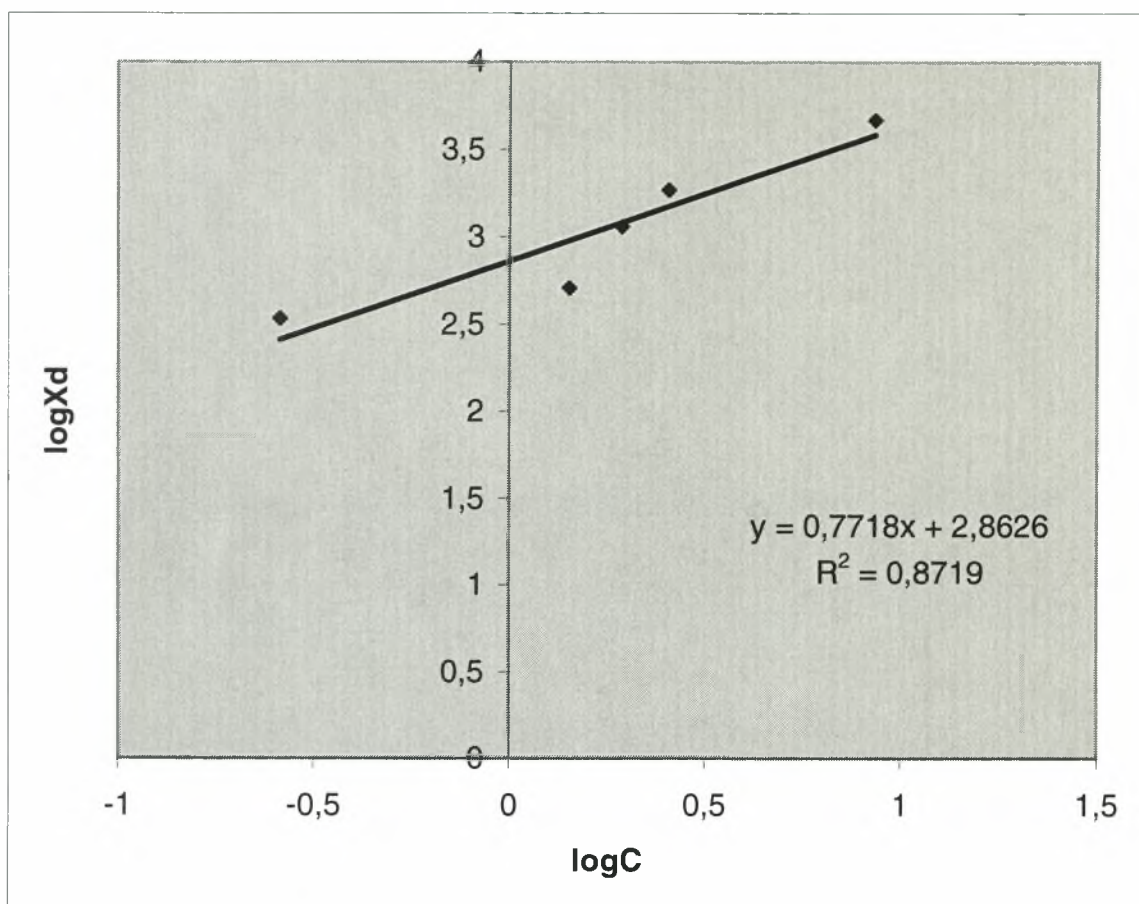
3.2 Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Freundlich στα πειραματικά δεδομένα.

Τα διαγράμματα 3.2.1 έως 3.2.6 παριστάνουν την προσαρμογή της εξίσωσης Freundlich στα πειραματικά μας δεδομένα στα pH από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα και την τιμή του συντελεστή συσχέτισης (R^2) η εξίσωση Freundlich έχει πολύ καλή προσαρμογή με καλύτερη στο pH 6.



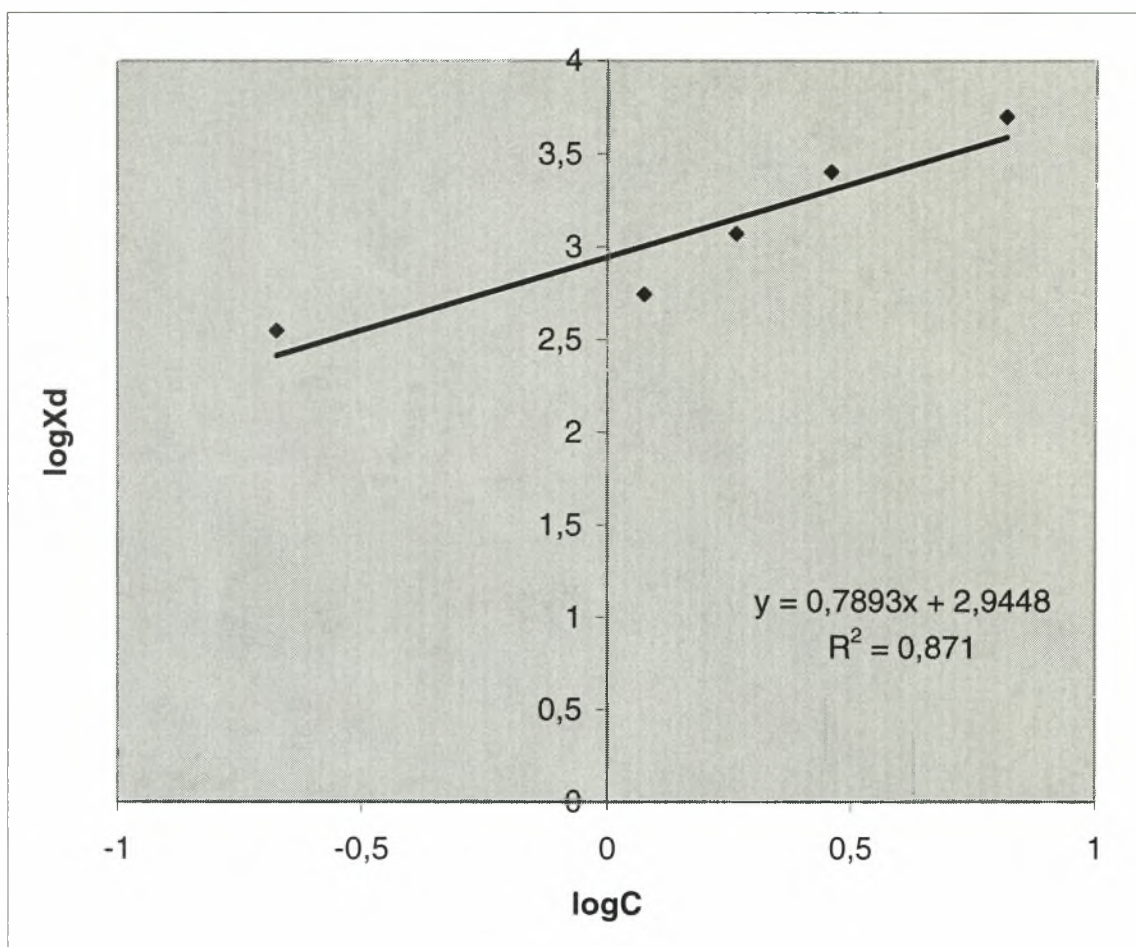
Διάγραμμα 3.2-1: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε $\text{pH}=5,65$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $\text{KCl}=0,1\text{N}$.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Freundlich σε $\text{pH}=5,65$ και παρουσία ηλεκτρολύτη ($\text{KCl}=0,1\text{N}$) είναι πολύ ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).



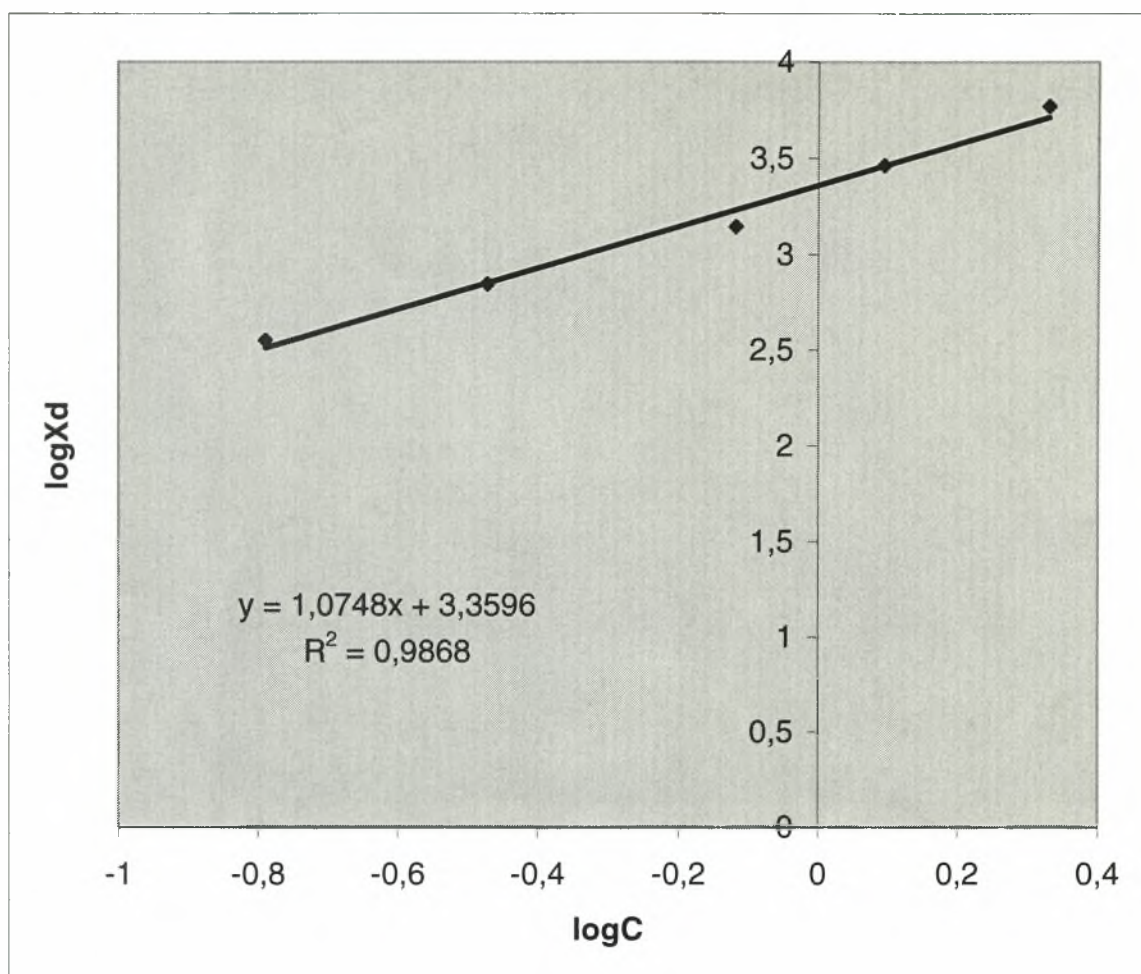
Διάγραμμα 3.2-2: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Freundlich σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) είναι αρκετά ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).



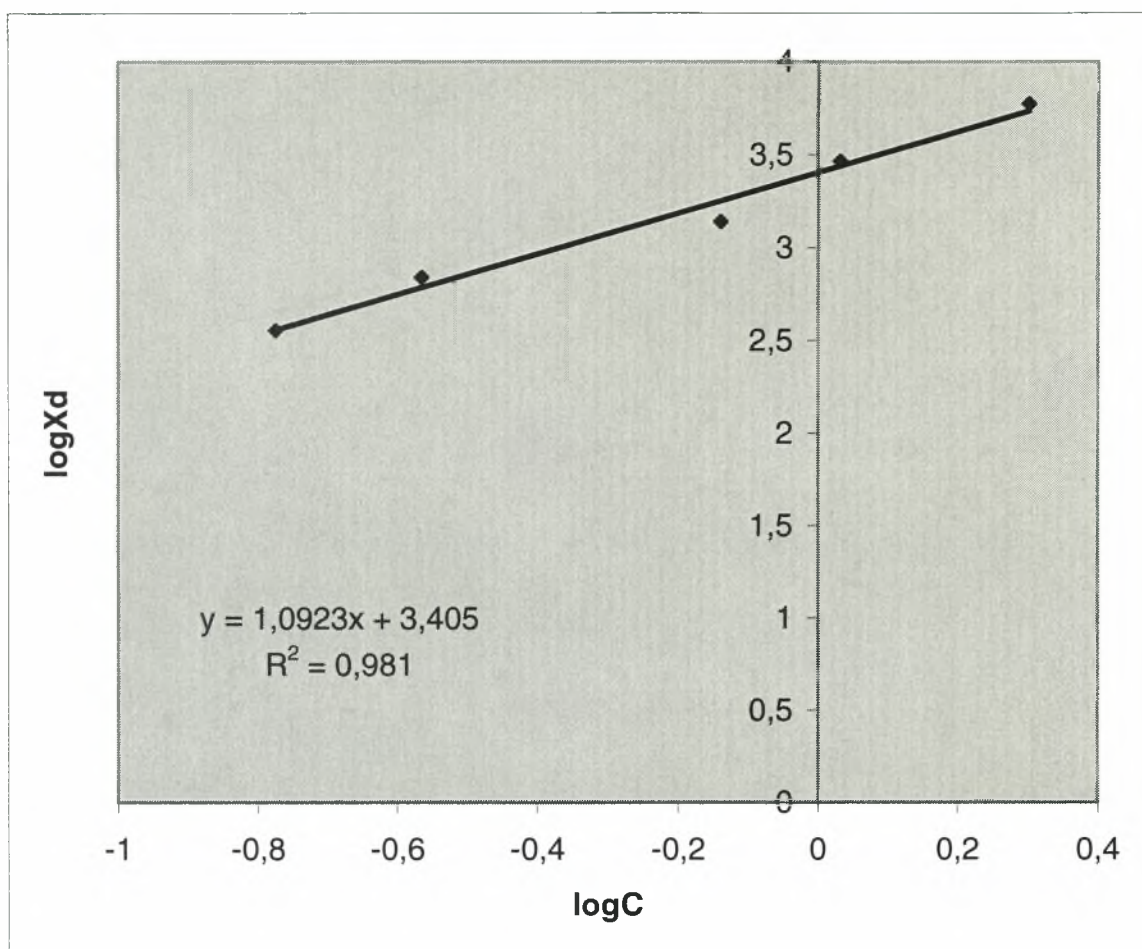
Διάγραμμα 3.2-3: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε $\text{pH}=5$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $\text{KCl}=0,1\text{N}$.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Freundlich σε $\text{pH}=5$ και παρουσία ηλεκτρολύτη ($\text{KCl}=0,1\text{N}$) είναι αρκετά ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).



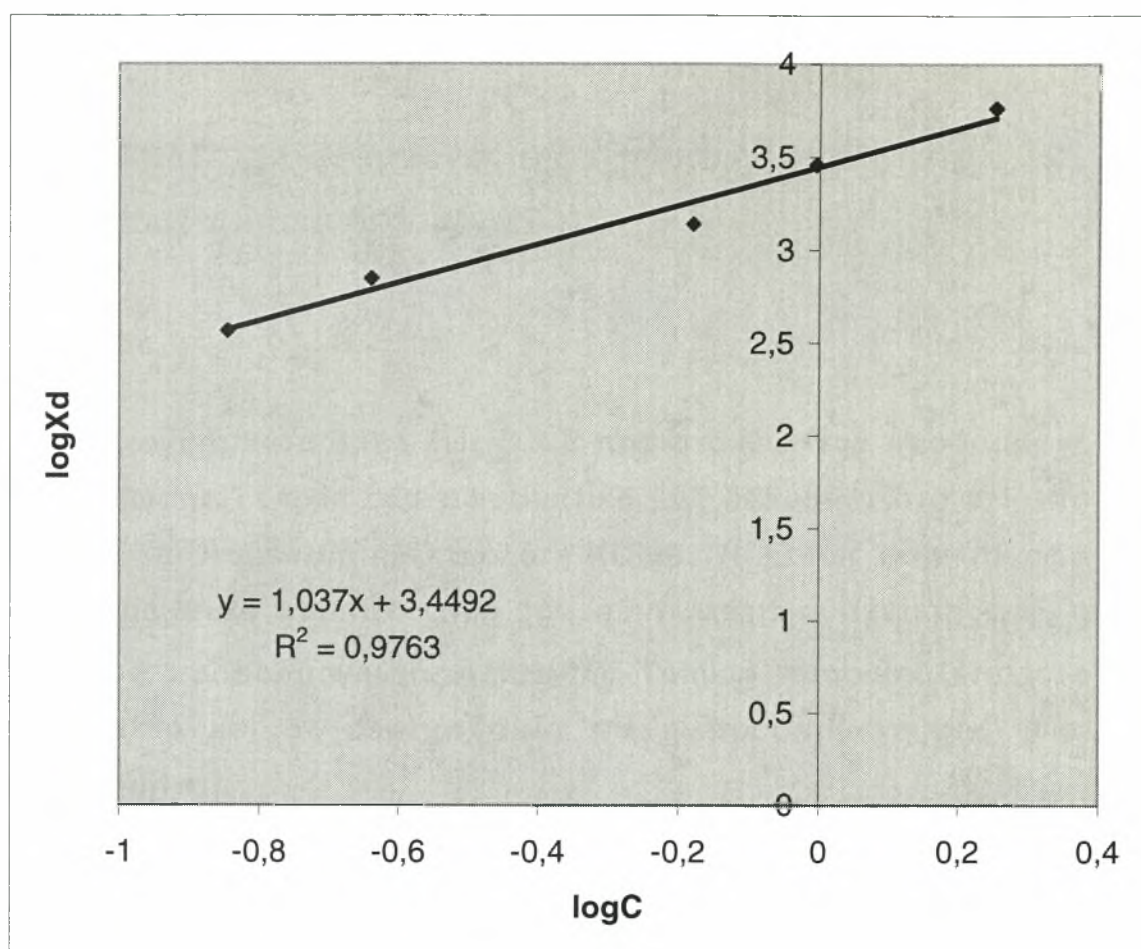
Διάγραμμα 3.2-4: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Freundlich σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) είναι πάρα πολύ ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).



Διάγραμμα 3.2-5: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=6,66 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Freundlich σε pH=6,66 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) είναι πολύ ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).

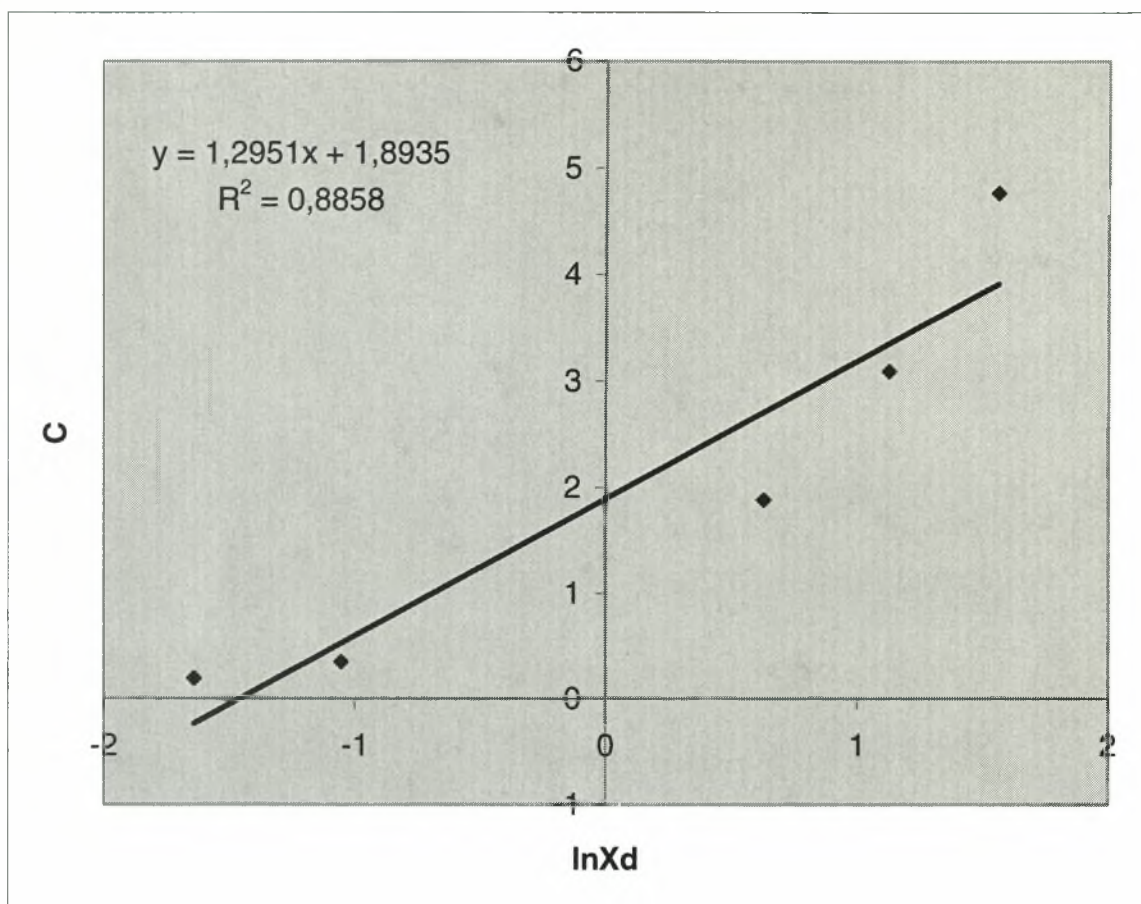


Διάγραμμα 3.2-6: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε $\text{pH}=8$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $\text{KCl}=0,1\text{N}$.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Freundlich σε $\text{pH}=8$ και παρουσία ηλεκτρολύτη ($\text{KCl}=0,1\text{N}$) είναι πολύ ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).

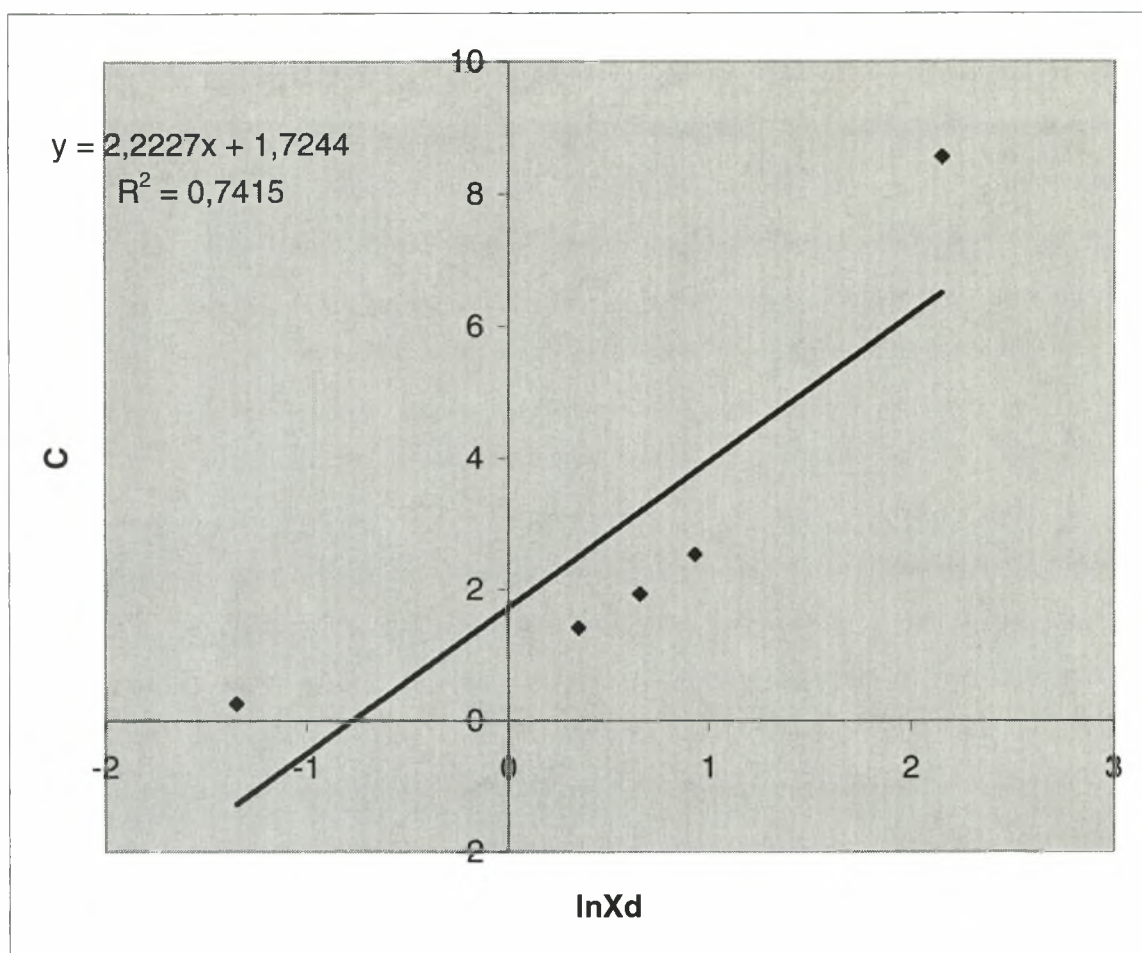
3.3 Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Temkin στα πειραματικά δεδομένα.

Τα διαγράμματα 3.3.1 έως 3.3.6 παριστάνουν την προσαρμογή της εξίσωσης Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα στα pH από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα και την τιμή του συντελεστή συσχέτισης (R^2) η καλύτερη προσαρμογή της εξίσωσης Temkin παρουσιάζεται στο pH=8 αλλά και σε όλα τα άλλα pH η προσαρμογή της είναι ικανοποιητική.



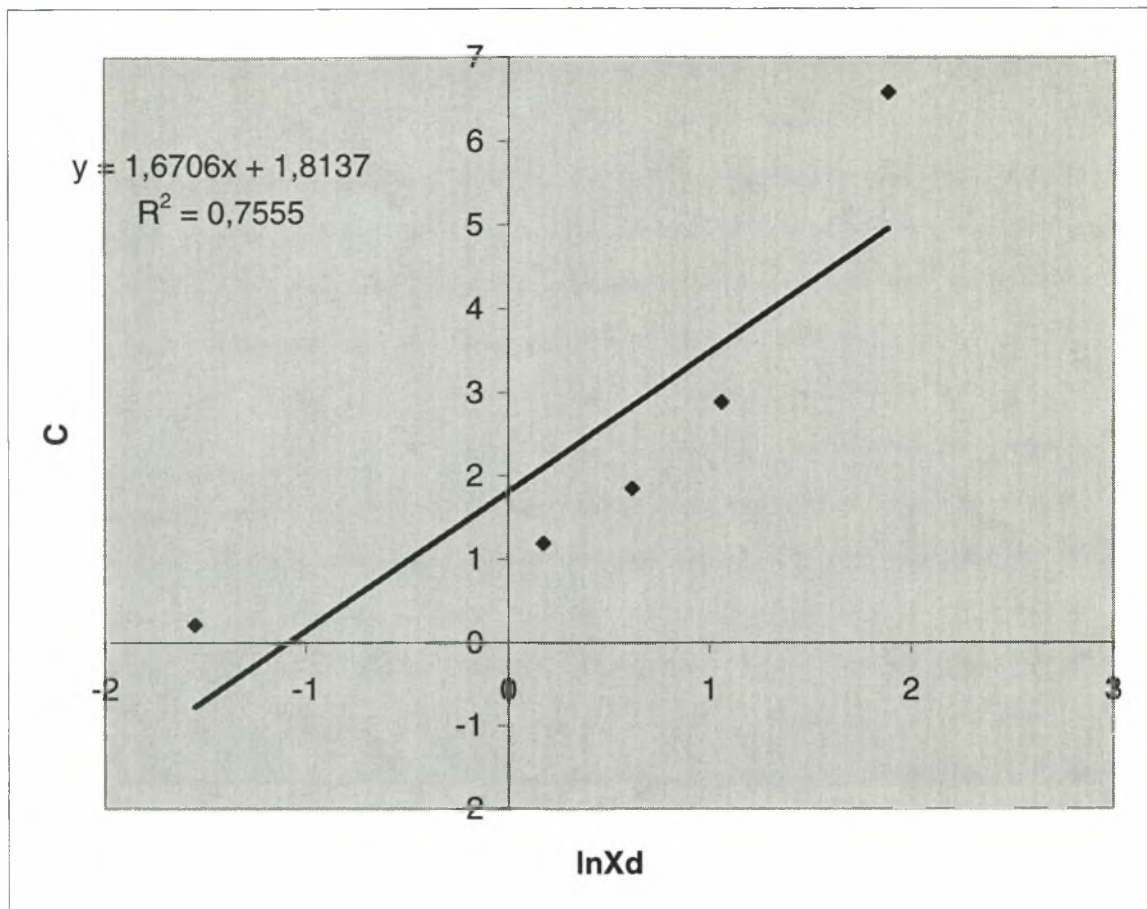
Διάγραμμα 3.3-1: Η συγκέντρωση ισορροπίας C σε συνάρτηση με την ln του ποσού που εκροφάται σε $\text{pH}=5,65$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $\text{KCl}=0,1\text{N}$.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Temkin σε $\text{pH}=5,65$ και παρουσία ηλεκτρολύτη ($\text{KCl}=0,1\text{N}$) είναι αρκετά ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).



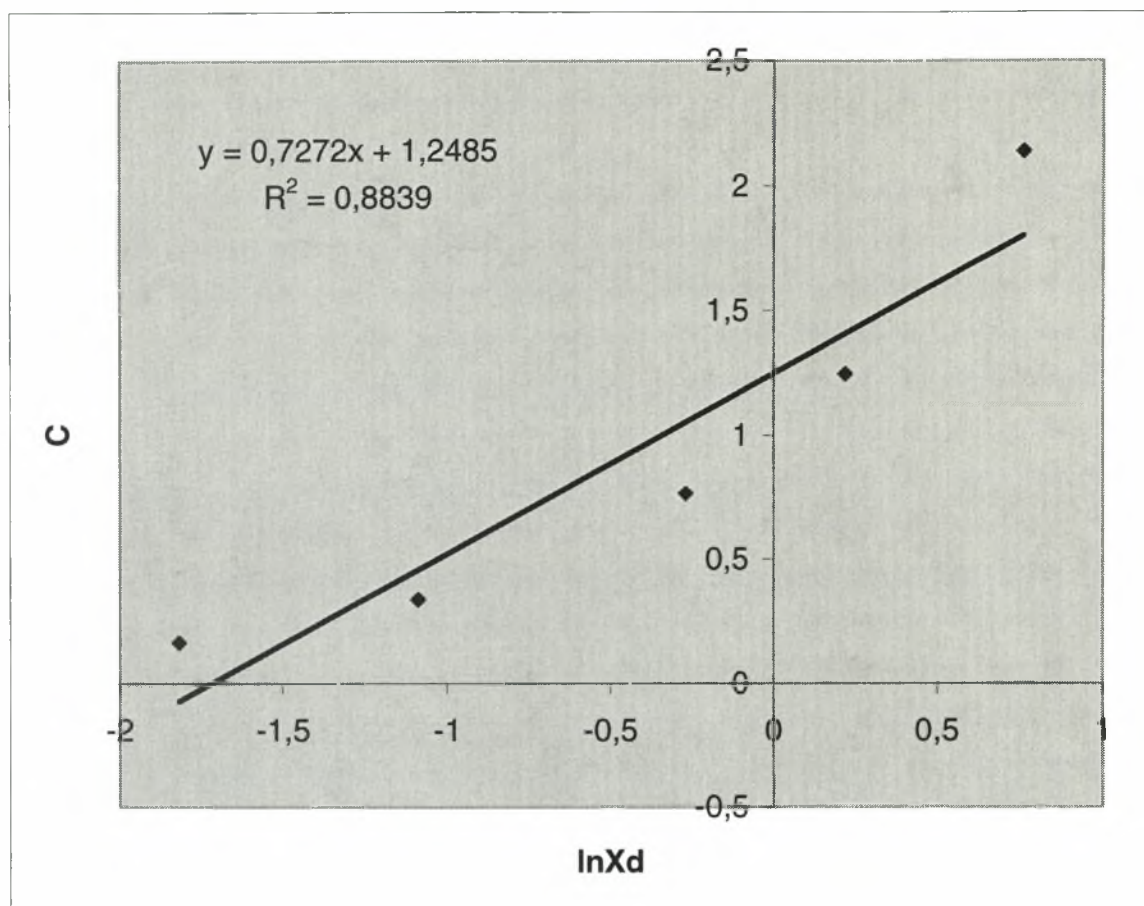
Διάγραμμα 3.3-2: Η συγκέντρωση ισορροπίας C σε συνάρτηση με την ln του ποσού που εκροφάται σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Temkin σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) είναι ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).



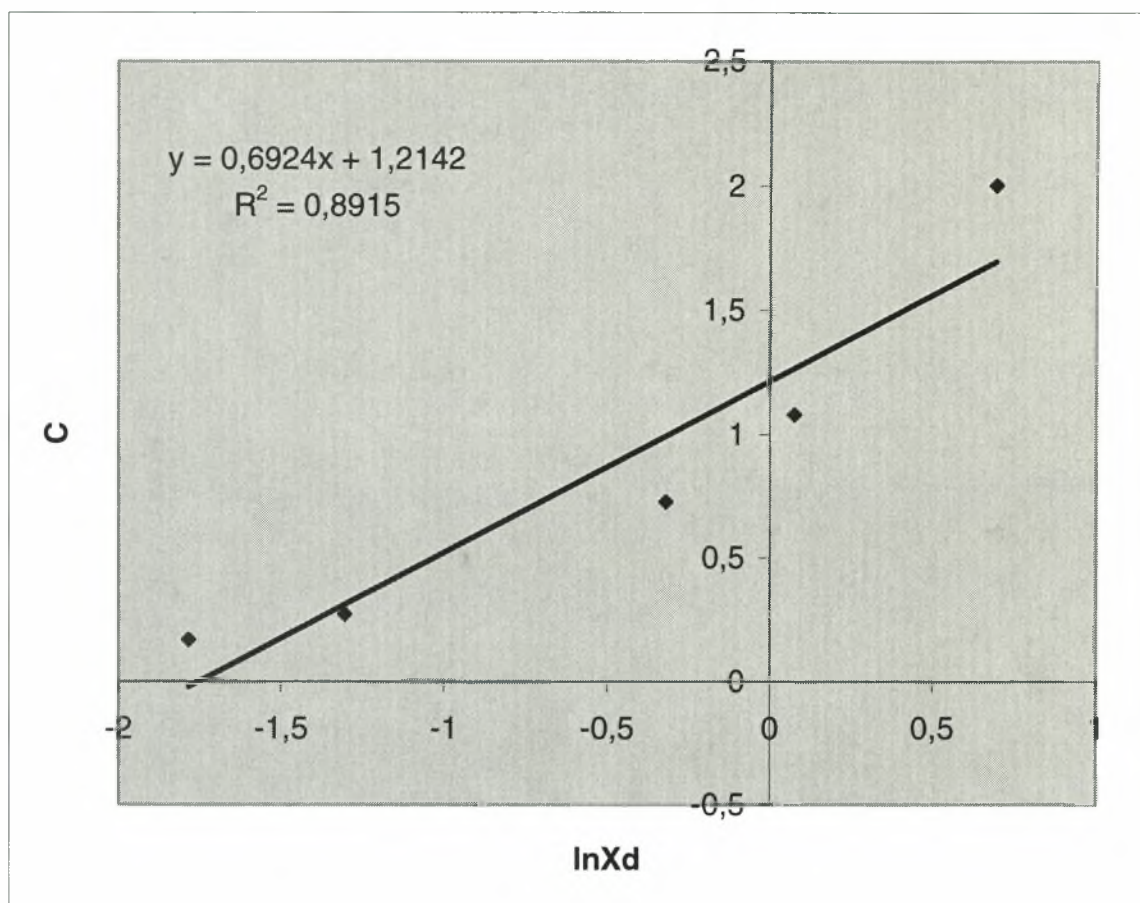
Διάγραμμα 3.3-3: Η συγκέντρωση ισορροπίας C σε συνάρτηση με την ln του ποσού που εκροφάται σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Temkin σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) είναι ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).



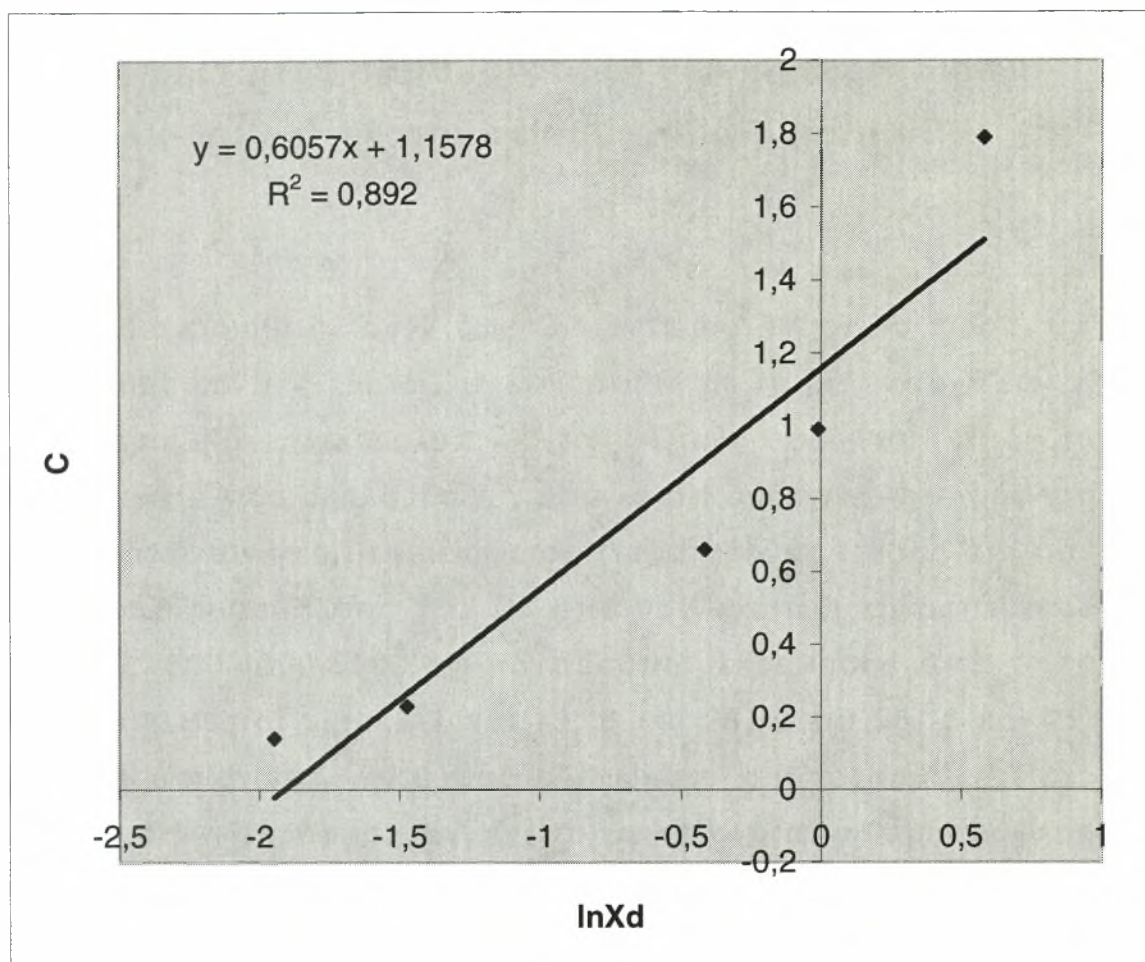
Διάγραμμα 3.3-4: Η συγκέντρωση ισορροπίας C σε συνάρτηση με την ln του ποσού που εκροφάται σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Temkin σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) είναι πολύ ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).



Διάγραμμα 3.3-5: Η συγκέντρωση ισορροπίας C σε συνάρτηση με την \ln του ποσού που εκροφάται σε $pH=6,66$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Temkin σε $pH=6,66$ και παρουσία ηλεκτρολύτη ($KCl=0,1N$) είναι πολύ ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).

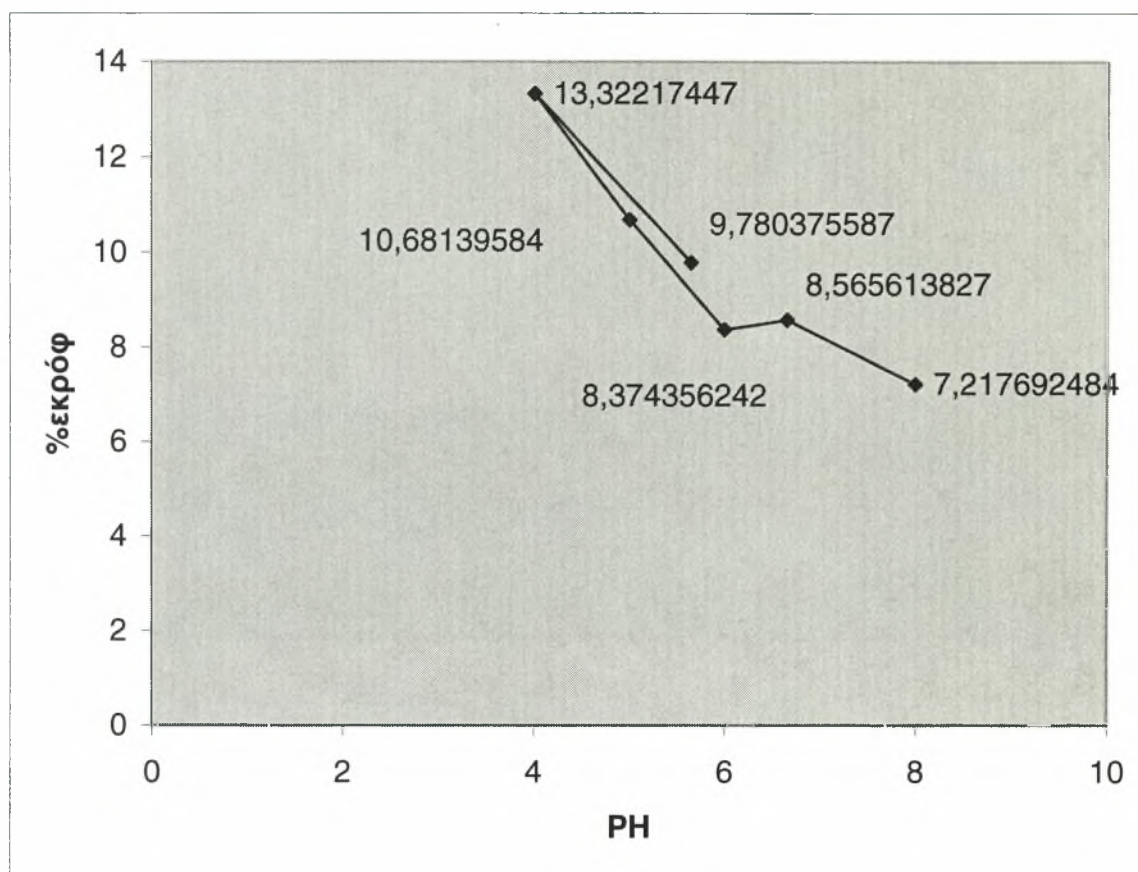


Διάγραμμα 3.3-6: Η συγκέντρωση ισορροπίας C σε συνάρτηση με την \ln του ποσού που εκροφάται σε $pH=8$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Temkin σε $pH=8$ και παρουσία ηλεκτρολύτη ($KCl=0,1N$) είναι πολύ ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).

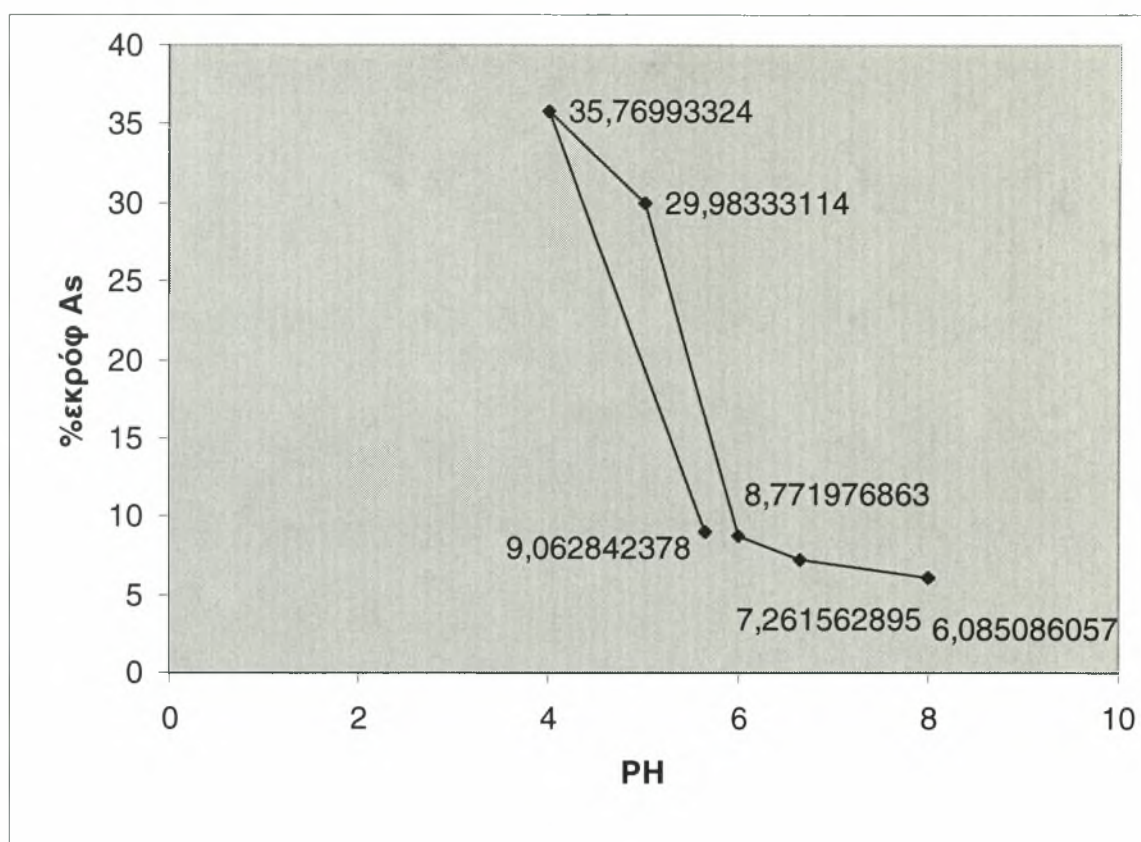
3.4 Μελέτη της συμπεριφοράς του εκρόφουμένου As επί της εκατό σε συνάρτηση με το pH

Τα διαγράμματα 3.4.1 έως 3.4.5 παριστάνουν το πόσο της εκρόφησης επί της εκατό σε συνάρτηση με το pH από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα που ακολουθούν, όσο το pH αυξάνεται η εκρόφηση του As από τον γκαιίτη μειώνεται. Παρατηρούμε επίσης ότι όταν το πόσο προσρόφησης του As από τον γκαιίτη είναι περίπου 400, 800, 1600, 4000, 6000 μg το ποσοστό εκρόφησης από pH 4 έως 8 κυμαίνεται μεταξύ 7 και 13, 6 και 35, 8 και 25, 6 και 22, 5 και 26 αντίστοιχα. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στο χαμηλό pH η εκρόφηση αγγίζει το μέγιστο όταν η προσρόφηση κυμαίνεται περίπου στο 1600 $\mu\text{g As/gr}$ γκαιίτη ενώ για υψηλό pH το ποσοστό της εκρόφησης αγγίζει το μέγιστο όταν η προσρόφηση κυμαίνεται στο 800 $\mu\text{g As/gr}$ γκαιίτη.



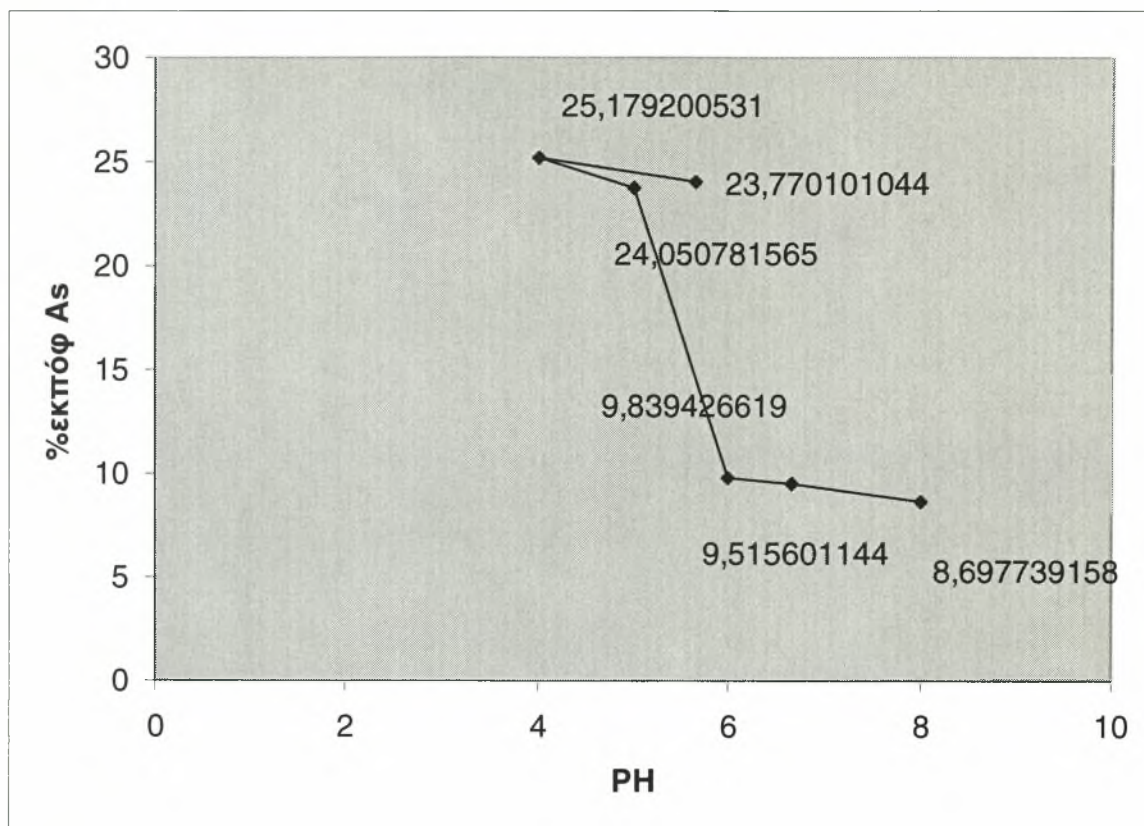
Διάγραμμα 3.4.1 το πόσο της εκρόφησης επί της εκατό σε συνάρτηση με το pH των τιμών αντίστοιχα από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N. Όταν η προσροφούμενη ποσότητα As κυμαίνεται μεταξύ 387 και 396 $\mu\text{g As/gr}$ γκαιτίτη.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.4.1 το ποσοστό εκρόφησης As αυξάνεται από το 7,2 έως 13,3 καθώς το pH μειώνεται από το 8 στο 4, και η ποσότητα του As σε μg που είχε προσροφήξει ανά γραμμάριο γκαιτίτη κυμαίνεται από 387 έως 396 $\mu\text{g/g}$.



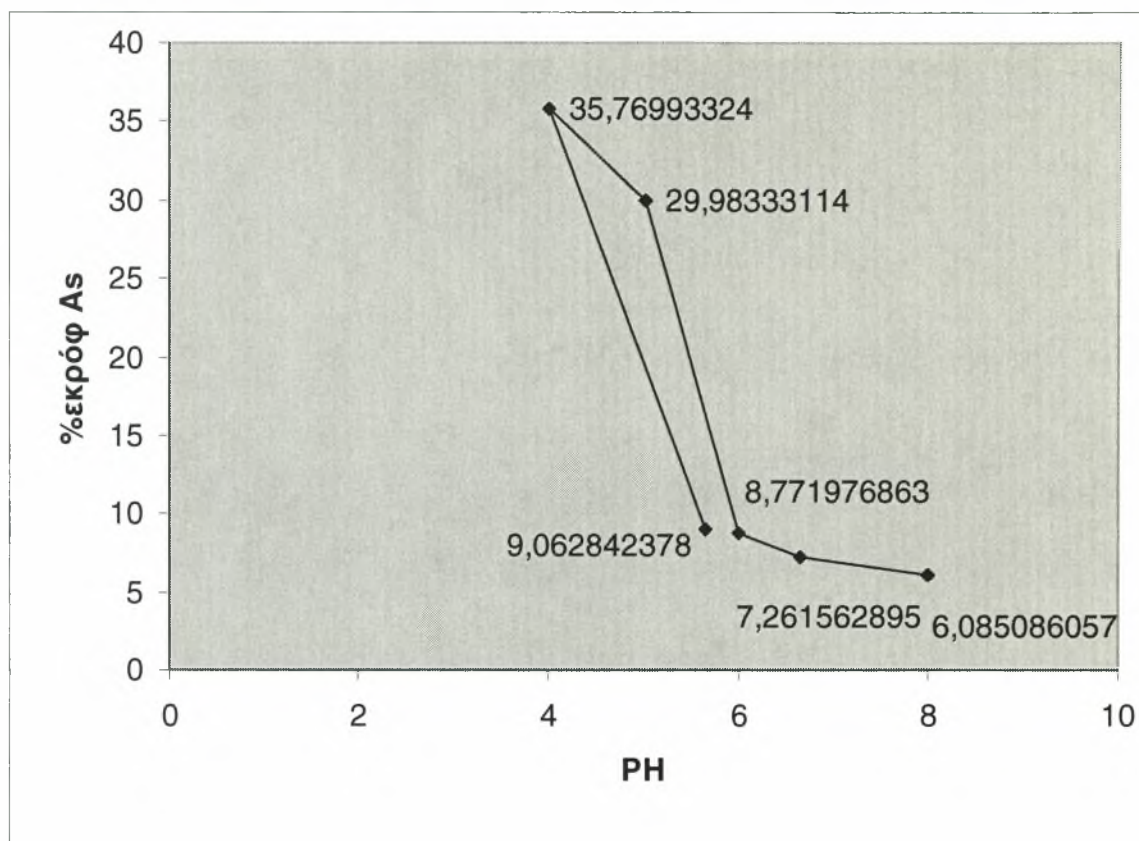
Διάγραμμα 3.4.2 το πόσο της εκρόφησης επί της εκατό σε συνάρτηση με το pH των τιμών αντίστοιχα από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N. Όταν η προσροφούμενη ποσότητα As κυμαίνεται μεταξύ 750 και 794 $\mu\text{g As/gr}$ γκαιίτη.

Καθώς το προσροφούμενο πόσο του As από τον γκαιίτη αυξάνεται από 750-794 το ποσοστό εκρόφησης στο 4 και 5 pH είναι σχεδόν πενταπλάσιο από ότι στα pH 6 και 8. Επίσης στα PH 4 και 5 το ποσοστό εκρόφησης του αρσενικού είναι τρεις φορές μεγαλύτερο , ενώ στα pH 6 και 8 είναι χαμηλότερο από ότι όταν το προσροφούμενο στον γκαιίτη αρσενικό κυμαινόταν από 387 έως 396 $\mu\text{g/gr}$ γκαιίτη.



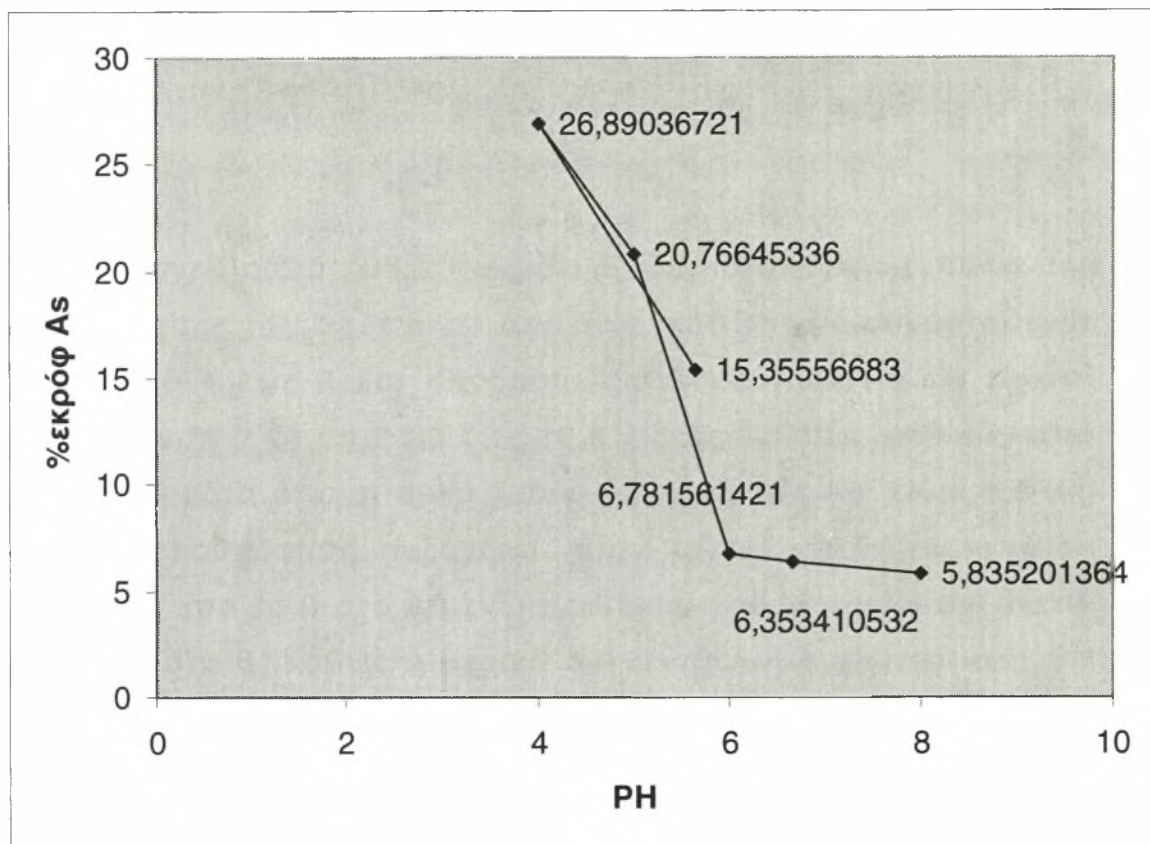
Διάγραμμα 3.4.3 το πόσο της εκρόφησης επί της εκατό σε συνάρτηση με το pH των τιμών αντίστοιχα από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N. Όταν η προσροφούμενη ποσότητα As κυμαίνεται μεταξύ 1521 και 1554 $\mu\text{g As/gr}$ γκαιίτη.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα σε χαμηλά Ph έχουμε υψηλή εκρόφηση και σε υψηλά , χαμηλή εκρόφηση αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη εκρόφηση παρατηρήθηκε στα $\text{pH}=4$ και η μικρότερη στο $\text{pH}=8$.



Διάγραμμα 3.4.4 το πόσο της εκρόφησης επί της εκατό σε συνάρτηση με το pH των τιμών αντίστοιχα από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N. Όταν η προσροφούμενη ποσότητα As κυμαίνεται μεταξύ 3076 και 3969 $\mu\text{g As/gr}$ γκαιίτη.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα σε χαμηλά pH έχουμε υψηλή εκρόφηση και σε υψηλά , χαμηλή εκρόφηση αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη εκρόφηση παρατηρήθηκε στα $\text{pH}=4$ και η μικρότερη στο $\text{pH}=8$.

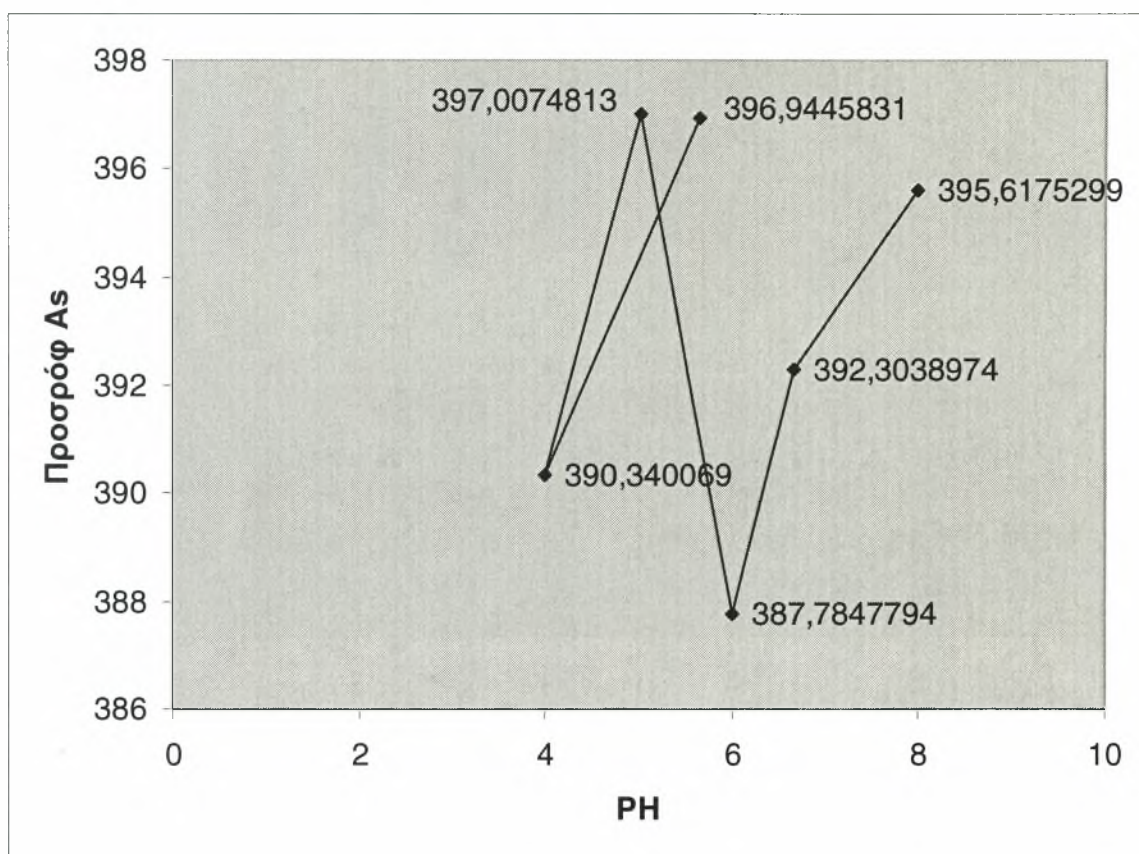


Διάγραμμα 3.4.5 το πόσο της εκρόφησης επί της εκατό σε συνάρτηση με το pH των τιμών αντίστοιχα από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N. Όταν η προσροφούμενη ποσότητα As κυμαίνεται μεταξύ 6135 και 6333 $\mu\text{g As/gr}$ γκαιίτη.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα σε χαμηλά pH έχουμε υψηλή εκρόφηση και σε υψηλά , χαμηλή εκρόφηση αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη εκρόφηση παρατηρήθηκε στα pH=4 και η μικρότερη στο pH=8.

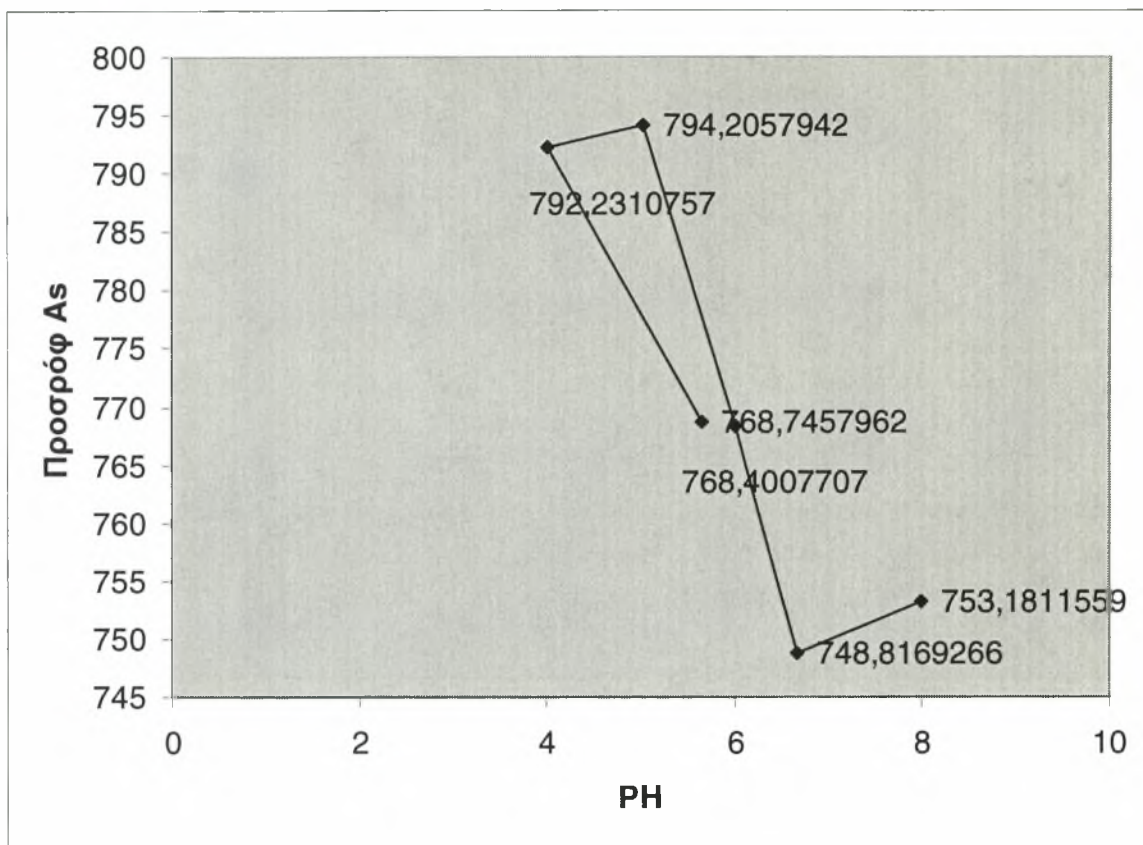
3.5 Μελέτη της συμπεριφοράς του προσρόφουμένου As σε συνάρτηση με το pH

Τα διαγράμματα 3.5.1 έως 3.5.5 παριστάνουν το πόσο της προσρόφησης του αρσενικού από τον γκαιίτη σε συνάρτηση με το pH από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N και αρχική συγκέντρωση (Co) από 0,8 έως 12,8 mg As/l. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα όταν η αρχική συγκέντρωση του As είναι 0,8 mg As/l η προσρόφηση αυξάνεται ,όταν το pH αυξάνεται από το 4 στο 5 και από το 6 στο 8 , ενώ μειώνεται καθώς το pH αυξάνεται από το 5 στο 6. Καθώς η αρχική συγκέντρωση αυξάνεται στο 1,6 mg As/l η προσρόφηση του As αυξάνεται καθώς το pH αυξάνεται από το 4 στο 5 και από το 6,66 στο 8 ,ενώ μειώνεται η προσρόφηση μεταξύ pH 5 και 6,66. Καθώς η αρχική συγκέντρωση αυξάνεται στο 3,2 mg As/l η προσρόφηση του As από τον γκαιίτη αυξάνεται καθώς το pH αυξάνεται από το 4 στο 5 ενώ μειώνεται η προσρόφηση καθώς το pH αυξάνεται από το 5 έως 8. Όταν η αρχική συγκέντρωση αυξηθεί στο 6,4 η προσρόφηση του As από τον γκαιίτη αυξάνεται καθώς το pH αυξάνεται από το 4 στο 6,6 ενώ μειώνεται όταν το pH αυξάνεται από 6,6 σε 8. Τέλος όταν η αρχική συγκέντρωση αυξηθεί στο 12,8 mg As/l τότε η προσρόφηση του As από τον γκαιίτη μειώνεται καθώς το pH αυξάνεται από 4 σε 8.



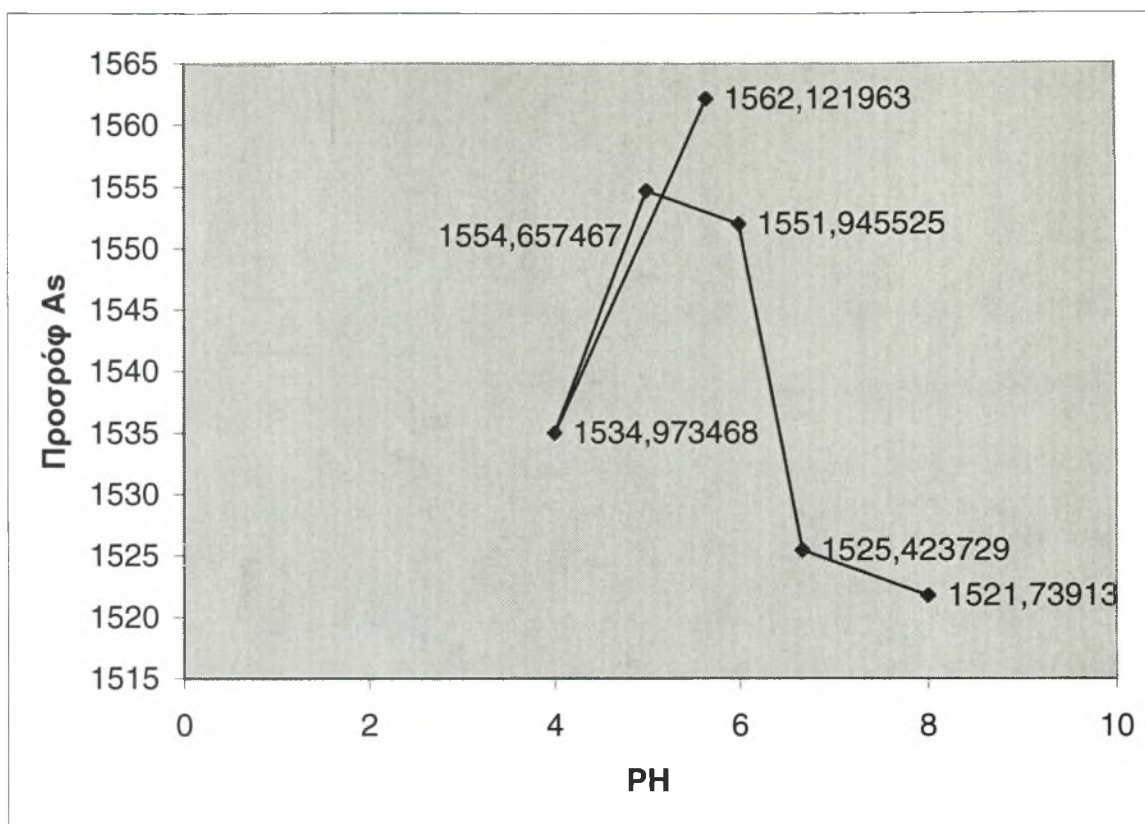
Διάγραμμα 3.5.1 το πόσο της προσρόφησης σε συνάρτηση με το pH από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N. Και αρχική συγκέντρωση As στο διάλυμα 0,8 mg/l.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα η προσρόφηση του As από τον γκαιίτη αυξάνεται σημαντικότερα καθώς το pH αυξάνεται από το 4 στο 5 και από το 6,66 στο 8 ενώ μειώνεται η προσρόφηση καθώς το pH αυξάνεται από το 6 έως το 8.



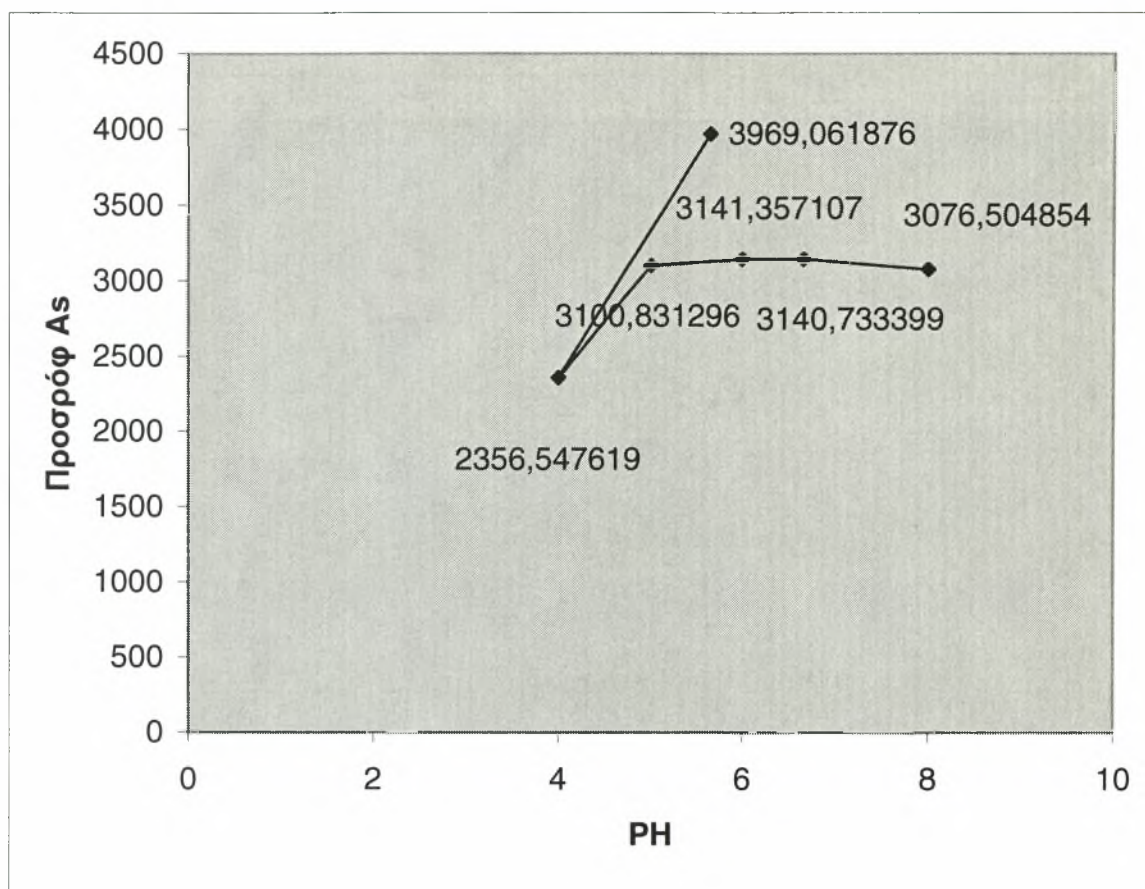
Διάγραμμα 3.5.2 το πόσο της προσρόφησης σε συνάρτηση με το pH από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N. Και αρχική συγκέντρωση As στο διάλυμα 1.6 mg/l.

Όπως φαίνεται από το διαγραμμα 3.5.2 η προσρόφηση του As από τον γκαιίτη μειώνεται σημαντικά καθώς το pH αυξάνεται από το 5 έως το 6.66 ενώ η προσρόφηση του As από τον γκαιίτη αυξάνεται ελάχιστα καθώς το pH αυξάνεται από το 4 στο 5 και από το 6.6 στο 8.



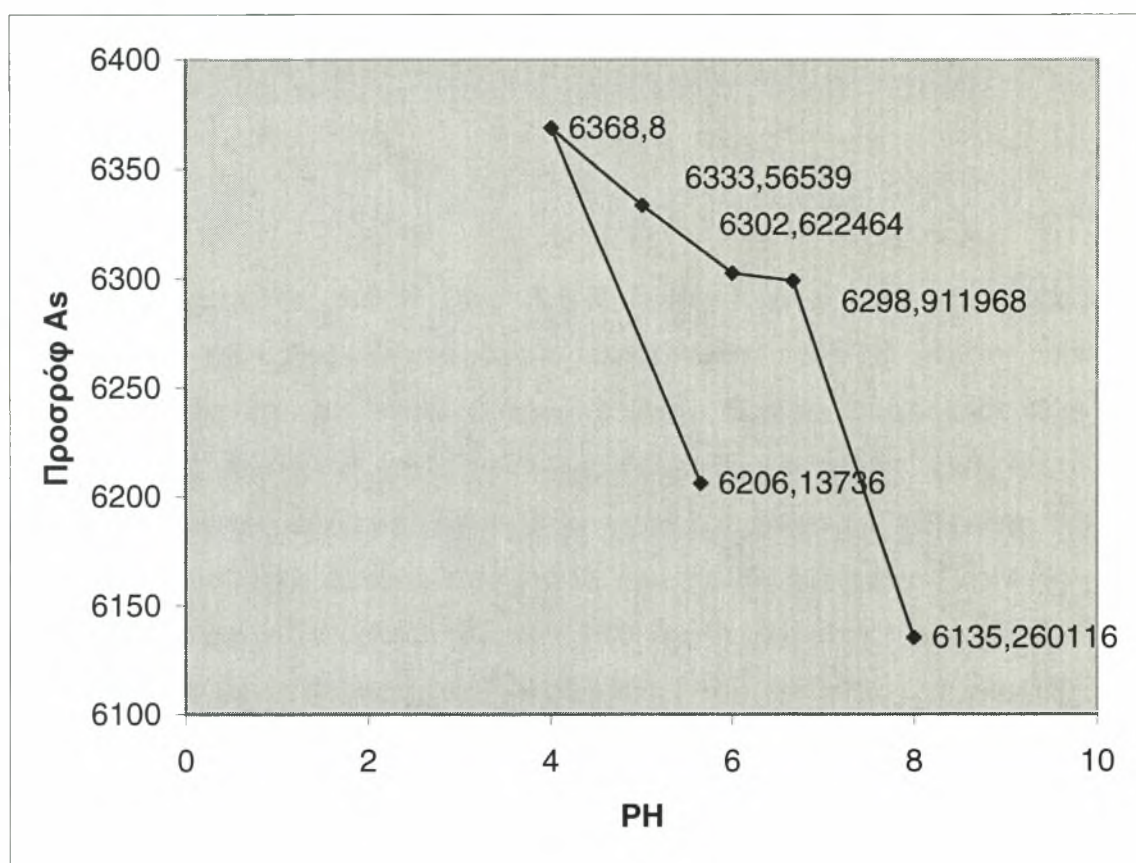
Διάγραμμα 3.5.3 το πόσο της προσρόφησης σε συνάρτηση με το pH από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N. Και αρχική συγκέντρωση As στο διάλυμα 3.2 mg/l.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.5.3 καθώς η τιμή του pH αυξάνεται από το 5 έως το 8 η προσρόφηση του As από τον γκαιίτη μειώνεται . Η μείωση της προσρόφησης είναι μεγάλη μεταξύ του pH 6 και 6.66.



Διάγραμμα 3.5.4 το πόσο της προσρόφησης σε συνάρτηση με το pH από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N. Και αρχική συγκέντρωση As στο διάλυμα 6.4 mg/l.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.5.4 η προσρόφηση του As από τον γκαιίτη αυξάνεται καθώς το pH αυξάνεται από 4 έως 6.66 ενώ η προσρόφηση μειώνεται όταν το pH αυξάνεται πάνω από 6.66.

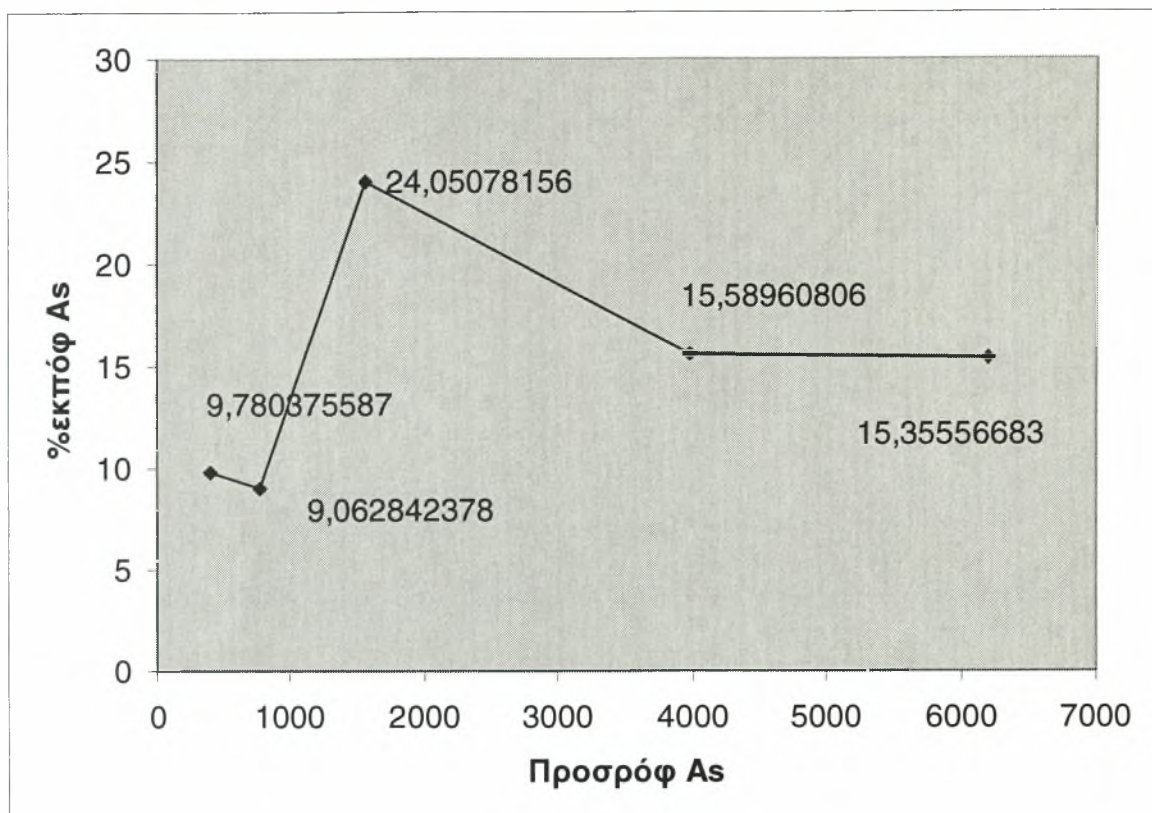


Διάγραμμα 3.5.5 το πόσο της προσρόφησης σε συνάρτηση με το pH από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N. Και αρχική συγκέντρωση As στο διάλυμα 12.8 mg/l.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.5.5 η προσρόφηση του As από τον γκαιτίτη μειώνεται καθώς το pH αυξάνεται από το 4 στο 8. Αυτό μας επιβεβαιώνει ότι το ισοηλεκτρικό σημείο του γκαιτίτη είναι πάνω από το pH 8.

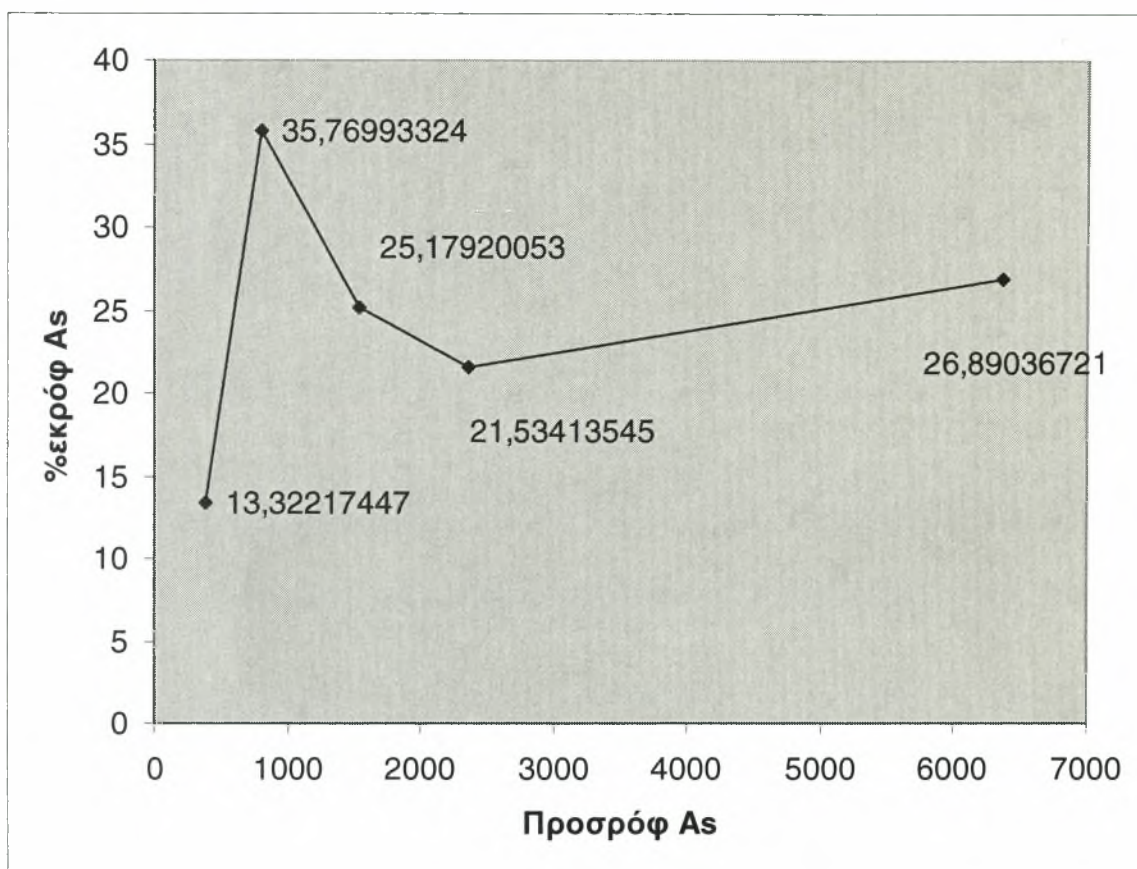
3.6 Μελέτη της συμπεριφοράς του εκρόφουμένου As επί της εκατό σε συνάρτηση με το προσρόφομενο

Τα διαγράμματα 3.6.1 έως 3.6.5 παριστάνουν το πόσο της εκρόφησης επί της εκατό σε συνάρτηση με το ποσό της προσρόφησης σε pH από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα για pH 4 έως 5 το μέγιστο ποσοστό εκρόφησης του As από τον γκαιίτη φθίνει το 36 και 30% αντίστοιχα όταν η ποσότητα του προσροφημένου από τον γκαιίτη αρσενικού κυμαίνεται στα 792 mg/g γκαιίτη. Ενώ για pH 5.6 έως 8 το μέγιστο ποσοστό εκρόφησης του As από τον γκαιίτη μειώνεται από 24 στο 8 τοις εκατό και το μέγιστο ποσοστό παρατηρείται όταν η ποσότητα As που έχει προσροφήξει από τον γκαιίτη είναι περίπου 1500 mg/g γκαιίτη. Σε όλα τα pH μετά την τιμή προσρόφησης του As 792(pH 4 κ 5) και 1500(pH 5.6 κ 8) αυξανόμενη της προσρόφησης η εκρόφηση μειώνεται. Επίσης αυξανόμενου του pH από 4 σε 8 η εκρόφηση του As από τον γκαιίτη μειώνεται.



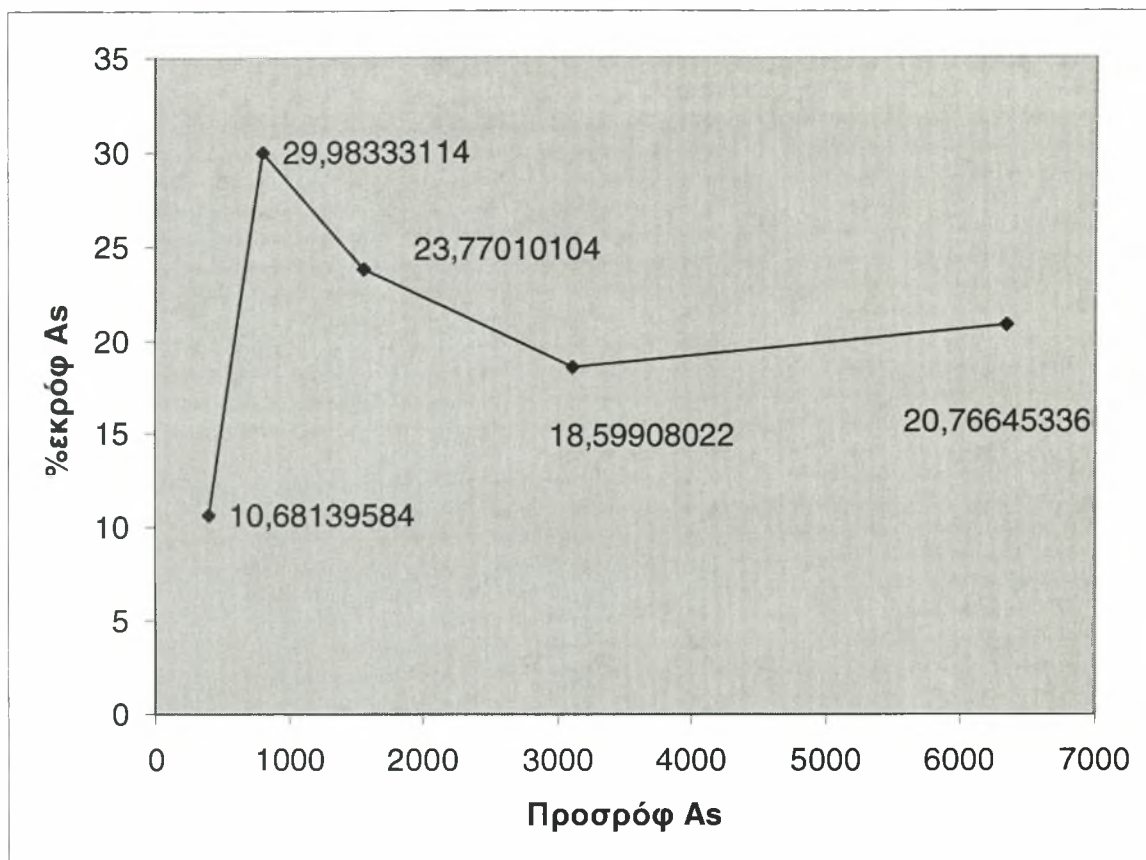
Διάγραμμα 3.6.1 το πόσο της εκρόφησης επί της εκατό σε συνάρτηση με το ποσό της προσρόφησης και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N, και pH 5.65.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.6.1 παρατηρούμε ότι το ποσοστό της εκρόφησης μειώνεται καθώς αυξάνεται η προσρόφηση από τα 397 mg As σε 769 mg του γκαϊτίτη στην συνεχής αυξανόμενη τιμή ως τα 1562 mg As προσρόφησης και αυξάνεται και το ποσοστό εκρόφησης στην τιμή αυτή της προσρόφησης παρατηρείται και το μεγαλύτερο ποσοστό % εκρόφησης (24%) κατόπιν με την αύξηση της προσρόφησης παρατηρείται μείωση του ποσοστού της εκρόφησης.



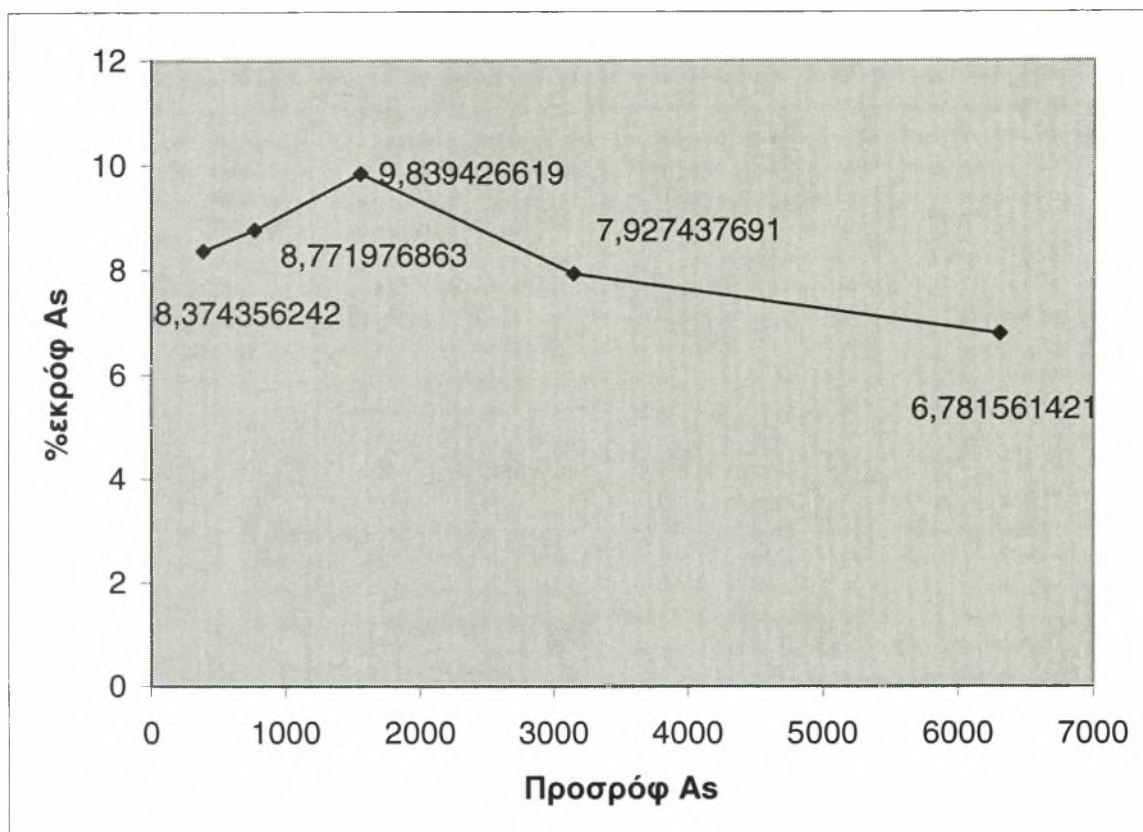
Διάγραμμα 3.6.2 το πόσο της εκρόφησης επί της εκατό σε συνάρτηση με το ποσό της προσρόφησης και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N και pH 4.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.6.2 στο pH 4 παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό εκρόφησης από όλα τα pH που μελετήσαμε και κυμαίνεται από 13 έως 36%. Το μέγιστο ποσοστό εκρόφηση παρατηρείται όταν το ποσοστό προσρόφησης του As από τον γκαιίτη 790 mg.



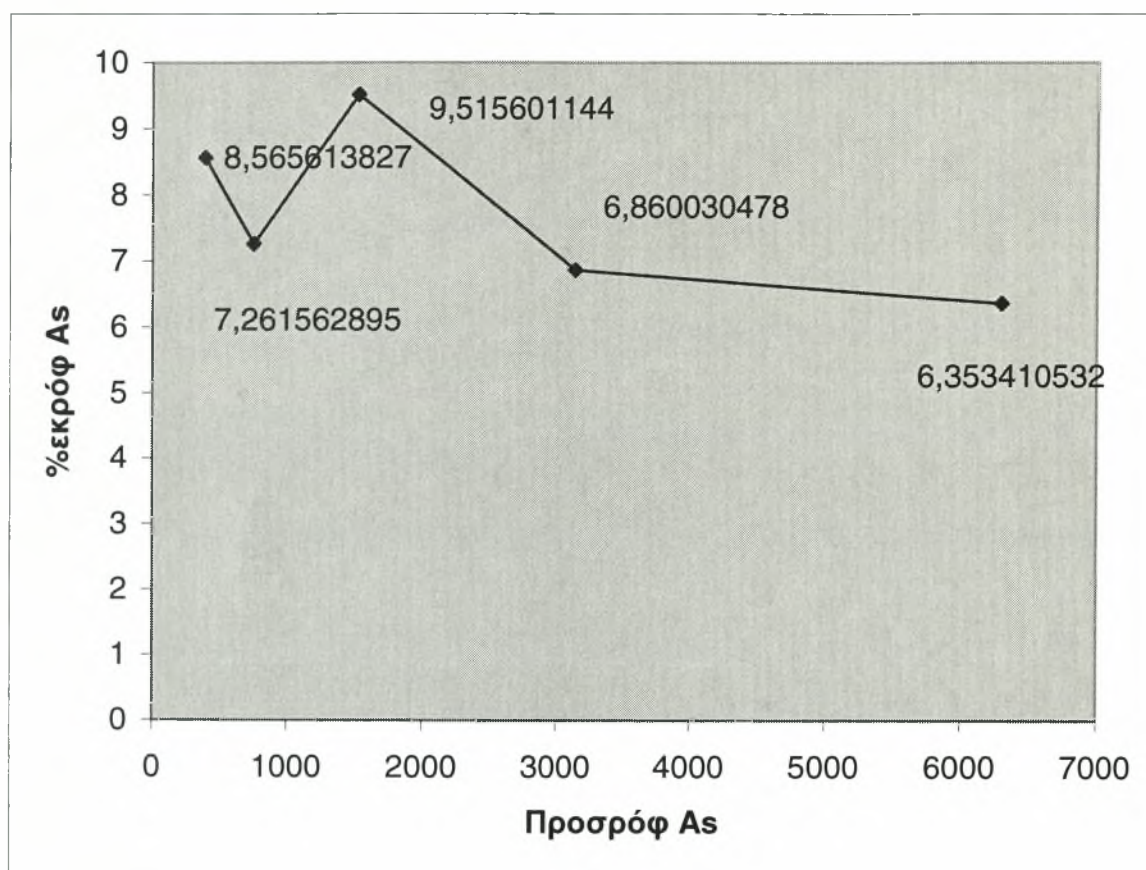
Διάγραμμα 3.6.3 το πόσο της εκρόφησης επί της εκατό σε συνάρτηση με το ποσό της προσρόφησης και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N και pH 5.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.6.3 στο pH 5 και τιμές προσρόφησης από 397 έως 6333 το ποσοστό εκρόφησης κυμαίνεται από 10 έως 30%. Το μέγιστο ποσοστό εκρόφησης παρατηρείται όταν η προσρόφηση του As από τον γκαϊτίτη 794 kg As/g γκαϊτίτη.



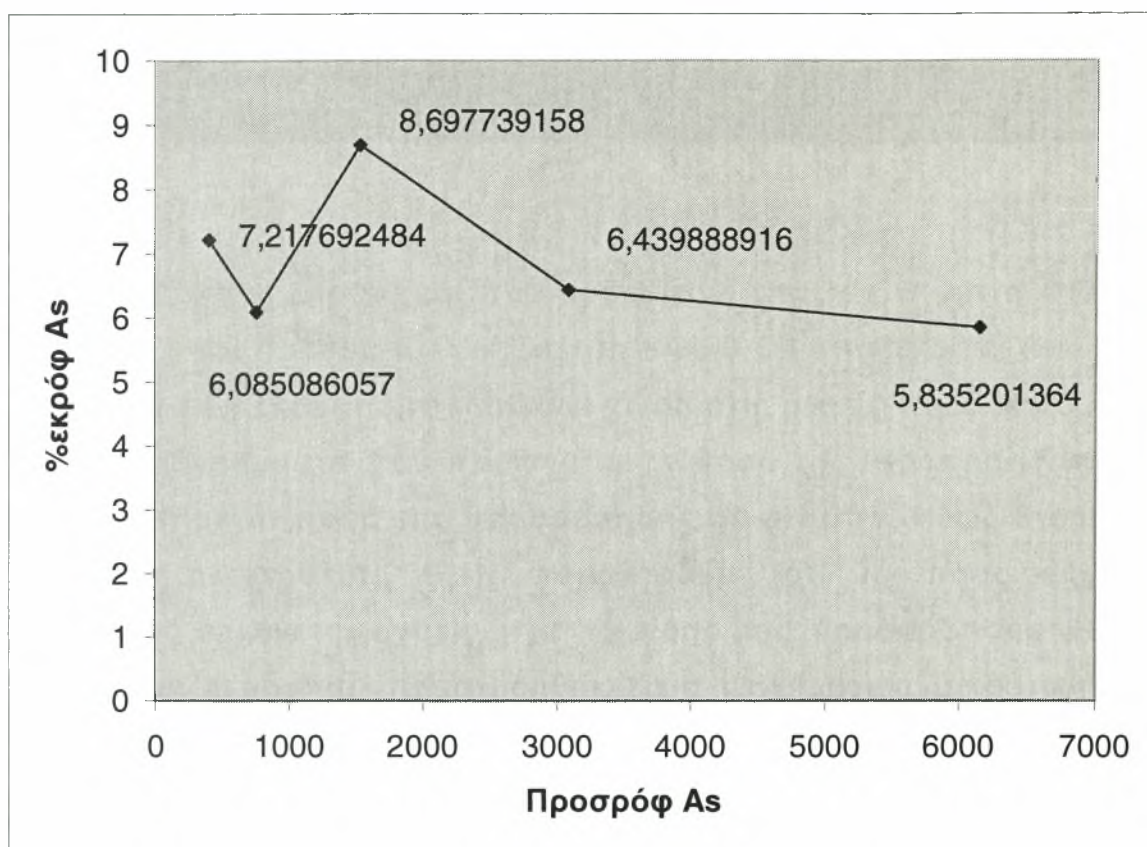
Διάγραμμα 3.6.4 το πόσο της εκρόφησης επί της εκατό σε συνάρτηση με το ποσό της προσρόφησης και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N και pH 6

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.6.4 στο pH 6 το ποσοστό εκρόφησης του As από τον γκαιίτη κυμαίνεται από 6.8 έως 9.8%. Το μεγαλύτερο ποσοστό εκρόφησης παρατηρείται για προσρόφηση 1551 mg As/g γκαιίτη .



Διάγραμμα 3.6.5 το πόσο της εκρόφησης επί της εκατό σε συνάρτηση με το ποσό της προσρόφησης και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N και pH 6.6.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.6.5 και pH 6.66 η μέγιστη εκρόφηση (9.5%) παρατηρείται όταν η προσροφούμενη ποσότητα αρσενικού από τον γκαιίτη είναι περίπου 1500 mg/g γκαιίτη.



Διάγραμμα 3.6.6 το πόσο της εκρόφησης επί της εκατό σε συνάρτηση με το ποσό της προσρόφησης και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N και pH 8.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.6.6 στο pH 8 το μέγιστο ποσοστό εκρόφησης (8.69%) παρατηρείται όταν η προσροφούμενη ποσότητα αρσενικού είναι 1522 mg /g γκαιτίτη . Επίσης παρατηρείται ότι στο pH 8 το ποσοστό εκρόφησης είναι μικρότερο όλων των προηγούμενων pH . Όποτε και συμπεραίνουμε ότι αυξανόμενου του pH από 4 έως 8 το ποσοστό εκρόφησης μειώνεται . Επίσης παρατηρούμε ότι από το pH 4 έως 5 το μέγιστο ποσοστό εκρόφησης παρατηρείται όταν η προσροφούμενη ποσότητα As από τον γκαιτίτη δεν υπερβαίνει το 753 mg. Ενώ από το pH 5.6 έως 8 το μέγιστο ποσοστό εκρόφησης παρατηρείται όταν η προσροφούμενη ποσότητα του As από τον γκαιτίτη δεν υπερβαίνει τα 1522 mg.

4 Συμπεράσματα

Η μελέτη της εκρόφησης του αρσενικού από τον γκαιίτη στα pH 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$ αποδεικνύει ότι η μέγιστη τιμή εκρόφησης λαμβάνει χώρα στις μικρές τιμές pH. .

Στα διαγράμματα που παρίσταται το πόσο της εκρόφησης σε συνάρτηση με το ποσό της προσρόφησης σε pH από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη $0,1N$ παρατηρούμε ότι το πόσο της εκρόφησης αυξάνεται ανάλογα με το πόσο της προσρόφησης. Η μεγαλύτερη εκρόφηση παρατηρήθηκε στο $pH=4$ και η μικρότερη στο $pH=8$. Επίσης παρατηρούμε από τα διαγράμματα που παριστάνουν την προσαρμογή της εξίσωσης Freundlich στα πειραματικά μας δεδομένα σε pH από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$, όπως και από την τιμή του συντελεστή συσχέτισης ότι η εξίσωση Freundlich έχει πολύ καλή προσαρμογή

Από τα διαγράμματα όπου παρίσταται η προσαρμογή της εξίσωσης Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα στα pH από 4 έως 8 και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$ φαίνεται ότι η καλύτερη προσαρμογή της εξίσωσης παρουσιάζεται στο $pH=6$ αλλά και σε όλα τα άλλα pH η προσαρμογή της είναι ικανοποιητική.

Από τη μελέτη της προσαρμογής των μοντέλων Freundlich και Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα παρατηρούμε ότι η εξίσωση Freundlich είχε την καλύτερη προσαρμογή σε όλα τα pH που μελετήσαμε (4, 5, 5.65, 6, 6.66 και 8) από την Temkin

Τέλος από τα διαγράμματα του ποσοστού εκρόφησης επί της εκατό σε συνάρτηση του pH αποδεικνύει ότι η μέγιστη τιμή εκρόφησης λαμβάνει χώρα στα χαμηλά Ph. .

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: Πειραματικά Δεδομένα

AS mg /g ουσίας που προσροφήθη ηκε	AS mg /g ουσίας που εκροφήθη κε	B-C	Συγκεντρωσ η ισορροπίας As μg/g (C)	LogΔ	lnΔ	(C3*0,2/40)/ D	logΓ	lnΓ
396,9445831	38,8226711	358,121912	0,194113356	2,55403089	5,880873	0,000542031	-0,711944583	-1,63931298
768,7457962	69,6702198	699,0755764	0,348351099	2,84452413	6,549759	0,000498302	-0,457982815	-1,05454440
1562,121963	375,702541	1186,419422	1,878512706	3,07423825	7,078695	0,001583346	0,273814137	0,6304803
3969,061876	618,76119	3350,300686	3,09380595	3,52508379	8,116805	0,000923441	0,49049307	1,12940203
6206,13736	952,98757	5253,14979	4,76493785	3,72041978	8,566583	0,000907063	0,67805724	1,56128449
390,340069	52,001785	338,338284	0,260008925	2,52935114	5,824046	0,000768488	-0,585011744	-1,34703932
792,2310757	283,380527	508,8505488	1,416902635	2,70659025	6,232154	0,002784516	0,151340008	0,34847324
1534,973468	386,494048	1148,47942	1,932470238	3,06012322	7,046194	0,001682634	0,286112814	0,65879910
2356,547619	507,462156	1849,085463	2,537310781	3,26695698	7,522446	0,001372198	0,404373665	0,93110477
6368,8	1712,59371	4656,206293	8,562968534	3,66803221	8,445956	0,001839044	0,932624348	2,14744692
397,0074813	42,4059406	354,6015407	0,212029703	2,54974062	5,870995	0,000597938	-0,673603295	-1,55102890
794,2057942	238,129353	556,076441	1,190646766	2,7451345	6,320906	0,002141157	0,075782937	0,1744966
1554,657467	369,543651	1185,113816	1,847718254	3,07376006	7,077594	0,001559106	0,266635749	0,61395150
3100,831296	576,7261	2524,105196	2,883630502	3,40210745	7,833642	0,001142437	0,459939611	1,05905009
6333,56539	1315,2569	5018,308488	6,576284513	3,70055735	8,520848	0,001310458	0,817980594	1,88346992
387,7847794	32,4744789	355,3103005	0,162372394	2,5506078	5,872991	0,000456988	-0,789487805	-1,81786285
768,4007707	67,4039378	700,9968329	0,337019689	2,84571606	6,552503	0,000480772	-0,472344726	-1,08761392
1551,945525	152,702541	1399,242984	0,763512706	3,14589314	7,243687	0,000545661	-0,117183732	-0,26982551
3141,357107	249,029127	2892,32798	1,245145637	3,46124754	7,969817	0,000430499	0,095220151	0,219252
6302,622464	427,416214	5875,206251	2,137081068	3,76902312	8,678496	0,000363746	0,329820997	0,75944091
392,3038974	33,6032369	358,7006605	0,168016184	2,55473218	5,882488	0,000468402	-0,774648882	-1,78369496
748,8169266	54,3758121	694,4411145	0,27187906	2,84163543	6,543107	0,000391508	-0,56562424	-1,30239794
1525,423729	145,153238	1380,270491	0,725766189	3,1399642	7,230035	0,000525814	-0,139203268	-0,3205273
3140,733399	215,455268	2925,278131	1,077276342	3,46616716	7,981145	0,000368265	0,032327122	0,0744359
6298,911968	400,195736	5898,716232	2,000978682	3,7707575	8,68249	0,000339223	0,301242462	0,69363640
395,6175299	28,5544567	367,0630732	0,142772284	2,5647407	5,905534	0,000388958	-0,845356094	-1,9465043
753,1811559	45,8317215	707,3494344	0,229158608	2,84963401	6,561525	0,000323968	-0,639863825	-1,47334090
1521,73913	132,3569	1389,38223	0,661784501	3,14282174	7,236614	0,000476316	-0,179283408	-0,41281530
3076,504854	198,123495	2878,381359	0,990617476	3,45914833	7,964983	0,000344158	-0,004094015	-0,00942681
6135,260116	358,004782	5777,255334	1,79002391	3,76172156	8,661684	0,00030984	0,252858832	0,58222897

1. Abrahams, P.W., and I. Thornton, 1987. *Trans. Instn. Min. Metall. (sec. B: Appl. Earth Sci.)*. **96**. B1
2. Alloway, B.J., and A.P. Jackson, 1991. *Sci. Total Environ.* **100**, pp151.
3. Berrow, M.L., and G.A. Reaves, 1984., in *Proc. Int. Symp. On Environmental Contamination*. London. 33
4. Boyle, R.W., and H.A., Robinson, 1988. In *Nickel and Its Role in Biology. Metal Irons in Biological Systems*.
5. Campbell, J.A., J.H. Stark, and C.H., Carlton-Smith, 1985. In *Proc. Int. Symp, on Heavy Metals in the Environment*, Athens.**1**.478
6. Cawse, P.A., 1980. In *Inorganic Pollution and Agriculture*, MAFF Reference Book 326, HMSO. London. Chapter 2.
7. Chen, J., F. Wei., C. Zhey, Y. Wu and D.C. Adriano, 1991. *Water, Air, Soil Pollut.* **57/58**, pp 699.
8. Chilvers, D.C. and P.J. Peterson, 1987. In *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*, eds. Hutchinson, T.C. and K.M. Meema John Wiley. New York. Chapter 17.
9. Culbard, E.B. and L.R. Johnson, 1984. In *Proc. Int. Symp. On Environmental Contamination*, London.276
10. Dudas, M.J., C.J. Warren, and G.A. Spiers, 1988. In *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **19**. pp 887.
11. Dudas, M.J., 1987. *Can. J. Soil Sci.* **67**. pp 317.
12. Dudka, S., and B. Markert, 1992. *Sci. Total Environ.* **122**. pp 279.
13. Elkhatab, E.A., O.L. Bennett and R.J. Wright, 1984. *Soil Soc. Am. J.***48**.pp 1025.
14. Fowler, B.A., M. Vahler, G. Pershagen and K.S. Squibb, 1983., in *Biological and Environmental Effects of Arsenic*. Ed. Flower , B.A., Elsevier, Amsterdam. Chapters 4-7.
15. Grajeta, H., 1987. *Rocz. Pantw. Zakl. Hig.* **38**. pp 340.
16. Haswell, S.J., P. O'Neil, and K.C.C. Bancroft, 1985. *Talanta* **32**: pp 69

17. Hingston, F. J., R.J. Atkinson, A. M. Posner, and J. P Quirk, 1968. Specific adsorption of anions of goethite.
18. <http://www.Wikipedia.com>
19. Hutton, M., and C. Symon, 1986. *Sci. Total Environ* **57**.pp 129.
20. Kipling, M. D., 1977. In *The Chemical Environment*, ed. Lenihan, J. and Fletcher, W. W. Blackie, Glasgow. Chapter 27.
21. Ministry of Agriculture, Fisheries και Food, Survey of Arsenic In Food, HMSO. London. 1982.
22. Μήτσιος, Ι.Κ.2004. Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα
23. Moore, J. N., W. H. Ficklin and C. Johns, 1988. *Environ. Sci. Technol.* **22**. Pp 432. National Research Council of Canada, Effects of Arsenic In the Canadian Environment, NRCC No. 15391. Ottawa. Canada. (1978).
24. National Academy of Science - National Research Council, 1976. Selenium, Comm. Med. Biol. Eff. Environ. Pollut. Div. med. Sci., NAS-NRC. Washington, D.C.
25. Pacyma, J.M., 1983. In *Proc. Int. Symp. On Heavy Metals in The Environment*, Heideberg. **1**. Pp 178.
26. Pierce, M. L., and C. B. Moore, 1980. *Environ. Sci. Technol.* **14**. pp 214.
27. Severson, R. C., P. L. Gough and G. Van Den Boom, 1992. *Water, Air, Soil Pollut.* **61**. pp 169.
28. Siami, M., C. D. McNabb, T. R. Batterson and R. P. Glandn, 1987. *Env. Toxicol. Chem.* **6**. pp 595.
29. Takamatsu. T., H. Aoki, and Y. Yoshida, 1982. *Soil Sci.* **133**. pp 239.
30. Tanaka, T., 1988. *Appl. Organometall. Chem.* **2**. pp. 283.
31. Thornton, I., and P. W. Abrahams, 1983. *Sci. Total Environ.* **28**. pp 287.
32. Woolson, E. A., 1983. *Biological and Environmental Effects of Arsenic*, ed. Fowler, B.A. Elsevier, Amsterdam, Chapter 2.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000102438

