

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ  
& ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
Αριθμ. Πρωτοκ 559  
Ημερομηνία 10-7-2017

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

Σύγκριση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση του Mn και Zn από τον ζεόλιθο και οξειδία του σιδήρου

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΚΟΝΤΑΡΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Ανθούλα Δημήρκου

Βόλος 2015



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

Αριθ. Εισ.: 17224/1  
Ημερ. Εισ.: 13/02/2018  
Δωρεά: Συγγραφέα  
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ-ΦΠΑΠ  
2015  
ΚΟΝ

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά:

- Την επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου κ. Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια του τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και Διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας που μου έδωσε τη δυνατότητα να εκπονήσω την πτυχιακή μου εργασία στον επιστημονικό τομέα που επιθυμούσα. Επίσης, θα ήθελα να την ευχαριστήσω για τη καθοδήγηση και τη βοήθεια της οποιαδήποτε στιγμή τη χρειαζόμουν καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.
- Τον κ. Βασίλειο Αντωνιάδη, Λέκτορα Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή, το χρόνο που αφιέρωσε στην διόρθωση της παρούσας πτυχιακής διατριβής και την βοήθεια που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.
- Τον κο. Δαναλάτο Νικόλαο, Καθηγητή και Πρόεδρο του τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθυντή του Εργαστηρίου Γεωργίας και Εφαρμοσμένης Φυσιολογίας Φυτών για το χρόνο που αφιέρωσε στην διόρθωση της παρούσας πτυχιακής διατριβής και την βοήθεια που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.
- Τον κο Ζαχαρία Ιωάννου, Δρ. Χημικό Μηχανικό του Ε. Μ. Π., για την καθοδήγηση στο μέρος της διατριβής που αφορά την θερμοδυναμική, καθώς επίσης για την βοήθειά και συμπαράστασή του τόσο κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους όσο και κατά την συγγραφή της διατριβής..

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## ΣΕΛΙΔΕΣ

<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>1</b>
<b>1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ</b>	<b>2</b>
1.1 Ζεόλιθος	2
1.1.1 Δομή	2
1.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες	3
1.1.3 Χημισμός	4
1.1.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο	5
1.1.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα	6
1.1.6 Χρήσεις ζεολίθων	7
1.2 Γκαιτίτης	10
1.3 Μαγγάνιο	13
1.3.1.Εισαγωγή	13
1.3.2Προέλευση του μαγγανίου	13
1.3.2α Γεωχημική προέλευση του μαγγανίου	13
1.3.2β Προσθήκη μαγγανίου στο έδαφος με λιπάσματα	14
1.3.3. Χρήση φυτοφαρμάκων	15
1.3.4. Χρήση λάσπης από βιολογικό καθαρισμό και οικιακή χρήση.	15
1.3.5.Το μαγγάνιο στο εδαφικό διάλυμα.	15
1.3.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα του μαγγανίου.	16
1.3.6α. Συνθήκες οξείδωσης και αναγωγής	16
1.3.6β. pH του εδάφους	16
1.4 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής απορρόφησης	17
<b>1.5 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ</b>	

1.6	Ισόθερμες και μοντέλα προσρόφησης	18
1.6.1	Συγκέντρωση προσροφημένου ιόντος	21
1.6.2.	pH του διαλύματος	21
1.6.3.	Ιοντική ισχύς του διαλύματος	21
1.6.4.	Φάση του προσροφημένου ιόντος	22
1.6.5.	Ισόθερμες προσρόφησης	23
1.6.6.	Εξίσωση Langmuir	23
1.6.7.	Εξίσωση Freundlich	23
1.6.8.	Εξίσωση Temkin	26
1.7.	Θερμοδυναμική	27
2.	ΥΛΙΚΑ και ΜΕΘΟΔΟΙ	27
2.1	Υλικά προσρόφησης	29
2.1.1	Γκαιτίτης	29
2.1.2	Ζεόλιθος	29
2.1.3.	Σύστημα I	30
2.1.4.	Σύστημα II	30
2.2	Διαδικασία Πειράματος	30
2.2.1.	Πειράματα προσρόφησης μαγγανίου από εδαφοβελτιωτικά	31
2.2.2	Πειράματα προσρόφησης Ψευδαργύρου από εδαφοβελτιωτικά	31
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	31
3.1	Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά στους 20 °C.	32
3.2	Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά στους 35°C	
3.3	Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά στους 50°C	32
3.4.	Προσρόφηση μαγγανίου από κάθε εδαφοβελτιωτικό στους 20, 35, και 50°C	33
3.5	Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Mn στις ισόθερμες Freundlich, Langmuir και Temkin	35

3.6 Θερμοδυναμική	37
3.6.1 Μελέτη της συμπεριφοράς της θερμοκρασίας στην προσρόφιση Mn από το Σύστημα I ,II, ζεόλιθο και γκαιτίτη	43
4. Αποτελέσματα προσρόφισης του Ψευδαργύρου.	47
4.1 Προσρόφιση Zn από τα υλικά προσρόφισης στις διάφορες θερμοκρασίες	48
4.2 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφισης Ψευδαργύρου στις ισόθερμες Langmuir, Freudlich και Temkin.	49
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ Mn	52
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ Zn	56
ΓΕΝΙΚΑ	57
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	58
	59

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της προσρόφησης ιόντων ψευδαργύρου και μαγγανίου από τα φυσικά υλικά Γκαιτίτης, Ζεόλιθος, Σύστημα I και Σύστημα II σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες με σκοπό την αξιολόγηση των υλικών αυτών ως βελτιωτικά σε ύδατα ρυπασμένα από ιόντα ψευδαργύρου και μαγγανίου. Από την εργασία αυτή προέκυψαν τα κάτωθι συμπεράσματα :

Η προσρόφηση του ψευδαργύρου (mg/kg) και του μαγγανίου από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν (ζεόλιθος, μετονίτης, γκαιτίτης και συστήματα I και II)

σε όλες τις θερμοκρασίες αυξάνει γραμμικά καθώς αυξάνει η αρχική συγκέντρωση και η συγκέντρωση του ψευδαργύρου και του μαγγανίου στην ισορροπία. Ο ζεόλιθος παρουσιάζει την μεγαλύτερη προσρόφηση του ψευδαργύρου στην θερμοκρασία των 50°C ενώ ο γκαιτίτης και τα συστήματα I, II, παρουσιάζουν την μεγαλύτερη προσρόφηση του ψευδαργύρου στην θερμοκρασία των 35°C, ενώ το σύστημα I παρουσιάζει την μεγαλύτερη προσρόφηση του Mn στην θερμοκρασία των 50°C, το σύστημα II ο ζεόλιθος και ο γκαιτίτης παρουσιάζουν την μεγαλύτερη προσρόφηση του Mn στην θερμοκρασία των 35°C

Στους 35°C η μέγιστη προσρόφηση του ψευδαργύρου από τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν η ακόλουθη, 100 g Zn/kg Συστήματος I και γκαιτίτη, 50 g Zn /kg Συστήματος II, 33 g Mn/kg Συστήματος I και στους 50°C, 20 g Zn /kg ζεόλιθο, 25 g Mn /kg Συστήματος II, και 12,5 g Mn /kg ζεόλιθο και γκαιτίτη.

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του ψευδαργύρου από τα υλικά που μελετήθηκαν είχαν πολύ καλή προσαρμογή στην ισόθερμο Freundlich και καλή προσαρμογή στην Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες. Αυτό αποδεικνύει ότι υπερτερεί η προσρόφηση του ψευδαργύρου σε περισσότερα του ενός στρώματος από τα υλικά που μελετήθηκαν.

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του Mn από τα υλικά που μελετήθηκαν τα συστήματα I και II είχαν πολύ καλή προσαρμογή στην ισόθερμο Langmuir και Temkin και καλή προσαρμογή στην Freundlich ενώ ο ζεόλιθος είχε πολύ καλή προσαρμογή στην ισόθερμο Freundlich και καλή προσαρμογή στην Langmuir και Temkin στις θερμοκρασίες των 20 και 50 °C και ο γκαιτίτης είχε πολύ καλή προσαρμογή στην ισόθερμο Langmuir και Freundlich και καλή προσαρμογή στην Temkin στην θερμοκρασίες των 20 °C Αυτό αποδεικνύει ότι υπερτερεί η προσρόφηση του Mn σε ένα στρώμα από τα συστήματα I και II και σε περισσότερα του ενός στρώματος από τον ζεόλιθο και γκαιτίτη.

Προσδιορίστηκαν οι σταθερές  $a$  και  $b$  των ισόθερμων Langmuir, Freundlich και Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι προσδιορίζοντας την συγκέντρωση του ψευδαργύρου σε ύδατα ποταμών, λιμνών κ.α. επιβαρυσμένων με υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου και Mn μπορεί να υπολογισθεί η ποσότητα (κάθε υλικού που μελετήθηκε) που πρέπει να προστεθεί για να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση του ψευδαργύρου και Mn.

Τέλος από την παρούσα μελέτη προκύπτει ότι η βελτίωση ύδατος επιβαρυσμένου με υψηλή συγκέντρωση Zn και Mn μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση ενός κιλού ζεολίθου για κάθε 20000 και 12500 mg Zn και Mn / L αντίστοιχα. Επιλέγεται ο Ζεόλιθος καθώς είναι το φθηνότερο υλικό από τα υλικά που μελετήθηκαν. Αν η συγκέντρωση του Zn και Mn είναι πολύ υψηλή και επιβάλλεται άμεση παρέμβαση τότε επιλέγονται τα συστήματα I και II καθώς παρουσιάζουν την μεγαλύτερη και ταχύτερη προσρόφηση 33333 mg Mn/kg συστήματος I, II έναντι των άλλων δύο και είναι φθηνότερα υλικά του γκαϊτίτη αλλά ακριβότερα του ζεολίθου.



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

Ο Γκαιοίτης και ο Ζεόλιθος είναι φυσικά υλικά τα οποία απαντώνται σε μεγάλη συχνότητα στην φύση τόσο ως ορυκτά όσο και σαν συστατικά των εδαφών. Ο Γκαιοίτης στα εδάφη προκύπτει σαν δευτερογενές υλικό της αποσάθρωσης. Μέσω των εδαφογενετικών διεργασιών ο Γκαιοίτης μπορεί να σχηματιστεί πάνω στο Ζεόλιθο που υπάρχει στο έδαφος με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός συστήματος των δύο υλικών. Δύο συστήματα Ζεόλιθου-Γκαιοίτη που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο κάτω από διαφορετικές συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη.

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

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της προσρόφισης που παρουσιάζουν τα προαναφερθέντα φυσικά υλικά Γκαιοίτης, Ζεόλιθος, Σύστημα I και Σύστημα II σε διαφορετικές συγκεντρώσεις μαγγανίου, ψευδαργύρου και σε διαφορετικές θερμοκρασίες, με σκοπό την αξιολόγηση των υλικών αυτών ως βελτιωτικών σε εδάφη ή ύδατα ρυπασμένων με μαγγάνιο και ψευδάργυρο.

## 1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

### 1.1 Ζεόλιθος

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

#### 1.1.1 Δομή

Το κύριο δομικό στοιχείο των ζεολίθων είναι ένα τετράεδρο από τέσσερα οξυγόνα που περιστοιχίζουν ένα μικρό άτομο πυριτίου ή αργιλίου. Το δομικό πλέγμα των ζεολίθων συνίσταται από τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$  έτσι ώστε κάθε οξυγόνο να βρίσκεται μεταξύ δύο τετραέδρων. Η ατομική αναλογία του οξυγόνου προς τα άτομα του αργιλίου και του πυριτίου είναι ίση με δύο. Επειδή το Al έχει ένα λιγότερο αρνητικό φορτίο απ' ό τι το Si το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθένος το οποίο εξισορροπείται από την ιονική ανταλλαγή. Κάθε ιόν  $\text{K}^+$  και  $\text{Na}^+$  μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν  $\text{Ca}^{+2}$  μπορεί να εξισορροπήσει δύο Al. Άστριοι και αστριοειδή έχουν παρόμοια δομικά πλέγματα αλλά η δομή τους είναι πιο συμπαγής από αυτή των ζεολίθων (Gottardi, G. 1985). Οι δομές των ζεολίθων ομαδοποιούνται ανάλογα με το είδος των συνδέσεων μεταξύ των τετραέδρων σε:

Συνδέσεις που είναι σχεδόν συγκεντρωμένες σε μια κρυσταλλογραφική διεύθυνση.

Συνδέσεις συγκεντρωμένες σε ένα επίπεδο

Συνδέσεις ομοιόμορφα κατανεμημένες προς τις τρεις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

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

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

Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι στο πλέγμα των ζεολίθων υπάρχουν κενοί χώροι, «κανάλια», μέσα στα οποία εισέρχονται τα μόρια νερού και κατιόντα που συγκρατούνται ασθενώς στο

πλέγμα με αποτέλεσμα να μπορούν να αποσπασθούν και να αντικατασταθούν από άλλα ιόντα, χωρίς διάρρηξη των δεσμών του πλέγματος (Gottardi, G. 1985).

### 1.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

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

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

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

Με εξαίρεση τον ανάλκιμο και τον νατρόλιθο στους περισσότερους πυριτικούς ζεόλιθους το  $\text{K}^+$  και το  $\text{Na}^+$  τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από το  $\text{Ca}^{+2}$  αφού είναι μονοσθενή κι έτσι συγκρατούνται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο.

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

### 1.1.3 Χημισμός

Οι περισσότεροι ζεόλιθοι δείχνουν μια θεωρητική διαφοροποίηση στη χημική σύνθεση συμπεριλαμβανομένης και της διαφοροποίησης στην περιεκτικότητα σε νερό, την περιεκτικότητα των κατιόντων και τον λόγο Si/ Al. Τα περισσότερο συνηθισμένα κατιόντα στους φυσικούς ζεολίθους είναι το  $K^+$ , το  $Na^+$  και το  $Ca^{+2}$ . Βάριο, στρόντιο και μαγνήσιο βρίσκονται εντούτοις σε μερικούς ζεόλιθους. Το βάριο είναι υψηλής ενέργειας κατιόν στο Harmotone των ζεολίθων (Kuzvart, M. 1984).

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

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

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

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

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

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

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

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

#### **1.1.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο**

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

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

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

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

#### **1.1.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα**

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

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο υποδιαιρούνται:

Με βάση τα πετρώματα που συναντώνται

Με βάση τον τρόπο γέννησής τους.

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

- i. Το όρος Όρθρος όπου απαντώνται τα ορυκτά λομοντίτης, στιλβίτης και νατρόλιθος.
- ii. Η Δ. Θράκη( Βυρίνη) όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι: στιλβίτη, λαβμονίτη
- iii. Η Λήμνος: όπου απαντώνται κρύσταλλοι Νατρόλιθου Δομσονίτη
- iv. Η Μυτιλήνη και
- v. Η Σάμος όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι νατρόλιθου ανακίμου.

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

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

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

Αποθέσεις αλκαλικών αλμυρών λιμνών. Το μοντέλο αυτό συναντάται στη δυτική λεκάνη της Σάμου στο Καρλόβασι όπου έχουμε τραχειτικής σύστασης πετρώματα με χρώματα γκρι- καφέ- πράσινα πολύ λεπτομερή, τα οποία κατατάσσονται στην ηφαιστειακή στάχτη. Τα πετρώματα αυτά έχει βρεθεί ότι περιέχουν κλινοπτινόλιθο ανάκτιμο καθώς και σε μικρότερες ποσότητες,

μορντενίτη, οπάλιο C, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και μεγάλες ποσοτητες αυθιγενούς K- άστριου και σμεκτίτη.

Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε υδροθερμική εξαλλοίωση. Τέτοιο μοντέλο συναντάμε στα ερείπια Βυρίνης και στα « άσπρα χώματα» Φερρών. Τα ζεολιθικά ορυκτά που συναντάμε είναι μορδενίτης, στιλβίτης και κλινοπτινόλιθος τα οποία περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες χαλαζία, αστρίους και θραύσματα ασβεστίτη. Η υδροθερμική ζεολιθίωση στις περιοχές αυτές είναι νεώτερη του Πριαμπονίου γιατί τα φλεβίδια του στιλβίτη διαπερνούν τους ηφαιστειογενείς σχηματισμούς Πριαμπονίου.

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

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

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

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

#### **1.1.6 Χρήσεις ζεολίθων**

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

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

2.Ως εδαφοβελτιωτικό. Περίπου 5.000- 6.000 t ζεόλιθων χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά εδαφών στην Ιαπωνία. Η χρήση αυτή των ζεολίθων και κυρίως του κλινοπτινόλιθου είναι πολλαπλή. Συγκεκριμένα οι ζεόλιθοι με σωστό μέγεθος δεν χρησιμοποιούνται μόνο για τον αερισμό των εδαφών και για την εξουδετέρωση των όξινων εδαφών αλλά ελέγχουν επίσης αποτελεσματικά την ελευθέρωση του αμμωνίου, του αζώτου και του καλίου από τα λιπάσματα. Έτσι η λίπανση ελευθερώνεται βαθμιαία για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι η λίπανση που συνήθως ξεπλένεται από τα επιφανειακά νερά ή από τον ήλιο, παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στο έδαφος με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκομιδή. Ο ζεόλιθος είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί στο έδαφος είτε ακατέργαστος στα λιπάσματα είτε εμπλουτισμένος από ιόντα αμμωνίου και καλίου. Επίσης είναι δυνατόν με τη βοήθεια του ζεολίθου να παραμείνουν και κάποια άλλα στοιχεία στο έδαφος όπως π.χ. ο σίδηρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο, και ο ψευδάργυρος. Η χρήση του ακατέργαστου ζεολίθου προτιμάται λόγω χαμηλότερου κόστους.

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

4.Στην κτηνοτροφία Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς ζεόλιθους ( κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) σαν προσθετικό στην τροφή για τις κότες, τα χοιρινά και τα βοειδή. Παρατηρήθηκε



ότι ο αριθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων του πεπτικών οργάνων ελλατώθηκαν ενώ η ίδια η ζωοτροφή προστατεύεται από το μούχλιασμα. Σε γενικές γραμμές ο ζεόλιθος εμφανίζεται να λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα στο στομάχι των μυρηκαστικών, όπου εξαιτίας της εκλακτικότητας στο ιόν του αμμωνίου το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  που προέρχονται από το σάλιο που εισέρχεται στο στομάχι. Έτσι το όφελος είναι μεγαλύτερο από λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του ζώου. Πρέπει βέβαια να μελετηθεί η αναλογία των ζεολίθων στην ζωοτροφή για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα.

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

2.Στον έλεγχο της ρύπανσης. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν την ρύπανση. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεολίθων να ανταλλάσσουν εκλεκτικά κατιόντα σε ένυδρα διαλύματα. Σημαντικά πεδία εφαρμογών αποτελούν τα ραδιενεργά κατάλοιπα, οι ακαθαρσίες των υπονόμων, απόβλητα από τις γεωργικές εργασίες. Η απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$  από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των ραδιενεργών καΐσιου, στροντίου από τα χαμηλού βαθμού απόβλητα των πυρηνικών εγκαταστάσεων. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Πολλοί προβλέπουν ότι οι ζεόλιθοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα.

Επίσης η απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$  και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεολίθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό μερικοί μορδενίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν πρισσότερα από 200 mg  $\text{SO}_2$  / gr ζεολίθου

διευκολύνοντας την απομάκρυνση του SO<sub>2</sub>. Η χρήση των ζεολίθων σε αυτή την εφαρμογή είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει σε γαιάνθρακες με υψηλό περιεχόμενο σε S να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού.

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

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

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

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

## **1.2 Γκαιτίτης**

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



Εικόνα 1.1: 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 g/cm<sup>3</sup>. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνιοι, πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις. Είναι προϊόν αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών ενώ αποτελεί μέταλλευμα σιδήρου. Συναφή ορυκτά με τον γκαιίτη βάση της κατάταξης του Strunz (<http><sup>2</sup>) είναι τα παρακάτω:

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

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

Ο φυσικός γκαιτίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή ( $\alpha$ -FeOOH) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το H<sub>2</sub>O. Για τις περισσότερες προσμίξεις δεν έχει γίνει συστηματική έρευνα και δεν είναι γνωστό για τα περισσότερα στοιχεία με ποιο ακριβώς τρόπο συγκρατούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του γκαιτίτη. Το αργίλιο μπορεί να προσροφηθεί σε αρκετά μεγάλο ποσοστό ( περισσότερο από 33%) με ισόμορφη αντικατάσταση του καλίου.

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

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

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

Ο γκαιτίτης αποτελεί ένα παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την παρασκευή μεταλλικού ψευδαργύρου. Εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων( Zn, Pb, Ni, Cd, Cu κ. τ. λ ) και της μεγάλης ποσότητας που παράγεται ετησίως, η διάθεση του γκαιτίτη αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που ανεγείρει κοινωνικές και οικονομικές δυσκολίες για τις βιομηχανίες παρασκευής ψευδαργύρου. Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί από την Ευρωπαϊκή

Ένωση για την ανακύκλωση του γκαϊτίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά κατάλοιπα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας (Pelino et al, 1995).

### 1.3 Μαγγάνιο

#### 1.3.1.Εισαγωγή

Το μαγγάνιο είναι πολύ βασικό στοιχείο για τη ζωή τόσο των μικροοργανισμών όσο και των ανώτερων φυτών και των ζώων.

Τα περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργούνται από το Mn είναι ασήμαντα σε σχέση με τα προβλήματα που δημιουργούνται από τα άλλα βαρέα μέταλλα.

Το ενδιαφέρον για το Mn άρχισε να αυξάνεται όταν έγινε γνωστός ο ρόλος του στην ανάπτυξη των φυτών και των ζώων. Ο ερευνητής Raulin (1863), διαπίστωσε ότι το Mn είναι ένα βασικό στοιχείο για την ανάπτυξη του *fungus Rhizopus (Ascophora) nigricans*. Ο ρόλος του Mn ως ιχνοστοιχείο στα ανώτερα φυτά εντοπίστηκε από τον ερευνητή McHargue (1923) και τους ερευνητές Samuel και Piper (1928) σε πειράματα που πραγματοποίησαν σε σόγια και τομάτα.

#### 1.3.2Προέλευση του μαγγανίου

##### 1.3.2α Γεωχημική προέλευση του μαγγανίου

Όλα τα πετρώματα του φλοιού της γης περιέχουν Mn σε συγκεντρώσεις οι οποίες είναι γενικά πολύ μεγαλύτερες από τα άλλα ιχνοστοιχεία, εκτός από το σίδηρο. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Mn (>1000 mg Mn kg<sup>-1</sup> πετρώματος) παρουσιάζονται στα βασικά πυριγενή πετρώματα, όπως στο βασάλτη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μαγγάνιο αντικαθιστά τα ιόντα του Fe<sup>2+</sup> στις οκταεδρικές δομές των σιδηρομαγνησιούχων πυριτικών ορυκτών (Gilkes και McKenzie, 1988). Τα όξινα πυριγενή πετρώματα περιέχουν μεγάλες ποσότητες Mn, ενώ στα μεταμορφωμένα πετρώματα όπως στους σχιστόλιθους το Mn κυμαίνεται από 200-1000 mg Mn kg<sup>-1</sup> πετρώματος.

Στα ιζηματογενή πετρώματα η συγκέντρωση του Mn κυμαίνεται από 20-600 mg Mn kg<sup>-1</sup> πετρώματος. Συγκεκριμένα στους ασβεστόλιθους η συγκέντρωση του μαγγανίου κυμαίνεται από 400 μέχρι 600 mg Mn kg<sup>-1</sup> πετρώματος, ενώ στους sandstones από 20 μέχρι 500 mg Mn kg<sup>-1</sup> πετρώματος (Gilkes and McKenzie, 1988; Mitchell, 1964; Aubert and Pinta, 1977).

Το μαγγάνιο στα ορυκτά μπορεί να βρίσκεται σε όλες τις οξειδωτικές καταστάσεις. Οι αριθμοί οξείδωσης του μαγγανίου κυμαίνονται από **+2 μέχρι +7**. Τα ιόντα  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  και  $Mn^{4+}$  βρίσκονται στα ορυκτά σε ενώσεις με οξυγόνο, πυρίτιο και ανθρακικά άλατα όπως τα ορε ορυκτά : **πυρολουσίτης  $MnO_2$** , **ροδοχρωσίτης  $MnCO_3$**  και **ροδονίτης  $MnSiO_3$**  (Krouskopf, 1972). Τα ιόντα του μαγγανίου στα οξείδια μπορεί να υποστούν οξείδωση ή αναγωγή χωρίς να αλλάξουν θέση.

Όταν όμως μεταβληθεί ο αριθμός οξείδωσης ενός κριτικού αριθμού ιόντων, τότε η δομή του οξειδίου γίνεται ασταθής, οπότε το οξείδιο είναι δυνατό να μετασχηματιστεί σε μια μορφή περισσότερο σταθερή (Wadsley και Walkley, 1951; Feitnecht *et al.*, 1974; Kleber *et al.*, 1998).

### **1.3.2β Προσθήκη μαγγανίου στο έδαφος με λιπάσματα**

Εκτός από την προσθήκη Mn στα εδάφη εξαιτίας της αποσάθρωσης των μητρικών πετρωμάτων, μεγάλες είναι και οι ποσότητες του Mn που προστίθενται στο έδαφος από τη χρήση λιπασμάτων.

Η προσθήκη Mn στο έδαφος γίνεται συνήθως με τη μορφή του  $MnSO_4$  ή του  $MnO$  ή με λιπάσματα τα οποία περιέχουν ιχνοστοιχεία. Οι ποσότητες του Mn που προστίθενται στο έδαφος είναι <10 μέχρι και >100 kg Mn ha<sup>-1</sup>. Στις περιπτώσεις εκείνες που προστίθεται μαγγάνιο στα φύλλα των φυτών που παρουσιάζουν τροφοπενίες Mn, οι ποσότητες του Mn που τελικά προστίθενται στο έδαφος, βρίσκονται σε ακόμη χαμηλότερα επίπεδα.

### Περιεκτικότητα των διαφόρων λιπασμάτων σε Mn (Swaine, 1962 ).

Λίπασμα	Περιεκτικότητα σε Mn ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ λιπάσματος )
Nitrochalk	24
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0 – 5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0 – 80
Υπερφωσφορικό	0 – 2842
KCl	0 – 8
$\text{K}_2\text{SO}_4$	0 – 80
Κοπριά	11 – 650

#### 1. 3.3. Χρήση φυτοφαρμάκων.

Περίπου το 10 % των σκευασμάτων τα οποία χρησιμοποιούνται ως εντομοκτόνα και ως μυκητοκτόνα βασίζονται σε ενώσεις οι οποίες περιέχουν Cu, Hg, Mn, Pb ή Zn (Μήτσιος, 2004 ).

#### 1.3.4. Χρήση λάσπης από βιολογικό καθαρισμό και οικιακή χρήση.

Οι De Fraja Frangirane, Vismara και Hessianotte το 1985 ανέφεραν ύπαρξη μαγγανίου σε λάσπη βιολογικού καθαρισμού οικιακής χρήσης με τιμές από : 20 – 4.021 ppm.

Έπειτα από ανάλυση της ιλύος του βιολογικού καθαρισμού της Άρτας στο εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας βρέθηκε συγκέντρωση μαγγανίου ίση με 156,3 mg.Kg<sup>-1</sup> ξηρής ιλύος ( Μήτσιος, 2004 ).

#### 1.3.5. Το μαγγάνιο στο εδαφικό διάλυμα.

Το μαγγάνιο είναι δυνατό να σχηματίσει ένα μεγάλο αριθμό από απλά αλλά και σύμπλοκα ιόντα τα οποία βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα .

Το μαγγάνιο βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα κυρίως με τη δισθενή μορφή του  $Mn^{2+}$ . Η συγκέντρωση του διαλυτού  $Mn^{2+}$  μειώνεται κατά 100 φορές περίπου για κάθε αύξηση του pH κατά μία μονάδα

(Tisdale et al., 1993)

- Η συγκέντρωση του  $Mn^{2+}$  στο εδαφικό διάλυμα σε όξινα και ουδέτερα εδάφη κυμαίνεται συνήθως από 0,01 έως 1 ppm.

-Το οργανικά συμπλοκοποιημένο  $Mn^{2+}$  αποτελεί το 90 % του  $Mn^{2+}$  που βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα.

-Η συγκέντρωση του μαγγανίου αυξάνεται σε όξινες και χαμηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής συνθήκες.

- Σε ισχυρά όξινα εδάφη η διαλυτότητα του  $Mn^{2+}$  μπορεί να δημιουργήσει τοξικά συμπτώματα σε ευαίσθητες καλλιέργειες.

( Tisdale et al., 1993 )

### **1.3.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα του μαγγανίου.**

#### **1.3.6α. Συνθήκες οξείδωσης και αναγωγής**

Σε οξειδωτικές συνθήκες είναι δυνατό να ελαττωθεί η διαθεσιμότητα του μαγγανίου, ενώ σε αναγωγικές συνθήκες η συγκέντρωση του διαθέσιμου μαγγανίου μπορεί να αυξηθεί και να προκαλέσει τοξικά συμπτώματα στα φυτά.

Η αναγωγή των οξειδίων του μαγγανίου επιφέρει τα εξής αποτελέσματα στην ιοντοανταλλαγή των κατιόντων του εδάφους :

-Ελαττώνει δραστικά την επιφάνεια ιοντοανταλλαγής με αποτέλεσμα να περιορίζεται η συγκράτηση κατιόντων πάνω στην επιφάνεια του  $MnO_2$

-Τα ιόντα  $Mn^{2+}$  που προκύπτουν από την αναγωγή των  $Mn^{4+}$  δρουν ανταγωνιστικά έναντι άλλων κατιόντων (  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  )( Μήτσιος, 2004)

•

#### **1.3.6β. pH του εδάφους**

- Σε εδάφη με χαμηλό pH παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις  $Mn^{2+}$  ( τοξικά συμπτώματα στα φυτά )



-Σε εδάφη με υψηλό pH παρατηρούνται χαμηλές συγκεντρώσεις  $Mn^{2+}$  ( τροφοπενίες μαγγανίου)

**Συγκεντρώσεις του  $Mn^{2+}$  σε εδαφικά διαλύματα σε διαφορετικές τιμές του pH (Μήτσιος, 2004).**

pH	Συγκέντρωση $Mn^{2+}$ (mol.L <sup>-1</sup> )
3	$10^2$
4	$10^{-2}$
5	$10^{-6}$
6	$10^{-10}$
7	$10^{-14}$

-Η ασβέστωση των ισχυρά όξινων εδαφών μειώνει το διαλυτό και ανταλλάξιμο  $Mn^{2+}$  αφού το  $Mn^{2+}$  καταβυθίζεται με τη μορφή  $MnO_2$ .

-Η χαμηλή συγκέντρωση του μαγγανίου σε ασβεστούχα εδάφη μπορεί να αυξηθεί με τη χρήση προϊόντων του N και του S που αυξάνουν την οξύτητα του εδάφους.

- Σε εδάφη με υψηλό pH ευνοείται ο σχηματισμός μη διαθέσιμων χηλικών ενώσεων του Mn. ( Tisdale et al., 1993 )

-Σε όξινα εδάφη με καλή στράγγιση το μαγγάνιο εκπλύνεται επειδή η οξύτητα και η οξείδωση αυξάνουν τη διαλυτότητά του.( Troeh και Thompson, 1993 )

-Όταν η τιμή του pH είναι γύρω στο 7 σχεδόν όλη η ποσότητα του μαγγανίου που βρίσκεται στο έδαφος είναι με τη μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων του Mn ( Leeper, 1970 ).

#### **1.4 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής απορρόφησης**

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

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

Τα όργανα της ατομικής απορρόφησης γενικά περιλαμβάνουν τα εξής μέρη :

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

### **1.5 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ**

Ο ψευδάργυρος είναι σχετικά συνηθισμένο στοιχείο που βρίσκεται στο περιβάλλον. Στο νερό εμφανίζεται ως κατιόν  $Zn^{+2}$ , με μορφή διαλυτών οργανικών και ανόργανων συμπλόκων, ή αδιάλυτη μορφή - ως υδροξείδια, θειικά άλατα και ανθρακικά άλατα. Τυπικές συγκεντρώσεις

στα νερά είναι από 5 έως 10  $\mu\text{g/L}$  ενώ η μέση τιμή σε μεγάλους ποταμούς παγκοσμίως είναι 0.60  $\mu\text{g/L}$ .

Ο ψευδάργυρος είναι φυσικά παρών στο φλοιό της γης, με μορφή μεταλλευμάτων. Διαπερνά στα υπόγεια νερά από το έδαφος που βρίσκεται κοντά σε αποθέσεις μεταλλευμάτων ψευδάργυρου ή άλλων αποθέσεων που είναι πλούσιες σε ενώσεις ψευδάργυρου. Στα επιφανειακά νερά ο ψευδάργυρος είναι συνήθως ανθρωπογενούς προέλευσης. Ο ψευδάργυρος φτάνει στα επιφανειακά νερά με τους ρύπους σκόνης και τα βιομηχανικά λύματα (μεταλλουργία και χημικές βιομηχανίες). Οι ενώσεις ψευδαργύρου, μεταξύ άλλων, χρησιμοποιούνται, για παραγωγή χρωμάτων, βάψιμο, παραγωγή υφαντών, απολυμαντικά μέσα, συντηρητικά ξύλου κ.ά.

Η πιο σχετικά διαδεδομένη πηγή του ψευδαργύρου στο περιβάλλον είναι ο γαλβανισμένος χάλυβας. Η διάθεση λυμάτων και η χρήση των λιπασμάτων είναι επίσης μια σημαντική πηγή του ψευδαργύρου στο έδαφος και το νερό. Ο ψευδάργυρος μπορεί να βρίσκεται στο νερό, κυρίως στο πόσιμο νερό, ως αποτέλεσμα διάβρωσης μετάλλων - γαλβανισμένων σωλήνων ή μηχανών. Από περιβαλλοντικής άποψης ο ψευδάργυρος είναι κυρίως τοξικός για τα φυτά, ενώ ελαφρώς τοξικός για τα ζώα και τους ανθρώπους.

Το μέγιστο επιτρεπτό όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το πόσιμο νερό είναι 0.1-5  $\text{mg/L}$  αλλά για τα ψάρια και την υδρόβια ζωή είναι πολύ μικρότερα (0.03-2.0  $\text{mg/L}$ ). Η αντίστοιχη τιμή της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας για τα πόσιμα νερά είναι 3  $\text{mg/L}$ .

Η μέση κανονική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στους φυτικούς ιστούς κυμαίνεται μεταξύ 25 και 150ppm, ενώ εμφάνιση τροφοπενιών είναι πιθανή σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 20ppm και τοξικότητας σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 400ppm. Ο ψευδάργυρος απορροφάται από τα φυτά ως κατιόν ( $\text{Zn}^{+2}$ ). Μπορεί επίσης να απορροφηθεί ως συστατικό φυσικών ή συνθετικών οργανικών συμπλοκών. Διαλυτά άλατα ψευδαργύρου και σύμπλοκα ψευδαργύρου μπορούν να εισέλθουν στο φυτό απευθείας μέσω των φύλλων. Ο ψευδάργυρος συμμετέχει σε πολλές ενζυμικές διεργασίες και παίζει ρόλο στη σύνθεση της τρυπτοφάνης. Η τρυπτοφάνη είναι απαραίτητο συστατικό ορισμένων πρωτεϊνών καθώς και στη σύνθεση αυξινών. Η μείωση των ορμονών αυτών λόγω έλλειψης ψευδαργύρου, στο φυτό προκαλεί μείωση των μεσογονατιών διαστημάτων και του μεγέθους των φύλλων. Τα συμπτώματα αυτά εμφανίζονται στα επάκρια τμήματα του φυτού, λόγω του ότι ο ψευδάργυρος δε μετακινείται εύκολα μέσα στο φυτό. Υπεισέρχεται στους κύκλους των υδατανθράκων στο κύτταρο και είναι ρυθμιστικός παράγοντας της αύξησης. Απορροφάται στη δισθενή του μορφή ( $\text{Zn}^{++}$ ) και η έλλειψη

ψευδαργύρου στα φυτά εκδηλώνεται με χλωρωτικά φαινόμενα και μείωση της ανάπτυξης. Στη μηλιά είναι μακροσκοπικά αναγνωρίσιμη με το σύμπτωμα σχηματισμού ροζέτας. Η αλκαλικότητα του εδάφους οδηγεί σε δέσμευση του ψευδαργύρου σε μη αφομοιώσιμες μορφές. Επίσης ο ανταγωνισμός με το Ρ σε συνθήκες περισσής παρουσίας του τελευταίου. Η έλλειψη αντιμετωπίζεται με εφαρμογή στο έδαφος αλάτων ψευδαργύρου. Υπάρχουν και λιπάσματα που έχουν εμπλουτιστεί με το στοιχείο. Η ανταλλάξιμη μορφή είναι αφομοιώσιμη μορφή. Ευαίσθητα φυτά στις τροφοπενίες ψευδαργύρου είναι: το καλαμπόκι, τα εσπεριδοειδή, τα οπωροκηπευτικά, τα ψυχανθή, το βαμβάκι, το σόργο. Άλλα συμπτώματα από την έλλειψη ψευδαργύρου είναι η παρουσία πράσινων, κίτρινων ή άσπρων κηλίδων μεταξύ των νεύρων των φύλλων. Επιπλέον επιτυγχάνεται πρόωμη φυλλόπτωση, νέκρωση των ιστών αυτών των αποχρωματισμένων περιοχών των φύλλων και κακός σχηματισμός των καρπών που συνεπάγεται μικρή ή και καθόλου παραγωγή. Ο ψευδάργυρος συμμετέχει στις αναπνευστικές διαδικασίες των φυτών, συμβάλλοντας στη φωτοσύνθεση. Λειτουργεί και σαν καταλύτης για οξειδοαναγωγής διαδικασίες. Συνάμα, είναι σημαντικό για τις ρίζες. Όπως και τα άλλα ιχνοστοιχεία, ο ψευδάργυρος παίζει σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό πρωτεϊνών, υδατανθράκων και φωσφορούχων, καθώς και στην βιοσύνθεση των βιταμινών και ανάπτυξη ουσιών (auxins). Στο ενδεχόμενο ξαφνικής αλλαγής της θερμοκρασίας, ο ψευδάργυρος αυξάνει την θερμική αντίσταση των φυτών. Η έλλειψη του ψευδαργύρου στα φυτά προκαλεί καθυστέρηση σχηματισμού της σακχαρόζης και auxins, διαταράσσει την απορρόφηση των πρωτεϊνών, με αποτέλεσμα να γίνεται συσσώρευση μη πρωτεϊνών ουσιών αζώτου που προκαλούν δυσκολίες στη φωτοσύνθεση. Αυτό οδηγεί σε καταστολή της κυτταρικής διαίρεσης και οδηγεί σε μορφολογικές αλλαγές των φύλλων (η παραμόρφωση και η μείωση των φύλλων) και στα στελέχη (η καθυστέρηση της ανάπτυξης κοτσανιού). Δηλαδή υπάρχει καθυστέρηση στην ανάπτυξη των φυτών. Η έλλειψη ψευδαργύρου στα φυτά πιο συχνά εμφανίζεται σε αμμώδη και ασβεστολιθικά εδάφη. Ο ψευδάργυρος βοηθά τα φυτά στη απορρόφηση αζώτου, φωσφόρου, καλίου και του ασβεστίου από το έδαφος. Αν το ψευδάργυρο είναι λίγο, σε όλα τα φύλλα του φυτού φράουλας εξαπλώνεται χλώρωση. Το πράσινο χρώμα διατηρείται μόνο κατά μήκος των φλεβών. Η έλλειψη ψευδαργύρου έχει ισχυρότερη επίδραση στη διαμόρφωση των καρπών παρά στην ανάπτυξη των βλαστητικού οργάνων. Φράουλες με ανεπάρκεια ψευδαργύρου έχουν σημάδια χλώρωσης με κυματώδη άκρα, και παρατηρείται σημαντική καθυστέρηση στην ανάπτυξη του φυτού και των βλαστών του.

## **Ο ρόλος του ψευδάργυρου**

Ο ψευδάργυρος δημιουργεί ένα ένζυμο που διατηρεί τα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα για την φωτοσύνθεση. Επίσης παίζει ένα σημαντικό ρόλο στην παραγωγή της αυξίνης, ορμόνης απαραίτητη για την αύξηση των φυτών.

## **Συμπτώματα τροφοπενίας ψευδαργύρου**

Ο ψευδάργυρος έχει πολύ χαμηλή κινητικότητα μέσα στο φυτό, με αποτέλεσμα αυτή να οδηγεί σε:

- Χλώρωση.
- Νανισμό. BALANCE 3ZBM 252
- Μαρασμό.
- Σχηματισμό ροζέτας.
- Μικρά ακανόνιστα φύλλα.
- Μειωμένη παραγωγή.

## **1.6 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.

### **1.6.1 Συγκέντρωση προσροφημένου ιόντος**

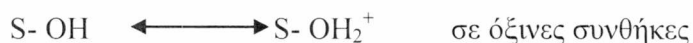
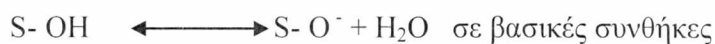
Γενικά αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος, την προσρόφηση του οποίου μελετάμε, στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης του. Η αύξηση όμως αυτή, δεν ακολουθεί τον ίδιο ρυθμό σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιούνται.

### **1.6.2. 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 όξιμες 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 όξιμες.

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

### 1.6 3. 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.

#### **1.6.4. Φάση του προσροφημένου ιόντος**

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

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

#### **1.6.5. Ισόθερμες προσρόφησης**

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

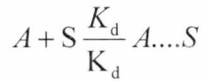
Η ισορροπία αυτή γενικά παριστάνεται με το σχήμα

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

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

### 1.6.6. Εξίσωση Langmuir

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



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

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

Από την εξίσωση Arrhenius έχουμε:  $k_a = A_a e^{-E_a/RT}$

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

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

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

Όπου  $\Delta H_a$  είναι η θερμότητα προσρόφησης.

Η θεωρία Langmuir στη συνέχεια κάνοντας την παραδοχή ότι  $\Delta H_a =$  σταθερά καταλήγει στην σχέση μ όπου K σταθερά.

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

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

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



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

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

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

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

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

☐ Ισχύει με την προϋπόθεση ότι σχηματίζεται μονομοριακό στρώμα προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια.

☐ Ισχύει με την προϋπόθεση ότι η θερμότητα προσρόφησης  $\Delta H_a$  διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου και είναι ανεξάρτητη από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από προσροφημένη ουσία.

☐ Δεν λαμβάνει υπόψη τυχόν μετατροπές της προσροφημένης ουσίας, συνέπεια αντιδράσεων, πάνω στην επιφάνεια.

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

Μορφές ισόθερμης Langmuir που περιγράφει την προσρόφηση υγρού από στερεό υπόστρωμα

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

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

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

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

Η παραπάνω εξίσωση στις περισσότερες περιπτώσεις δεν δίνει ευθεία όπως αναμένεται και αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι η θεωρία αναπτύχθηκε για να περιγράψει την προσρόφηση αερίων από στερεά. Στην προσρόφηση αερίου από στερεό, τα μόρια του αερίου προσροφούνται σε ενεργές θέσεις του στερεού( πόρους). Αντίθετα στην προσρόφηση υγρού από στερεό, η προσρόφηση σωματιδίων( μορίων ή ατόμων) συνεπάγεται την αντικατάσταση ενός άλλου σωματιδίου που βρίσκεται στην επιφάνεια του στερεού και το οποίο περνά στο διάλυμα. Πρόβλημα στην χρησιμοποίηση της Langmuir παρατηρείται στον υπολογισμό της μέγιστης ποσότητας που μπορεί να προσροφηθεί από το υπόστρωμα. Η μέγιστη αυτή ποσότητα που υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης  $C/X$  σε συνάρτηση με το  $C$ , δεν συμπίπτει( σε πολλές περιπτώσεις) με την πειραματικά προσδιοριζόμενη. Για το λόγο αυτό η  $X_{\max}$  υπολογίζεται συνήθως από την γραφική παράσταση  $X = f(C)$  –ισόθερμη συστήματος (Metcalf & Eddy, 1991).

### 1.6.7. 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  $\beta$  δίνεται από τη σχέση:

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

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

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

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

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

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

#### 1.6.8. Εξίσωση Temkin

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

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

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

## 1. 7 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

### Επίδραση της θερμοκρασίας

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

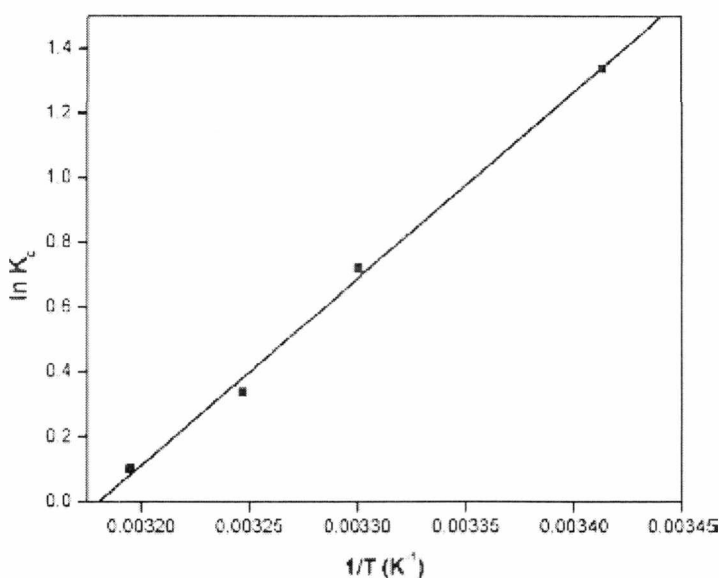


Fig. 3. Van't Hoff plot for the adsorption of Cu(II) removal. Conditions: adsorbent dosage 0.5 g/100 ml, pH 6.0, initial concentration 20 mg l<sup>-1</sup>.

Όταν οι μεταβολές της ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta G^0$ ) είναι αρνητικές η απορρόφηση είναι αυθόρμητη και θερμοδυναμικά ευνοϊκή. Οι αρνητικές τιμές του  $\Delta G^0$  σημαίνουν μεγαλύτερη κινητήρια δύναμη όσον αφορά την διαδικασία απορρόφησης. Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται και η τιμή του  $\Delta G^0$  μειώνεται σημαίνει μικρότερη κινητήρια δύναμη και επομένως μικρότερη ικανότητα απορρόφησης σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Όταν οι τιμές του  $\Delta H^0$  είναι αρνητικές σημαίνει ότι η διαδικασία απορρόφησης είναι εξώθερμη στην φύση. Οι αρνητικές τιμές του  $\Delta S^0$  σημαίνουν υψηλότερης τάξης αντίδραση κατά την διάρκεια της απορρόφησης ενός στοιχείου από την επιφάνεια προσρόφησης.

## 2. ΥΛΙΚΑ και ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.1 Υλικά προσρόφησης

#### 2.1.1 Γκαιτίτης

##### Παρασκευή γκαιτίτη

Για την παρασκευή του γκαιτίτη χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω μέθοδος. Αρχικά παρασκευάστηκαν τα παρακάτω διαλύματα:

A) 1M νιτρικού σιδήρου το οποίο παρασκευάζεται διαλύοντας ένυδρο νιτρικό σίδηρο σε δισαπεσταγμένο νερό. B) 5M KOH

Από το διάλυμα Α λαμβάνονται 50ml και τοποθετούνται σε φιάλη από πολυαιθυλένιο χωρητικότητας ενός λίτρου και εν συνεχεία προστίθενται γρήγορα 90ml από το διάλυμα Β. Αμέσως εμφανίζεται κεραμέρυθρο ίζημα. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπασταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση του ενός λίτρου και αφήνεται στους 70°C για εξήντα ώρες. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου το καστανέρυθρο ίζημα του σιδηρο-υδρίτη μετατρέπεται σε ένα συμπαγές ωχροκίτρινο ίζημα οξειδίου του σιδήρου.

Στη συνέχεια το ίζημα αυτό διηθείται και στη συνέχεια ξεπλένεται με δισαπασταγμένο νερό μέχρις ότου το νερό που διηθείται να είναι εντελώς καθαρό. Το στερεό που προκύπτει από τη διήθηση αφήνεται να στεγνώσει και στη συνέχεια ομογενοποιείται με την χρήση γουδιού. Το τελικό προϊόν είναι ένα ωχροκίτρινο λεπτόκοκκο υλικό.

### **2.1.2 Ζεόλιθος**

Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αγοράσθηκε έτοιμος και προήλθε από το ορυκτό κλινοπτινόλιθο. Είχε χρώμα γκρι-γαλάζιο και ήταν σε μορφή πούδρας.

### **2.1.3. Σύστημα Ι .**

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

### **2.1.4. Σύστημα ΙΙ.**

Για την παρασκευή του συστήματος Ι αρχικά ζυγίστηκαν 20gr ζεόλιθου τα οποία τοποθετήθηκαν σε φιάλη 1 λίτρου μαζί με 50ml  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1M και 80ml  $\text{KOH}$  5M. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπασταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση όγκου ενός λίτρου. Το σύστημα αφήνεται στους 70°C για 310 ώρες. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρονικού διαστήματος το διάλυμα διηθείται και καθαρίζεται με δισαπασταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού. Τέλος το διήθημα αφήνεται να στεγνώσει για τρεις ημέρες στους 40°C και στη συνέχεια παραλαμβάνεται το στερεό σύστημα. Το σύστημα Ι έχει χρώμα καστανέρυθρο

## 2.2 Διαδικασία Πειράματος

**2.2.1. Πειράματα προσρόφησης μαγγανίου από εδαφοβελτιωτικά** Αρχικά ζυγίσθηκαν 0,07 gr. ζεόλιθου και τοποθετήθηκαν σε κάθε ένα από τα 10 πλαστικά φιαλίδια των 30 ml. Το ίδιο πραγματοποιήθηκε και για τον Γκαιτίτη και τα Συστήματα I και II. Σε κάθε δεκάδα ουσίας (Ζεολίθου- Γκαιτίτη- Σύστημα I- Σύστημα II), προστέθηκαν ανά φιαλίδιο 0 ml, 1 ml, 2 ml, 7 ml, 10 ml, 14 ml, 15ml, 17ml ,20ml και 30ml από το πρότυπο διάλυμα 160 ppm  $Mn^{++}$  με τη χρήση σιφωνίου. Κατόπιν προστέθηκαν τα αντίστοιχα ml απιονισμένου νερού μέχρι τη συμπλήρωση των 30 ml. Δηλαδή, 30 ml, 29 ml, 28ml, 23ml, 20ml, 16ml, 14ml, 13ml, 10ml και 0 ml.

Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στο πυριατήριο στους 20 °C και συνεχή ανακίνηση για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών ακολούθησε φυγοκέντριση και διήθηση. Στο διήθημα προσδιορίστηκε η ποσότητα του Mn με ατομική απορρόφηση. Το ποσό του Mn που προσροφήθηκε υπολογίστηκε από την διαφορά της αρχικής και της τελικής συγκέντρωσης Mn στο διάλυμα.

Τέλος το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες συγκεκριμένα στους 20°C, 35°C, και 50 °C και πραγματοποιήθηκε σε δύο επαναλήψεις.

## 2.2.2 Πειράματα προσρόφησης Ψευδαργύρου από εδαφοβελτιωτικά

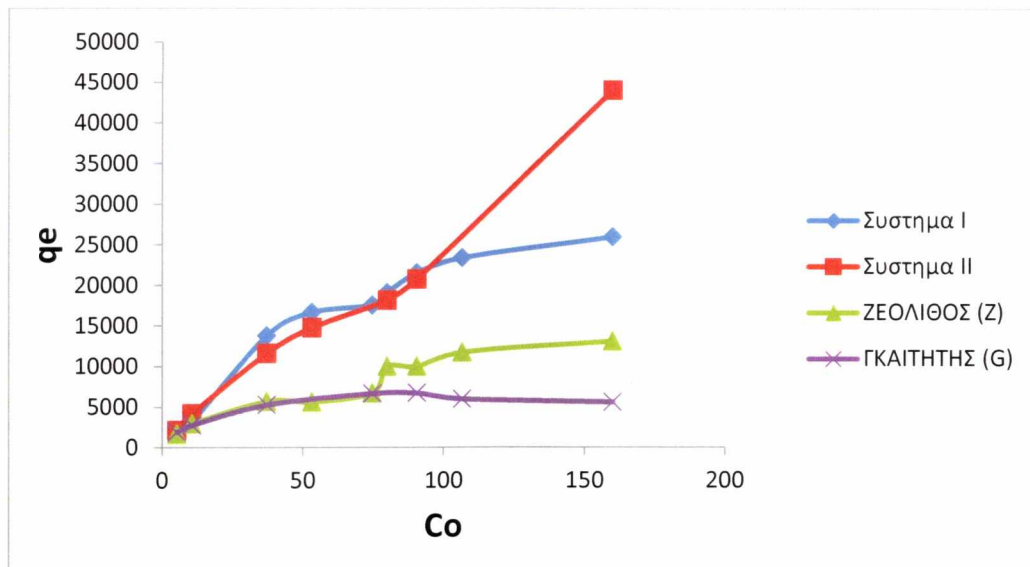
### Παρασκευή διαλυμάτων 1000 , 300, 200, 150 ,100, 50, 5, 1 ppm Zn.

Το πρότυπο διάλυμα των 1000 ppm Zn παρασκευάστηκε από την ένωση  $Zn(NO_3)_2$  . Συγκεκριμένα τοποθετήθηκαν 2,89 γραμμάρια  $Zn(NO_3)_2$  σε ογκομετρική φιάλη του 1 λίτρου. Από το διάλυμα των 1000 ppm Zn. μεταφέραμε 100 ml σε φιάλη του ενός λίτρου και προέκυψε το διάλυμα των 100 ppm Zn.. Από το διάλυμα των 100 ppm Zn μεταφέραμε 10, 50 και 500 ml αντίστοιχα σε φιάλη του ενός λίτρου για την δημιουργία των πρότυπων διαλυμάτων συγκέντρωσης 1 ppm, 5 ppm και 50 ppm.. Στην συνέχεια από το πρότυπο διάλυμα των 1000 ppm πήραμε 100, 150, 200 και 300 ml σε φιάλη του ενός λίτρου και δημιουργήσαμε 4 διαλύματα συγκέντρωσης 100, 150, 200 και 300 ppm Zn. αντίστοιχα. Οι ογκομετρικές φιάλες των 1000 ml συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή. Οι φιάλες αργότερα ανακινήθηκαν 3 φορές και μεταφέρθηκαν σε πλαστικά μπουκάλια του 1 L. Ζυγίσαμε σε πλαστικά φιαλίδια των 50 ml 0,10 gr από κάθε υλικό προσρόφησης προσθέσαμε 40 ml από τα διαλύματα **300, 200, 150 ,100, 50, 5, 1 ppm Zn** αντίστοιχα , στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ανακινητήρα για ανακίνηση στις 168 στροφές το λεπτό για 24 ώρες ο ανακινητήρας

τοποθετήθηκε στον φούρνο στους 20°C . Η διαδικασία επαναλήφθηκε στους 35°C και 50°C. Μετά το πέρας της ανακίνησης τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 στροφές/λεπτό για 10 λεπτά και στην συνέχεια διηθήθηκαν. Στο υπερκείμενο προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Zn με την χρήση της ατομικής απορρόφησης . Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε δύο επαναλήψεις

### 3.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

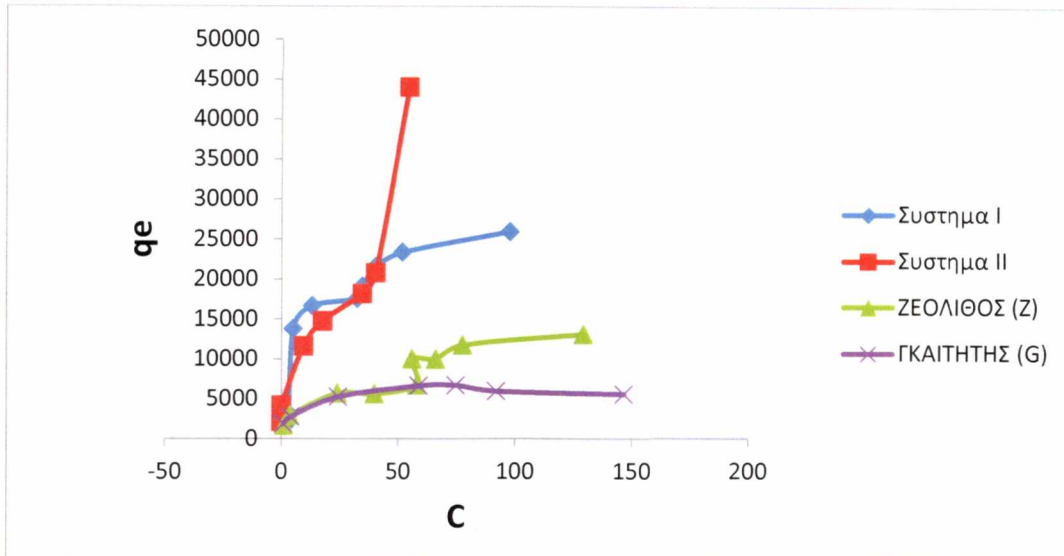
#### 3.1 Προσρόφιση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά στους 20 °C.



Διάγραμμα 1. Η προσρόφιση του Mn από το σύστημα I , II, ζεόλιθο και γκαιτίτη (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση Mn (mg/l) στο διάλυμα στους 20 °C.

Από το διάγραμμα 1, προκύπτει ότι το Σύστημα I και II ( παρουσιάζουν την μεγαλύτερη προσρόφιση Mn για αρχική συγκέντρωση Mn από 5,0 mg/l έως 90,0 mg/l, ενώ για αρχική συγκέντρωση μεγαλύτερη των 90 η προσρόφιση του Mn από το σύστημα II είναι πολύ μεγαλύτερη. Ακολουθεί ο Ζεόλιθος Z και ο Γκαιτίτης G αντίστοιχα. Ο ζεόλιθος με τον Γκαιτίτη παρουσιάζουν και αυτοί την ίδια προσρόφιση Mn όταν η αρχική συγκέντρωση του Mn κυμαίνεται από 5,0 mg/l έως 74,0 mg/l, ενώ για μεγαλύτερη συγκέντρωση η προσρόφιση του Mn από τον ζεόλιθο είναι πολύ μεγαλύτερη του γκαιτίτη



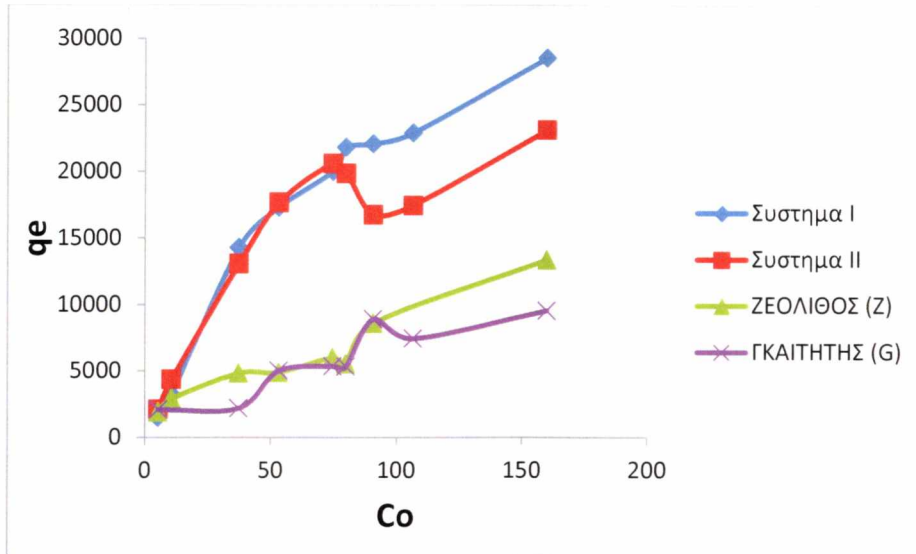


**Διάγραμμα 2. Η προσρόφηση Mn (qe σε mg/kg) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση Mn (Cmg/l) στην ισορροπία στους 20<sup>o</sup>C.**

Στο διάγραμμα 2, παρατηρούμε ότι το Σύστημα II (Z-G-R) παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση Mn στην ισορροπία η οποία ταυτίζεται με το Σύστημα I (Z-G-Y) όταν η συγκέντρωση στην ισορροπία κυμαίνεται από 0,9 mg/l έως 34,0 mg/l. Στην συνέχεια ακολουθεί ο Ζεόλιθος Z και ο Γκκαϊτίτης G αντίστοιχα. Ο ζεόλιθος με τον Γκκαϊτίτη παρουσιάζουν και αυτοί την ίδια προσρόφηση όταν η συγκέντρωση στην ισορροπία κυμαίνεται από 0,9 mg/l έως 59,0 mg/l.

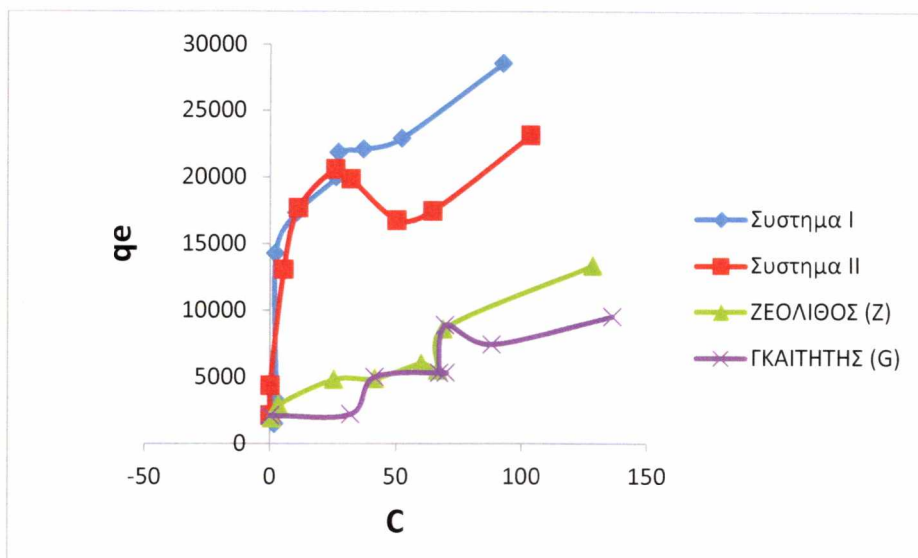
Στην περίπτωση βελτίωσης ενός μολυσμένου από Mn υδατικό διάλυμα, επιλέγετε η χρήση του Ζεόλιθου καθώς είναι το φθηνότερο υλικό από τα μελετηθέντα. Αν η συγκέντρωση του Mn είναι πολύ υψηλή και επιβάλλεται άμεση παρέμβαση τότε επιλέγεται η χρήση των συστημάτων καθώς παρουσιάζουν την μεγαλύτερη και ταχύτερη προσρόφηση έναντι των άλλων δύο αν και είναι φθηνότερα του γκκαϊτίτη αλλά ακριβότερα του ζεόλιθου.

### 3.2 Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά στους 35°C.



**Διάγραμμα 3.** Η προσρόφηση Mn (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση Mn (mg/l) στο διάλυμα στους 35 °C.

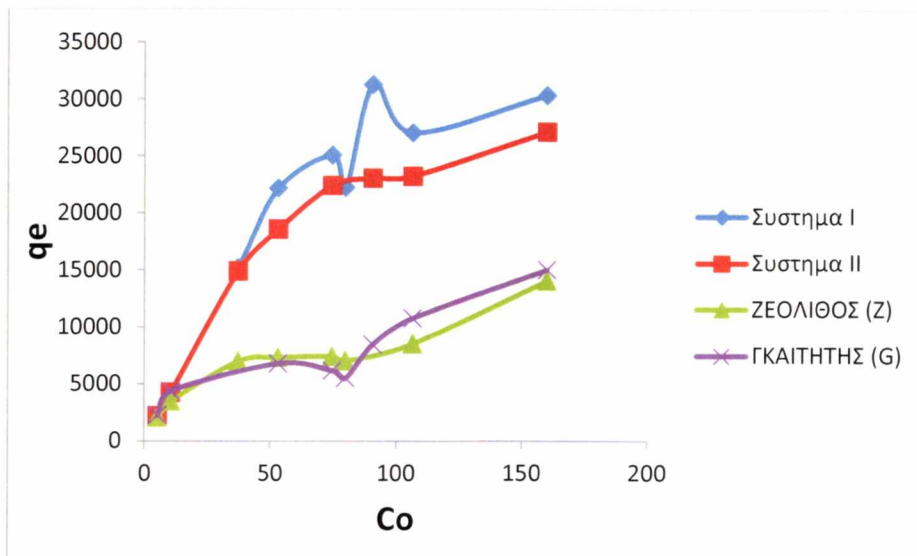
Στο διάγραμμα 3, παρατηρούμε ότι το Σύστημα I (Z-G-Y) παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση η οποία ταυτίζεται με το Σύστημα II (Z-G-R) για αρχική συγκέντρωση από 5,0 mg/l έως 74,0 mg/l, ενώ για αρχική συγκέντρωση μεγαλύτερη των 74,60 η προσρόφηση του Mn από το σύστημα I είναι πολύ μεγαλύτερη. Στην συνέχεια ακολουθεί ο Ζεόλιθος Z και τέλος ακολουθεί ο Γκραιτίτης G. Ο ζεόλιθος με τον Γεραιτάτη παρουσιάζουν και αυτοί την ίδια προσρόφηση για αρχική συγκέντρωση 5,0 mg/l μέχρι 90,0 mg/l ενώ για αρχική συγκέντρωση μεγαλύτερη των 90,0 η προσρόφηση του Mn από τον ζεόλιθο είναι πολύ μεγαλύτερη του γκραιτίτη.



**Διάγραμμα 4.** Η προσρόφηση του Mn από τα συστήματα I,II, Ζεόλιθου, και του γκαϊτίτη (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση Mn (mg/l) στην ισορροπία στους 35 °C.

Στο διάγραμμα 4, παρατηρούμε ότι το Σύστημα I παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση στην ισορροπία η οποία ταυτίζεται με το Σύστημα II για συγκέντρωση στην ισορροπία 0,22 mg/l μέχρι 33,0 ενώ για συγκέντρωση στην ισορροπία μεγαλύτερη των 33,0 η προσρόφηση του Mn από το σύστημα I είναι πολύ μεγαλύτερη. Στην συνέχεια ακολουθεί ο Ζεόλιθος Z και τέλος ακολουθεί ο Γκαϊτίτης G. Ο ζεόλιθος με τον Γκαϊτίτη παρουσιάζουν και αυτοί την ίδια προσρόφηση Mn όταν η συγκέντρωση του Mn στην ισορροπία κυμαίνεται από 0,22 mg/l έως 70,0 mg/l. ενώ για συγκέντρωση στην ισορροπία μεγαλύτερη των 70,0 η προσρόφηση του Mn από τον ζεόλιθο είναι πολύ μεγαλύτερη του γκαϊτίτη. Επομένως και στους 35 °C εάν μας ζητηθεί βελτίωσης ενός μολυσμένου από Mn υδατικό διάλυμα, θα επιλέξουμε τη χρήση του Ζεόλιθου καθώς είναι το φθηνότερο υλικό από τα μελετηθέντα. Αν η συγκέντρωση του Mn είναι πολύ υψηλή και επιβάλλεται άμεση παρέμβαση τότε θα επιλέξουμε τη χρήση των συστημάτων καθώς παρουσιάζουν την μεγαλύτερη και ταχύτερη προσρόφηση έναντι των άλλων δύο αν και είναι φθηνότερα του γκαϊτίτη αλλά ακριβότερα του ζεόλιθου.

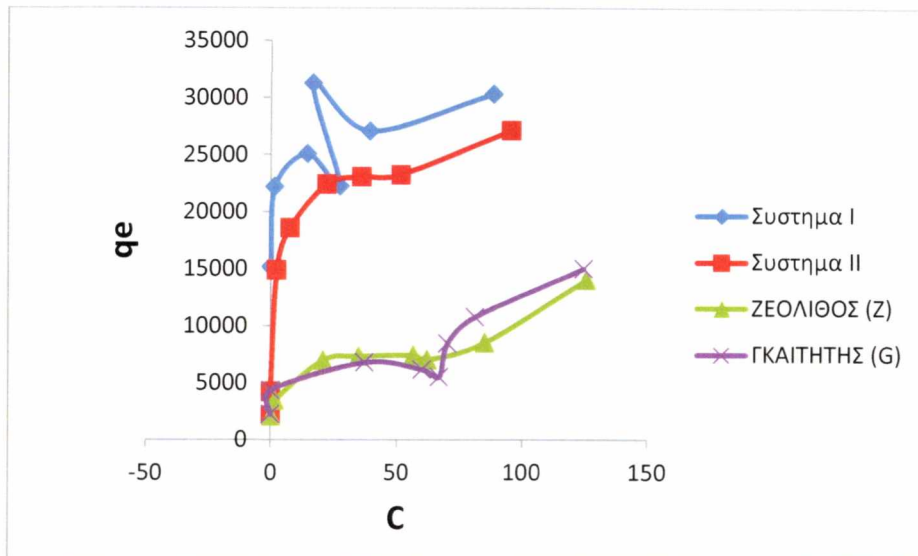
### 3.3 Προσρόφηση μαγγανίου από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά στους 50°C



**Διάγραμμα 5 .Η προσρόφηση του Mn από το σύστημα I,II, τον ζεόλιθο και γκαιτίτη (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση Mn (mg/l) στο διάλυμα στους 50°C...**

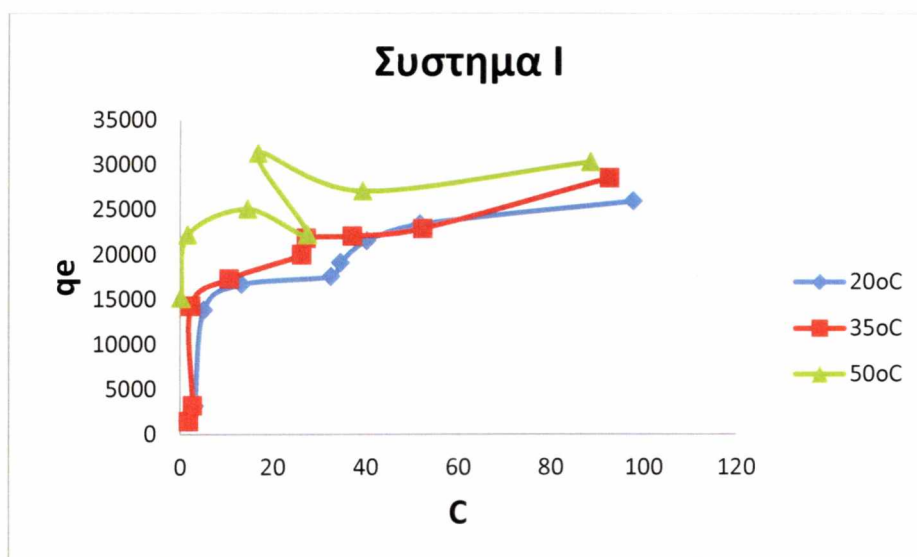
Στο διάγραμμα 5 παρατηρούμε ότι το Σύστημα I παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση Mn η οποία και ταυτίζεται με αυτή του Συστήματος II όταν η αρχική συγκέντρωση Mn κυμαίνεται από 5,0 mg/l έως 37,0 mg/l. ενώ για αρχική συγκέντρωση μεγαλύτερη των 37,0 η προσρόφηση του Mn από το σύστημα I είναι πολύ μεγαλύτερη Στην συνέχεια ακολουθεί ο Γκαιτίτης G και τέλος ακολουθεί ο Ζεόλιθος Z. Ο ζεόλιθος με τον Γκαιτίτη παρουσιάζουν και αυτοί την ίδια προσρόφηση για αρχική συγκέντρωση 5,0 mg/l μέχρι 74,0 mg/l. ενώ για αρχική συγκέντρωση μεγαλύτερη των 74,0 η προσρόφηση του Mn από τον γκαιτίτη είναι μεγαλύτερη του ζεόλιθου.

Στο διάγραμμα 6, παρατηρούμε ότι το Σύστημα I παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση στην ισορροπία, και ακολουθεί το Σύστημα II με ελαφρός μικρότερη προσρόφηση. Στην συνέχεια ακολουθεί ο Γκαιτίτης G και τέλος ακολουθεί ο Ζεόλιθος Z. Ο ζεόλιθος με τον Γκαιτίτη παρουσιάζουν την ίδια προσρόφηση για συγκέντρωση Mn στην ισορροπία από 0,03 mg/l έως 67,0 mg/l, σε μεγαλύτερη συγκέντρωση ο Γκαιτίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προσρόφηση σε σχέση με τον ζεόλιθο. Τέλος για την βελτίωση υδάτων επιβαρημένων με υψηλές συγκεντρώσεις Mn συνιστάτε η χρήση των συστημάτων καθώς παρουσιάζουν την καλύτερη προσρόφηση στην ισορροπία στην θερμοκρασία των 50 °C.



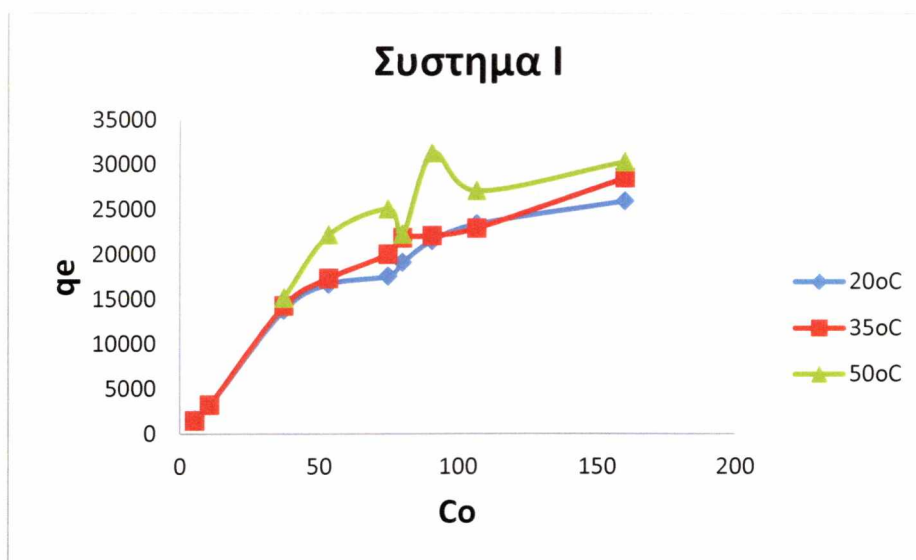
Διάγραμμα 6. Η προσρόφηση του Mn από τα συστήματα I,II, Ζεόλιθου, και του γκαιτίτη (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση Mn (mg/l) στην ισορροπία στους 50 °C.

### 3.4. Προσρόφηση μαγγανίου από κάθε εδαφοβελτιωτικό στους 20, 35, και 50°C



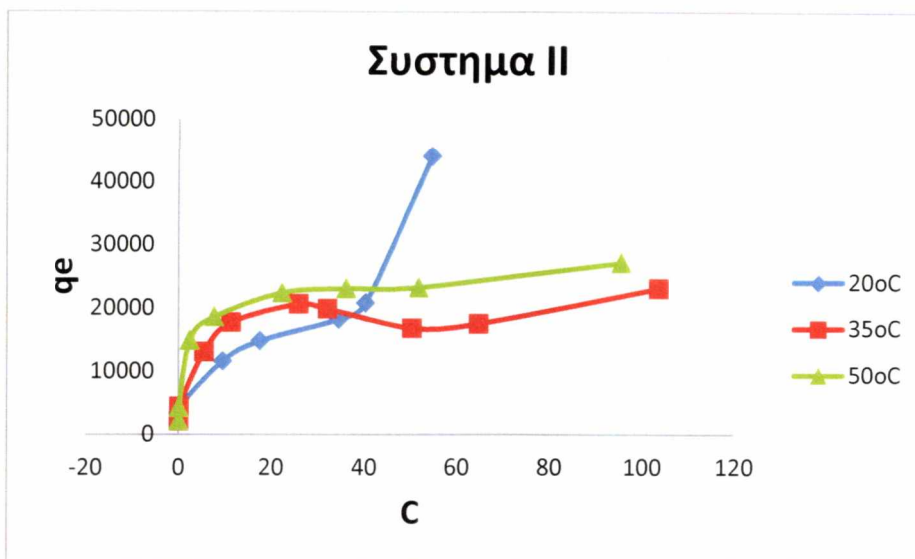
Διάγραμμα 7. Η προσρόφηση του Mn από το σύστημα I (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση Mn (mg/l) στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 20 °C, 35 °C και 50°C.

Στο διάγραμμα 7 και 8 παρατηρούμε ότι το Σύστημα I παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση Mn (mg/l) στην ισορροπία και την αρχική συγκέντρωση Mn αντίστοιχα στην θερμοκρασία των 50°C, στην συνέχεια ακολουθεί η θερμοκρασία των 35°C και τέλος την μικτότερη προσρόφηση την παρατηρούμε στην θερμοκρασία των 20°C.

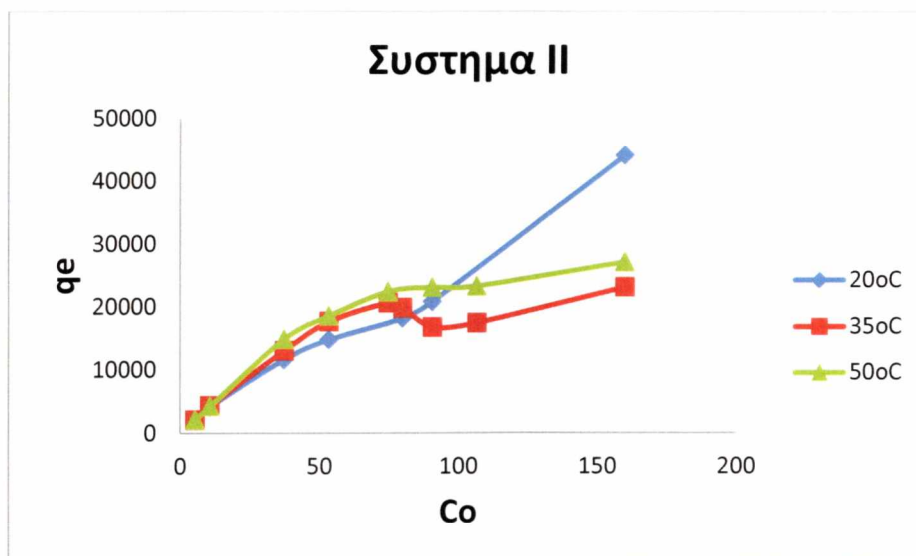


**Διάγραμμα 8.** Η προσρόφηση του Mn από το σύστημα I (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση Mn (mg/l) στο διάλυμα στις θερμοκρασίες 20°C, 35°C και 50°C.

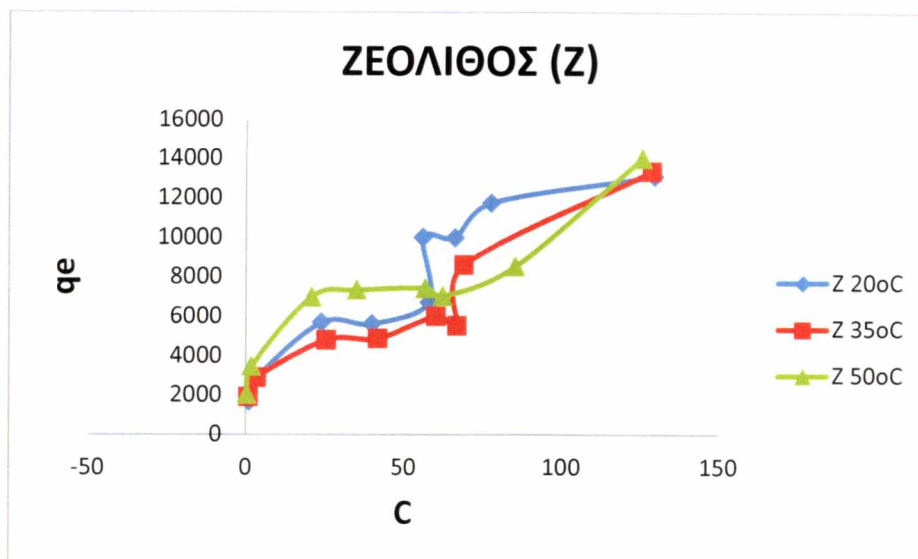
Στο διάγραμμα 9 και 10 παρατηρούμε ότι το Σύστημα I I παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση Mn (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση και την συγκέντρωση Mn (mg/l) στην ισορροπία στην θερμοκρασία των 50°C, στην συνέχεια ακολουθεί η θερμοκρασία των 35°C και τέλος την μικτότερη προσρόφηση την παρατηρούμε στην θερμοκρασία των 20°C.



Διάγραμμα 9. Η προσρόφηση του Mn από το σύστημα II (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση Mn (mg/l) στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 20 °C, 35 °C και 50°C.



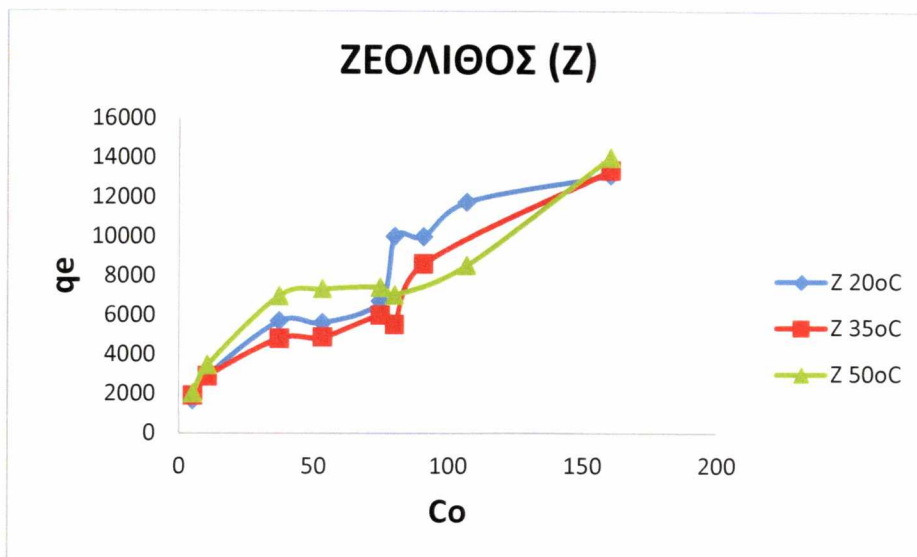
Διάγραμμα 10. Η προσρόφηση του Mn από το σύστημα II (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση Mn (mg/l) στο διάλυμα στις θερμοκρασίες 20 °C, 35 °C και 50°C.



**Διάγραμμα 11.** Η προσρόφηση του Mn από το ζεόλιθο (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση Mn (mg/l) στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 20 °C, 35 °C και 50 °C.

Στο διάγραμμα 11 παρατηρούμε ότι ο Ζεόλιθος (Z) παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση Mn (σε mg/kg) όταν η συγκέντρωση Mn στην ισορροπία κυμαίνεται από 0 έως 56 mg/l στην θερμοκρασία των 50°C, στην συνέχεια ακολουθεί η θερμοκρασία των 35°C και τέλος την μικρότερη προσρόφηση την παρατηρούμε στην θερμοκρασία των 20°C. Στη συνέχεια παρατηρούμε ότι αυξανόμενης της συγκέντρωσης Mn στην ισορροπία από 56 σε 125 mg/l η συμπεριφορά του ζεόλιθου αλλάζει παρατηρώντας την μεγαλύτερη προσρόφηση στην θερμοκρασία των 20°C, στην συνέχεια ακολουθεί η θερμοκρασία των 35°C και τέλος την μικτότερη προσρόφηση την παρατηρούμε στην θερμοκρασία των 50 °C.

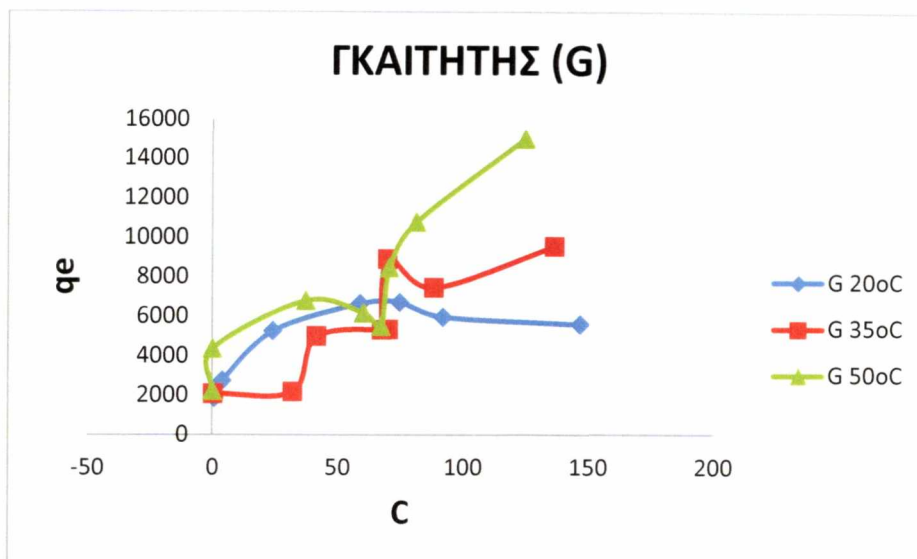




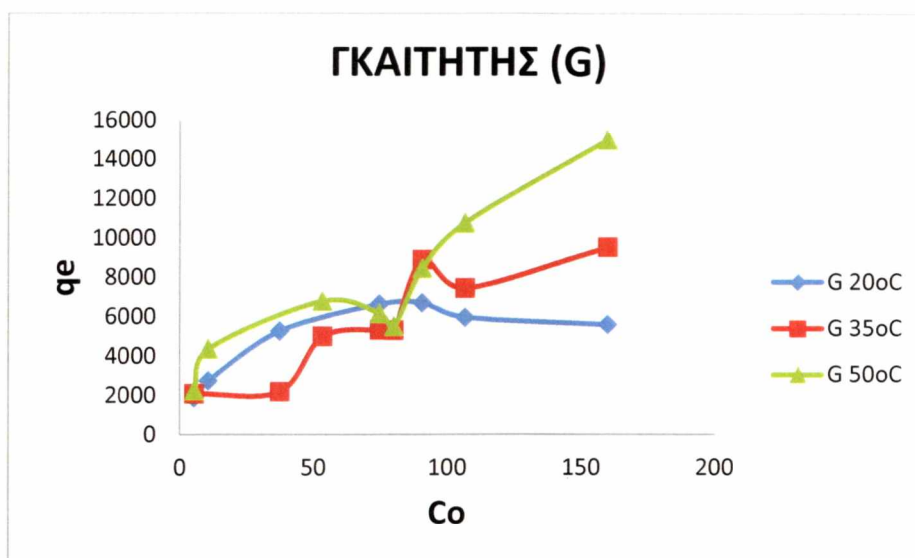
**Διάγραμμα 12.** Η προσρόφιση του Mn από το ζεόλιθο (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση Mn (mg/l) στο διάλυμα στις θερμοκρασίες 20 °C, 35 °C και 50 °C.

Στο διάγραμμα 12, παρατηρούμε ότι ο Ζεόλιθος (Z) παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφιση Mn (σε mg/kg) όταν η αρχική συγκέντρωση Mn κυμαίνεται από 0 έως 74,0 mg/l στην θερμοκρασία των 50°C, στην συνέχεια ακολουθεί η θερμοκρασία των 35°C και τέλος την μικτότερη προσρόφιση την παρατηρούμε στην θερμοκρασία των 20°C. Στη συνέχεια παρατηρούμε ότι αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης Mn από 74,0 σε 160 mg/l η συμπεριφορά του ζεόλιθου αλλάζει παρατηρώντας την μεγαλύτερη προσρόφιση στην θερμοκρασία των 20°C, στην συνέχεια ακολουθεί η θερμοκρασία των 35°C και τέλος την μικτότερη προσρόφιση την παρατηρούμε στην θερμοκρασία των 50°C.

Στο διάγραμμα 13, παρατηρούμε ότι ο Γκαιίτης (G) παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφιση Mn (σε mg/kg) όταν η συγκέντρωση Mn στην ισορροπία κυμαίνεται από 0 έως 67,0 mg/l στην θερμοκρασία των 50°C, στην συνέχεια ακολουθεί η θερμοκρασία των 20°C και τέλος την μικρότερη προσρόφιση την παρατηρούμε στην θερμοκρασία των 35°C. Στη συνέχεια παρατηρούμε ότι αυξανόμενης της συγκέντρωσης Mn στην ισορροπία από 67,0 σε 146 mg/l η συμπεριφορά του ζεόλιθου αλλάζει παρατηρώντας την μεγαλύτερη προσρόφιση στην θερμοκρασία των 50°C, στην συνέχεια ακολουθεί η θερμοκρασία των 35°C και τέλος την μικρότερη προσρόφιση την παρατηρούμε στην θερμοκρασία των 20°C.



**Διάγραμμα 13.** Η προσρόφιση του Mn από το γκαϊτίτη (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση Mn (mg/l) στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C.



**Διάγραμμα 14.** Η προσρόφιση του Mn από το γκαϊτίτη (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση Mn (mg/l) στο διάλυμα στις θερμοκρασίες 20 °C, 35 °C και 50 °C.

Στο διάγραμμα 14, παρατηρούμε ότι ο Γκαϊτίτης (G) παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφιση Mn (σε mg/kg) όταν η αρχική συγκέντρωση Mn κυμαίνεται από 0 έως 74 mg/l στην θερμοκρασία των 50°C, στην συνέχεια ακολουθεί η θερμοκρασία των 20°C και τέλος την μικτότερη προσρόφιση την παρατηρούμε στην θερμοκρασία των 35°C. Στη συνέχεια παρατηρούμε ότι

αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης Mn από 74 σε 160 mg/l η συμπεριφορά του ζεόλιθου αλλάζει, η μεγαλύτερη προσρόφιση παρατηρείται στην θερμοκρασία των 50°C, ακολουθεί η προσρόφιση στους 35°C και η μικρότερη προσρόφιση την παρατηρείται στην θερμοκρασία των 20°C.

### 3.5 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφισης Mn στις ισόθερμες Freundlich, Langmuir και Temkin

Πίνακας I. Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφισης Mn της ισόθερμης του Langmuir για το Σύστημα I, II, Ζεόλιθο και Γκαιτίτη στις τρεις θερμοκρασίες.

Langmuir-Σ I					
θερμοκρασία	a	b	R <sup>2</sup>	q <sub>emax</sub>	K
20	0,00064	0,0000 3	0,94	33333	0,046
35	0,00057	0,0000 3	0,89	33333	0,052
50	0,00008	0,0000 3	0,98	33333	0,375
Langmuir-ΣII					
θερμοκρασία	a	b	R <sup>2</sup>	q <sub>emax</sub>	K
20	3,63147	0,0190 7	0,82	52,43	0,005
35	0,00017	0,0000 5	0,96	20000	0,294
50	0,00011	0,0000 4	0,99	25000	0,364
Langmuir-Ζεολιθος (Z)					
θερμοκρασία	a	b	R <sup>2</sup>	q <sub>emax</sub>	K
20	0,00218	0,0000 7	0,77	14286	0,032

35	0,00298	0,0000 8	0,6	12500	0,029
50	0,00152	0,0000 8	0,8	12500	0,053
<b>Langmuir-Γκαϊτήτης (G)</b>					
<b>θερμοκρασία</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>max</sub></b>	<b>K</b>
20	0,00001	0,0001 7	0,98	5882	17
35	0,00544	0,0000 8	0,42	12500	0,015
50	0,00198	0,0000 8	0,59	12500	0,040

Ο πίνακας I, παριστά τις τιμές του  $a, b, K$  και  $R^2$  καθώς επίσης και την μέγιστη προσρόφηση του Mn ( $q_{max}$ ) από το σύστημα I, II, Ζεόλιθο και Γκαϊτήτη στις τρεις θερμοκρασίες, των 20°C, 35°C, και 50 °C, η οποία υπολογίστηκε από την εξίσωση της ισόθερμης Langmuir. Η ισόθερμος Langmuir παριστά την συγκέντρωση του Mn στην ισοροπία (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης του Mn στην Ισοροπία (mg/l) και του ποσού του προσροφούμενου Mn (mg/kg) από τα υλικά που μελετήθηκαν. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του  $a$  ( $a=1/K \cdot q_{max}$ ), από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του  $b$  ( $b=1/q_{max}$ ), και την σταθερά  $K$  ( $K^*=1/a \cdot q_{max}$ ), ενώ η τιμή του  $R^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Langmuir. Από τον πίνακα I προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση Mn από το σύστημα I σε όλες τις θερμοκρασίες είναι η ίδια και ισούται με 33333 mg/kg. Από τον πίνακα I προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση Mn από το σύστημα II στους 25 °C και είναι 33333 mg/kg, στους 40°C 20000 mg/kg ενώ στους 60 °C 25000mg/kg. Στο σύστημα I και II η τιμή του  $a$  μειώνετε ενώ του  $K$  αυξάνετε με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η τιμή του  $b$  στο σύστημα I παραμένει σταθερή με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η τιμή του  $b$  στο σύστημα II αυξάνει καθώς αυξάνετε η θερμοκρασία από 20°C σε 35 °C και μειώνετε καθώς αυξάνετε η θερμοκρασία στους 50 °C. Οι τιμές του  $R^2$  για το σύστημα I αποδεικνύουν καλύτερη προσαρμογή των

πειραματικων δεδομένων στην ισόθερμο Langmuir στους 50 °C από ότι στους 20 °C και 35°C αντίστοιχα. Οι τιμές του  $R^2$  για το σύστημα II αποδεικνιουν καλύτερη προσαρμογή των πειραματικων δεδομένων στην ισόθερμο Langmuir στους 50 °C από ότι στους 35 °C και 20°C αντίστοιχα.

Από τον πίνακα I προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση Mn από τον ζεόλιθο παρατηρείτε στην θερμοκρασία των 20 °C και είναι 14286 mg/kg, ενώ στους 35 και 50 °C είναι 12500 mg/kg. Η τιμή του  $a$  αυξάνει λίγο καθώς αυξάνει η θερμοκρασία από τους 20°C στους 35°C ενώ στην συνέχεια μειώνετε καθώς αυξάνει η θερμοκρασία από τους 35 °C στους 50°C. Η τιμή του  $K$  μειώνετε καθώς αυξάνει η θερμοκρασία από τους 20 °C στους 35°C ενώ στην συνέχεια αυξάνει καθώς αυξάνει η θερμοκρασία από τους 35 °C στους 50°C . Η τιμή του  $b$  παραμένει σταθερή με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι τιμές του  $R^2$  αποδεικνιουν καλύτερη προσαρμογή των πειραματικων δεδομένων στην ισόθερμο Langmuir στους 50 °C από ότι στους 20 °C και 35°C αντίστοιχα

Από τον πίνακα I προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση Mn από τον γκαιτίτη παρατηρείτε στις θερμοκρασίες των 35°C και 50°C και είναι 12500 mg/kg, ενώ στην θερμοκρασία των 20 οC η μέγιστη προσρόφηση είναι 5882 mg/kg. Η τιμή του  $a$  αυξάνει καθώς αυξάνει η θερμοκρασία από τους 20°C στους 35°C και στην συνέχεια μειώνετε καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, ενώ το  $K$  είναι πολύ αυξημένο στην θερμοκρασία των 20°C στην συνέχεια μειώνετε καθώς αυξάνει η θερμοκρασία από 35°C στους 50°C . Η τιμή του  $b$  μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι τιμές του  $R^2$  αποδεικνύουν άριστη προσαρμογή των πειραματικων δεδομένων στην ισόθερμο Langmuir μόνο στους 25°C .

**Πίνακας II. Οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφησης Mn όπως προσδιορίστηκαν από την ισοθερμη του Freundlich για το Σύστημα I , II, Ζεόλιθο και Γκαιτίτη στις θερμοκρασίες 20,35,50 °C**

Freundlich-ΣΙ(Z-G)				Freundlich-ΣII(Z-G)		
Θερμοκρασία	$\beta$	$\alpha$	$R^2$	$\beta$	$\alpha$	$R^2$
20	3,322	0,624	0,803	3,81	0,33	0,908
35	3,462	0,562	0,661	3,797	0,306	0,901
50	4,286	0,099	0,753	3,896	0,314	0,93
Freundlich-Ζεολιθο (Z)				Freundlich-Γκαιτίτης (G)		

Θερμοκρασία	$\beta$	$\alpha$	$R^2$		$\beta$	$\alpha$	$R^2$
20	3,185	0,427	0,942		3,306	0,252	0,913
35	3,271	0,319	0,857		3,387	0,208	0,551
50	3,449	0,27	0,932		3,654	0,146	0,708

Ο πίνακα II παριστά τις τιμές των  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $R^2$  των σταθερών προσρόφησης Mn όπως προσδιορίστηκαν από την ισοθερμη του Freundlich για το Σύστημα I, II, Ζεόλιθο και Γκαιτίτη στις θερμοκρασίες 20,35,50 °C. Η ισοθερμη του Freundlich ( $\log q = \alpha \log C + \beta$ ) παριστάνει τον  $\log$  της συγκέντρωσης ισορροποίας σε συναρτηση με τον  $\log$  της προσροφούμενης ποσότητας Mn. Το  $\beta$  είναι η τιμή του σημείου τομής της ευθείας με τον άξονα  $y(\log q)$  το  $\alpha$  η κλίση της ευθείας και το  $R^2$  ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης των πειραματικών δεδομένων με την ισοθερμη Freundlich

Από τον πίνακα II προκύπτει ότι ο ρυθμός προσρόφησης του Mn ( $\alpha$ ) από το Σύστημα I μειώνετε καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, ενώ η προσρόφηση ( $\beta$ ) αυξάνει καθώς αυξάνει η θερμοκρασία. Η καλύτερη προσαρμογή στην εξίσωση Freundlich ( $R^2$ ) προκύπτει στην θερμοκρασία των 20°C και η χειρότερη στους 35°.

Από τον πίνακα II προκύπτει ότι ο ρυθμός προσρόφησης του Mn ( $\alpha$ ) από το Σύστημα II μειώνετε καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, ενώ η προσρόφηση ( $\beta$ ) έχει μια μικρή πτώση στους 35°C και αυξάνει πάλι καθώς αυξάνει η θερμοκρασία. Από τις τιμές του  $R^2$  η καλύτερη προσαρμογή στην εξίσωση Freundlich προκύπτει στην θερμοκρασία των 50°C και την χειρότερη στους 35°C.

Από τον πίνακα II προκύπτει ότι ο ρυθμός προσρόφησης του Mn ( $\alpha$ ) από το Ζεόλιθο (Z) μειώνετε καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, ενώ η προσρόφηση ( $\beta$ ) αυξάνει καθώς αυξάνει η θερμοκρασία. Από τις τιμές του  $R^2$  η καλύτερη προσαρμογή στην εξίσωση Freundlich προκύπτει στην θερμοκρασία των 20°C και την χειρότερη στους 35°C. Ο πίνακα (3.10) παριστά τις τιμές των  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $R^2$ . Το  $\alpha$  είναι η τιμή του σημείου τομής της ευθείας με τον άξονα  $y(\log q)$  το  $\beta$  η κλίση της ευθείας και το  $R^2$  ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης των πειραματικών δεδομένων με την ισοθερμη Freundlich

Από τον πίνακα II προκύπτει ότι ο ρυθμός προσρόφησης του Mn ( $\alpha$ ) από το γκαιτίτη μειώνετε καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, ενώ η προσρόφηση ( $\beta$ ) αυξάνει καθώς αυξάνει η θερμοκρασία. Από τις τιμές του  $R^2$  προκύπτει ότι την καλύτερη προσαρμογή στην εξίσωση Freundlich είχαμε στην θερμοκρασία των 20°C και την χειρότερη στους 35°C.

Πίνακας III. Οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) και οι σταθερές ( $a$ ,  $b$ ) της εξίσωσης Temkin για την προσρόφηση του Mn από το σύστημα I,II, τον ζεόλιθο και τον γκαιτήτη στις θερμοκρασίες 20, 35 και 50 °C .

Temkin -ΣI(Z-G)				Temkin -ΣII(Z-G)		
Θερμοκρασία	$a$	$b$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$
20	5741	-114,4	0,944	3668	10587	0,577
35	5655	2168	0,846	2726	9110	0,918
50	2149	19934	0,7	3216	11816	0,995
Temkin -Zeόλιθο (Z)				Temkin -Γκαιτήτης (G)		
Θερμοκρασία	$a$	$b$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$
20	2248	36,61	0,787	949,8	1925	0,873
35	1590	945,9	0,593	904,7	2586	0,453
50	1443	2862	0,727	845,07	5338,21	0,5

Η εξίσωση Temkin παριστά το  $\ln$  της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα Mn από το Σύστημα I, II, τον ζεόλιθο και τον γκαιτήτη στις θερμοκρασίες 20, 35 και 50 °C . Το σημείο τομής κάθε ευθείας με τον άξονα του  $y(q_e)$  δίνει την τιμή του  $b$  ενώ η κλίση κάθε ευθείας δίνει την τιμή του  $a$ .

Ο πίνακας III, παριστά τις τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) και τις σταθερές ( $a$ ,  $b$ ) της εξίσωσης Temkin για την προσρόφηση του Mn από το σύστημα I,II, τον ζεόλιθο και τον γκαιτήτη στις θερμοκρασίες 20, 35 και 50. Από τον πίνακα III, προκύπτει ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας οι τιμές του  $a$  μειώνονται ενώ του  $b$  αυξάνονται. Οι τιμές του  $R^2$  αποδεικνύουν καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Temkin στους 20°C από ότι στους 35 °C και 50°C αντίστοιχα για το σύστημα I, στους 50°C από ότι στους 35 °C και 20°C αντίστοιχα για το σύστημα II, στους 20°C από ότι στους 50 °C και 35°C αντίστοιχα για τον ζεόλιθο και στους 20°C από ότι στους 50°C και 35°C αντίστοιχα για τον γκαιτήτη.

### 3.6 Θερμοδυναμική

#### 3.6.1 Μελέτη της συμπεριφοράς της θερμοκρασίας στην προσρόφηση $Mn$ από το Σύστημα I,II, ζεόλιθο και γκαιίτη.

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



της ελεύθερης κατά Gibbs ενέργειας ( $\Delta G^0$ ) υποδηλώνει ότι η προσρόφηση είναι μία θερμοδυναμικώς αυθόρμητη αντίδραση. Οι θετικές τιμές της  $\Delta H^0$  υποδηλώνουν ότι η προσρόφηση είναι μία ενδόθερμη διεργασία στις περιπτώσεις των υλικών συστήματος I, γκαιτίτη και ζεόλιθου ενώ η αρνητική τιμή του  $\Delta H^0$  στην περίπτωση του συστήματος II υποδηλώνει μία εξώθερμη αντίδραση. Οι θετικές τιμές της  $\Delta S^0$  κατά τη διεργασία προσρόφησης των ιόντων μαγγανίου από τα τέσσερα υλικά υποδηλώνει μια αύξηση της αταξίας (αυξάνεται η τυχαία κίνηση των ιόντων μαγγανίου) μεταξύ της διεπιφάνειας της προσροφητικής ουσίας - διαλύματος κατά τη διάρκεια της προσρόφησης.

#### 4. Αποτελέσματα προσρόφησης του Ψευδαργύρου.

##### 4.1 Προσρόφηση Zn από τα υλικά προσρόφησης στις διάφορες θερμοκρασίες

Οι Πίνακες V, VI οι οποίοι προέκυψαν από τις γραφικές παραστάσεις της ποσότητας του Zn που προσροφάται  $q_e$  (σε mg/kg) από τον ζεόλιθο, τον γκαιτίτη και τα συστήματα I, II σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του ψευδαργύρου  $C_0$  (mg/l) ή την συγκέντρωση του ψευδαργύρου  $C$  (mg/l) στην ισορροπία, δείχνουν ότι ο ζεόλιθος, ο γκαιτίτης και τα συστήματα I, II παρουσιάζουν την μεγαλύτερη προσρόφηση (σε mg/kg) στην θερμοκρασία των 35°C, ακολουθεί η θερμοκρασία των 50°C και τέλος η θερμοκρασία των 20°C.

Πίνακας V. Υλικά προσρόφησης, εξίσωση προσρόφησης του Ψευδαργύρου ( $q_e$  mg/kg) από το υλικά προσρόφησης σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του Ψευδαργύρου ( $C_0$  mg/l) στις θερμοκρασίες 20°C, 35°C και 50°C και το συντελεστή γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ).

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 20 °C		
ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ $q_e = a + bC_0$	$R^2$
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$q_e = 39,6C_0 + 2156$	0,94
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$q_e = 68,3C_0 + 105,29$	0,99
ΣΥΣΤΗΜΑ I	$q_e = 102,0C_0 + 10372$	0,77

ΣΥΣΤΗΜΑ ΙΙ	$q_e = 66,3C_o + 12956$	0,97
<b>ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ</b>		
35 °C		
<b>ΥΛΙΚΑ</b> <b>ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ</b>	<b>ΕΞΙΣΩΣΗ</b> $q_e = a +$ $bC_o$	<b>R<sup>2</sup></b>
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$q_e = 71,0C_o + 4043,5$	0,70
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$q_e = 189,0C_o - 0,1958$	0,99
ΣΥΣΤΗΜΑ Ι	$q_e = 187,9C_o + 82,024$	0,99
ΣΥΣΤΗΜΑ ΙΙ	$q_e = 190,6C_o + 452,23$	0,99
<b>ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ</b>		
50°C		
<b>ΥΛΙΚΑ</b> <b>ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ</b>	<b>ΕΞΙΣΩΣΗ</b> $q_e = a +$ $bC_o$	<b>R<sup>2</sup></b>
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$q_e = 74,9C_o + 2247,8$	0,94
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$q_e = 166,5C_o + 3874,7$	0,99
ΣΥΣΤΗΜΑ Ι	$q_e = 151,6C_o - 959,22$	0,88
ΣΥΣΤΗΜΑ ΙΙ	$q_e = 137,7C_o +$ $1706,2$	0,97

Πίνακας VI. Υλικά προσρόφησης, εξίσωση προσρόφησης του Ψευδαργύρου ( $q_e$  mg/kg) από το υλικά προσρόφησης σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του Ψευδαργύρου στην ισορροπία ( $C_e$  mg/l) στις θερμοκρασίες 20 °C, 35 °C και 50°C και τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ).

<b>ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 20</b> °C		
<b>ΥΛΙΚΑ</b> <b>ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ</b>	<b>ΕΞΙΣΩΣΗ</b> $q_e = a + R^2$ $bC_e$	
<b>ΖΕΟΛΙΘΟΣ</b>	$q_e = 48,8C_e + 2831,1$	0,90
<b>ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ</b>		
<b>ΣΥΣΤΗΜΑ Ι</b>	$q_e = 130,5C_e + 21711$	0,43
<b>ΣΥΣΤΗΜΑ ΙΙ</b>	$q_e = 98,2C_e + 19975$	0,93
<b>ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 35</b> °C		
<b>ΥΛΙΚΑ</b> <b>ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ</b>	<b>ΕΞΙΣΩΣΗ</b> $q_e = a + R^2$ $bC_e$	
<b>ΖΕΟΛΙΘΟΣ</b>	$q_e = 74,5C_e + 8378$	0,35
<b>ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ</b>	$q_e = 23940C_e + 2329,7$	0,97
<b>ΣΥΣΤΗΜΑ Ι</b>	$q_e = 51354C_e + 13981$	0,85
<b>ΣΥΣΤΗΜΑ ΙΙ</b>	$q_e = 29082C_e + 23691$	0,94
<b>ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 50</b> °C		
<b>ΥΛΙΚΑ</b> <b>ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ</b>	<b>ΕΞΙΣΩΣΗ</b> $q_e = a + R^2$ $bC_e$	
<b>ΖΕΟΛΙΘΟΣ</b>	$q_e = 116,5C_e + 4086,3$	0,86
<b>ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ</b>	$q_e = 216,6C_e + 10415$	0,99
<b>ΣΥΣΤΗΜΑ Ι</b>	$q_e = 440,4C_e + 4569,8$	0,86
<b>ΣΥΣΤΗΜΑ ΙΙ</b>	$q_e = 361,4C_e + 8689,9$	0,65

Από τις τιμές του  $R^2$  του πίνακα V προκύπτει ότι η προσρόφηση του ψευδαργύρου (mg/kg) από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν και σε όλες τις θερμοκρασίες αυξάνει γραμμικά καθώς αυξάνει η αρχική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο διάλυμα.

Από τις τιμές του  $R^2$  του πίνακα VI προκύπτει ότι η προσρόφηση του ψευδαργύρου (mg/kg) από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν και σε όλες τις θερμοκρασίες, εκτός του Συστήματος I στους  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , του Συστήματος II στους  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , και του Ζεόλιθου στους  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , αυξάνει γραμμικά καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στην ισορροπία.

#### 4.2 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Ψευδαργύρου στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.

Η εξίσωση Langmuir, παριστάνει την συγκέντρωση του ψευδαργύρου στην ισορροπία  $C$  (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στην ισορροπία  $C$  (mg/l) και το ποσό του προσροφούμενου ψευδαργύρου  $q_e$  (mg/kg) από κάθε υλικό που μελετήθηκε στις θερμοκρασίες των  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $35\text{ }^\circ\text{C}$  και  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα  $y$  προκύπτει η τιμή του  $a$ , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του  $b$ , ενώ η τιμή του  $R^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Langmuir.

**Πίνακας VII. Οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης και οι σταθερές της ισόθερμης του Langmuir ( $q_{\max}$  = μέγιστη προσρόφηση και σταθερά  $K$ ) της προσρόφησης του Ψευδαργύρου από τον Ζεόλιθο, Γεραιτάτη και τα συστήματα I, II στις τρεις θερμοκρασίες.**

LANGMUIR							Zn		
ΥΛΙΚΑ	$q_{\max}$			K			$R^2$		
	$20\text{ }^\circ\text{C}$	$35\text{ }^\circ\text{C}$	$50\text{ }^\circ\text{C}$	$20\text{ }^\circ\text{C}$	$35\text{ }^\circ\text{C}$	$50\text{ }^\circ\text{C}$	$20\text{ }^\circ\text{C}$	$35\text{ }^\circ\text{C}$	$50\text{ }^\circ\text{C}$

Zeolite	20000	20000	20000	0,01	0,25	0,07	0,61	0,99	0,90
Geothite	-	10000	12500	-	0,33	0,4	-	-	0,98
<b>ΣΥΣΤΗΜ Α I</b>	33333	50000	50000	0,3	10	0,06	0,99	0,89	0,50
<b>ΣΥΣΤΗΜ Α II</b>	33333	100000	50000	0,03	2,5	0,03	0,99	0,97	0,96

Ο Πίνακας VII. παριστάνει τις τιμές της μέγιστης προσρόφησης  $q_{max}$  του ψευδαργύρου από τα υλικά που μελετήθηκαν στις θερμοκρασίες των 20°C, 35°C και 50 °C οι οποίες υπολογίστηκαν από την εξίσωση της ισόθερμης Langmuir ( $b=1/q_{max}$ ), τις τιμές της σταθεράς  $K(a=1/K*q_{max})$  και  $R^2$ . Από τον πίνακα VII προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση του ψευδαργύρου από τον ζεόλιθο δεν μεταβάλλεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 20 έως τους 50 °C και είναι 20000 mg/kg ,του γκαϊτίτη αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. από τους 35 έως τους 50 °C και είναι 10000 και 12500 mg/kg αντίστοιχα. Η μέγιστη προσρόφηση του ψευδαργύρου από το σύστημα I, II αυξάνει καθώς αυξάνει η θερμοκρασίας από τους 20 έως τους 35 °C από τα 33333 στα 50000 και 100000 mg/kg αντίστοιχα Η τιμή της K αυξάνει καθώς για όλα τα υλικά καθώς αυξάνει η θερμοκρασία από τους 20°C στους 35°C και στην συνέχεια μειώνεται καθώς αυξάνει η θερμοκρασία από τους 35°C στους 50°C. Η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Langmuir στους 20 °C για το σύστημα I, II μετά στους 35 °C για τον ζεόλιθο και τα συστήματα I, II και τέλος στους 50 °C για τον ζεόλιθο τον γκαϊτίτη και το σύστημα II. Οι τιμές του  $R^2$  για τον γκαϊτίτη στην θερμοκρασία των 20°C και του συστήματος I στην θερμοκρασία των 50 C αποδεικνύουν ότι τα πειραματικά δεδομένα για τον γκαϊτίτη στην θερμοκρασία των 20°C και του συστήματος I στην θερμοκρασία των 50 C δεν μπορούν να προσαρμοστούν στην ισόθερμο Langmuir επομένως τόσο η τιμή της  $q_{max}$  όσο και της K δεν είναι αξιόπιστες.

Η εξήσωση Freundlich. παριστάνει τον  $\log$  της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) σε συνάρτηση με τον  $\log$  της προσροφούμενης ποσότητας του ψευδαργύρου (q) από κάθε υλικό που μελετήθηκε στις θερμοκρασία των 20°C, 35°C και 50°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a, από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b ,ενώ η τιμή του  $R^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Freundlich.

Πίνακας VIII. Οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) και οι σταθερές της ισόθερμης του Freundlich (a,b) της προσρόφησης του Ψευδαργύρου από τον Ζεόλιθο, Γεραιτάτη και τα συστήματα I, II στις τρεις θερμοκρασίες.

FREUNDLICH							Zn		
ΥΛΙΚΑ	A			b			$R^2_F$		
	20 °C	35 °C	50 °C	20 °C	35 °C	50 °C	20 °C	35 °C	50 °C
Zeolite	610	2821	2344	0,56	0,446 3	0,46	0,86	0,82	0,94
Geothite	-	31110	34241	-	0,978 8	0,44	0,61	0,98	0,94
<b>ΣΥΣΤΗΜ A I</b>	17466	50466	30902	0,12	0,228	0,71	0,67	0,93	0,86
<b>ΣΥΣΤΗΜ A II</b>	63445	66069	50119	0,39	0,538 8	0,72	0,99	0,95	0,94

Ο πίνακας VIII παριστάνει τις τιμές του a, b, και  $R^2$  της προσρόφησης του ψευδαργύρου από τα υλικά που μελετήθηκαν στις θερμοκρασίες των 20°C, 35 °C και 50 °C οι οποίες υπολογίστηκαν από την εξίσωση της ισόθερμης Freundlich . Η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της προσρόφησης του ψευδαργύρου από τα υλικά που μελετήθηκαν στην ισόθερμο Freundlich στις θερμοκρασίες των 35 και 50°C και καλή προσαρμογή στην θερμοκρασία των 25 °C . Η τιμή του a αυξάνεται από τους 20 στους 35 και μειώνεται από τους 35 στους 50 για τον ζεόλιθο και τα συστήματα I, II . Το b μειώνεται από τους 20 στους 35 και αυξάνεται από τους 35 °C στους 50 °C.

Η ισόθερμος Temkin. παριστάνει τον  $\ln$  της συγκέντρωσης ισορροπίας (C ) σε συναρτησι με την προσροφούμενη ποσότητα του ψευδαργύρου από τον ζεόλιθο στις

θερμοκρασία των 20°C, 35°C και 50°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a, από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b, ενώ η τιμή του  $R_T^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Temkin.

**Πίνακας IX.** Οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) και οι σταθερές της ισόθερμης Temkin (a,b) της προσρόφησης του Ψευδαργύρου από τον Ζεόλιθο, Γκαιτίτη και τα συστήματα I, II στις τρεις θερμοκρασίες.

TEMKIN							Zn		
ΥΛΙΚΑ	A			b			$R^2$		
	20 °C	35 °C	50 °C	20 °C	35 °C	50 °C	20 °C	35 °C	50 °C
Zeolite	12028	8858	7312	4555	2199	2050	0,80	0,83	0,87
Geothite	-	22709	5780	-	5287	1470	-	0,89	0,97
<b>ΣΥΣΤΗΜ A I</b>	16852	50212	11361	2948	7832	5201	0,93	0,88	0,70
<b>ΣΥΣΤΗΜ A II</b>	14723	3167	44187	4285	11262	7033	0,97	0,86	0,85

Ο πίνακας IX. παριστάνει τις τιμές του a, b, και  $R^2$  της προσρόφησης του ψευδαργύρου από τα υλικά που μελετήθηκαν στις θερμοκρασίες των 20°C, 35 °C και 50 °C οι οποίες υπολογίστηκαν από την εξίσωση της ισόθερμης Temkin, Η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες. Η τιμή του a και b μειώνεται καθώς αυξάνει η θερμοκρασία από τους 20 °C στους 35 °C ενώ μειώνεται καθώς αυξάνει η θερμοκρασία από τους 35 °C στους 50 °C για ζεόλιθο, γκαιτίτη και σύστημα I ενώ για το σύστημα II μειώνεται καθώς αυξάνει η θερμοκρασία από τους 20 °C στους 35 °C και αυξάνει καθώς η θερμοκρασία αυξάνει από τους 35°C στους 50 °C.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### Mn

Τα συστήματα I και II παρουσιάζουν την μεγαλύτερη προσρόφηση Mn στους 50°C, και την μικρότερη στους 20°C

Ο Ζεόλιθος (Z) παρουσιάζει την μεγαλύτερη προσρόφηση στους 60°C, και την μικρότερη στους 20°C όταν η αρχική συγκέντρωση Mn κυμαίνεται από 0 έως 74,66 mg/l ή η συγκέντρωση Mn στην ισορροπία κυμαίνεται από 0 έως 56 mg/l. Το αντίστροφο παρατηρείται όταν η αρχική συγκέντρωση κυμαίνεται από 74,66 έως 160 mg/l, ή η συγκέντρωση Mn στην ισορροπία κυμαίνεται από 56 έως 125 mg/l

Όταν η αρχική συγκέντρωση Mn κυμαίνεται από 0 έως 74,66 mg/l ή η συγκέντρωση στην ισορροπία από 0 έως 67,13 mg/l, ο γκαιτίτης (G) παρουσιάζει την μεγαλύτερη προσρόφηση Mn (σε mg/kg) στην θερμοκρασία των 50°C και ακολουθεί η προσρόφηση Mn στην θερμοκρασία των 20°C και 35°C αντίστοιχα.

Όταν η αρχική συγκέντρωση Mn κυμαίνεται από 74,66 έως 160 mg/l ή η συγκέντρωση Mn στην ισορροπία από 67,13 έως 146 mg/l ο γκαιτίτης παρουσιάζει την μεγαλύτερη προσρόφηση Mn (σε mg/kg) στην θερμοκρασία των 50°C και ακολουθεί η προσρόφηση Mn στην θερμοκρασία των 35°C και 20°C αντίστοιχα.

Τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης του Mn από το σύστημα I είχαν την καλύτερη προσαρμογή στο μοντέλο Langmuir και μέγιστη προσρόφηση 33333 mg Mn/kg συστήματος I και στις τρεις θερμοκρασίες.

Τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης του Mn από το σύστημα II, ζεόλιθο και γκαιτίτη είχαν την καλύτερη προσαρμογή στο μοντέλο Freundlich. Με μέγιστη προσρόφηση 33333, 20000 και 25000 mg Mn/kg συστήματος II, 14285, 12500 και 12500 mg Mn/kg ζεολίθου και 5882, 12500 και 12500 mg Mn/kg γκαιτίτη στις θερμοκρασίες 20, 35 και 50 °C αντίστοιχα..

Η προσρόφηση του Mn από τον γκαιτίτη, ζεόλιθο και σύστημα I είναι μία ενδόθερμη αντίδραση, θερμοδυναμικά αυθόρμητη και η οποία παρουσιάζει αύξηση στην άτακτη κίνησης των ιόντων μαγγανίου στην επιφάνεια μεταξύ της προσροφητικής ουσίας και του διαλύματος.



Η προσρόφηση του Mn από το σύστημα II είναι μία εξώθερμη αντίδραση θερμοδυναμικά αυθόρμητη, η οποία παρουσιάζει αύξηση στην άτακτη κίνηση των ιόντων μαγγανίου στην επιφάνεια μεταξύ της προσροφητικής ουσίας και του διαλύματος.

Τέλος από την παρούσα μελέτη προκύπτει ότι η βελτίωση ύδατος επιβαρυσμένο με υψηλή συγκέντρωση Mn μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση ενός κιλού ζεόλιθου για κάθε 12500 mg Mn. Επιλέγεται ο Ζεόλιθος καθώς είναι το φθηνότερο υλικό από τα μελετηθέντα. Αν η συγκέντρωση του Mn είναι πολύ υψηλή και επιβάλλεται άμεση παρέμβαση τότε θα επιλέξουμε τη χρήση των συστημάτων καθώς παρουσιάζουν την μεγαλύτερη και ταχύτερη προσρόφηση 33333 mg Mn/kg συστήματος I, II έναντι των άλλων δύο και είναι φθηνότερα υλικά του γκαϊτίτη αλλά ακριβότερα του ζεόλιθου..

## **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

### **Zn**

Ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης, ο γκαϊτίτης και τα συστήματα I, II, παρουσιάζουν την καλύτερη προσρόφηση (σε mg/kg) του ψευδαργύρου (mg/l) στην θερμοκρασία των 50°C στην συνέχεια ακολουθεί η θερμοκρασία των 35°C και τέλος η θερμοκρασία των 20°C με την μικρότερη προσρόφηση.

Η προσρόφηση του ψευδαργύρου (mg/kg) από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν (ζεόλιθος, μπετονίτης, γκαϊτίτης και συστήματα I, II και σε όλες τις θερμοκρασίες αυξάνει γραμμικά καθώς αυξάνει η αρχική συγκέντρωση και η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στην ισορροπία.

Στους 20°C η μέγιστη προσρόφηση του ψευδαργύρου από τα υλικά που μελετήθηκαν είναι η ακόλουθη, σύστημα I, 33 g/kg, σύστημα II, 33 g/kg, ζεόλιθος 20 g/kg.

Στους 35°C η μέγιστη προσρόφηση του ψευδαργύρου από τα υλικά που μελετήθηκαν είναι η ακόλουθη, σύστημα I, 100 g/kg, σύστημα II, 50 g/kg, ζεόλιθος 20 g/kg και ο γκαϊτίτης 10 g/kg.

Στους 50°C η μέγιστη προσρόφηση του ψευδαργύρου από τα υλικά που μελετήθηκαν είναι η ακόλουθη, το σύστημα II, με 50 g/kg, μπετονίτης 50 g/kg, το σύστημα I, 50 g/kg, ο ζεόλιθος 20 g/kg και ο γκαιτίτης με 12,5 g/kg.

## ΓΕΝΙΚΑ

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του ψευδαργύρου από τα υλικά που μελετήθηκαν είχαν πολύ καλή προσαρμογή στην ισόθερμο Freundlich και καλή προσαρμογή στην Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες.

Προσδιορίστηκαν οι σταθερές  $a$  και  $b$  των ισόθερμων Freundlich και Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι προσδιορίζοντας την συγκέντρωση των του ψευδαργύρου σε ύδατα ποταμών, λιμνών κ.α. επιβαρυμένων με υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου μπορεί να υπολογισθεί η ποσότητα (κάθε υλικού που μελετήθηκε) που πρέπει να προστεθεί για να επιτευχθεί η συγκέντρωση του ψευδαργύρου που επιθυμείται. Έτσι γνωρίζοντας την συγκέντρωση ισορροπίας μπορούμε να προσδιορίσουμε την ποσότητα του ψευδαργύρου που μπορεί να προσροφηθεί από κάθε υλικό.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Adams F., 1965 Manganese in Black et al eds. Methods of soil Analysis. Part 2. Agronomy 9: 1011-1018. Am Soc. of Agron . Inc. Madison. Wis.
2. Bockman, O.C. 1994. Best Agricultural Practice for the Protection of Air. Proceedings No 360. The Fertilizer Society, Peterborough, U.K.
3. Cox, F. R., 1968. Development of a Yield Response Prediction and Manganese soil Test Interpretation for soybeans. Agron. J. 60: 521-524
4. Aristoskaya, T. V. , and L. V. Zykina, 1979. Microorganisms as Indicators of  $R_2O_2$  and Manganese accumulation processes in soils. Pochvovedenia. 1. pp 88.
5. Chili, L. M., 1954. Manganese and the Biology of the Olive Tree. Ann. sper. Agrar. (Rome) 8: 969-979
6. Audert, H., and M. Pinta, 1977. Trace Elements in Soils. Elsevier. Amsterdam. pp 395
7. Boardmann, N. K., 1975. Trace Elements in Photosynthesis In Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems. Nicholas, P. J. D. and Egan, A. R. eds. Academic Press. New York. pp 119.
8. Bollard E.C., 1953. Manganese Deficiency of Apricot. New Zealand. Jour. Sci. Tech. 34 A: 471-472
9. Boyton, D., A. Krochmal, and J. Konency, 1951. Leaf and Soil Analyses for Manganese in Relation to Intervinal Leaf Chlorosis in Some Sour Cherry, Peach and Apple Trees of New York. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 57: 1-8
10. Bradfield, R., L. P. Baitjer, and J. Oskamp, 1934. Soils in Relation to Fruit- Growing in New York. Part IV. The Significance of the Oxidation- Reduction Potential in Evaluating Soils for Orchard Purposes. New York (Cornell) Agr. Expt. Sta. Bull. 592 California Earth Minerals Corp., 2003. California Earth Minerals, [www.calearthminerals.com](http://www.calearthminerals.com), 4p.
11. Chapman, H. G., G. F. Liebic, and A.P. Vanselow, 1940. Some Nutritional Relationships, as Revealed by a Study of Mineral Deficiency.
12. Chapman, H. G., G. F. Liebic, and E. R. Parker, 1939. Manganese Studies on California Soils and Citrus Leaf Symptoms of Deficiency. Calif. Citograph 24 (12): 427,454, 25(1): 11-15.
13. Cheshire, M.V., M.L. Berrow, B. Goodman, and C. M. Mundie , 1977. Metal Distribution and Nature of Some Cu, Mn and V Complexes in fomic and Fulvic Fractions of Soil Organic Matter. Geochim. Cosmochim. Acta. 41 pp 1121.

14. Christidis, G. Physical and chemical properties of some bentonite deposits of Kimolos island, Greece.1997
15. Das, S., Hendry, M. Changes of crystal morphology of aged goethite over a range of pH (2-13) at 100°C. 2010
16. Dutta, P., Bronic, J. Mechanism of zeolite formation. 1994
17. Dyer, A. 1984. Uses of natural zeolites. Chemistry and Industry, 7: 241- 245p.
18. Feinecht, W.,H. P. Ostwald and V. Feinecht- Steimann, 1960. Helv. Chim. Acta 48: pp 1947.
19. Follet, R.H. and W. L. Lindsay, 1971. Changes in DTPA- extractable Zinc, Iron, Manganese and Copper in Soils Following Fertilization. Soil Sci, Soc. Am, Proc. 35:600-602.
20. Fried, M. and M. Peech, 1946. The Comparative Effects of Lime and Gypsum Upon Plants Grown on Acid Soils. Jour. Amer. Soc. Agron. 38:614-623.
21. Geering, H. R., J. F. Hodgson, and C. Sdano, 1969. Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution: IV. The Chemical state of Manganese in Soil Solution. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33: 81-85.
22. Gilkes, R. J., and R. M. McKenzie, 1988. In. Manganese in Soil and Plants, eds. Graham, R. D., Hannam, R. j. and Uren, N. C. Kluwer. Dordrecht. Chap.2
23. Gottardi, G. 1985. Natural Zeolites. Minerals and Rocks, 18.
24. Hambidge, G., 1941. Hunger Signs in Crops. Pub. By the Amer. Soc. Agron. And the Natl. Fertilizer Assoc. Washington. D. C.
25. Herries - Rees K., 1992. Minerals in detergents. Forever blowing bubbles. Ind. Miner, 11, 37-49
26. Hodgson, J. F., H. R. Geering, and W. A. Norvell, 1965. Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution: Partition Between Complexed and Uncomplexed Forms by Solvent Extraction. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29: 665-669
27. <http://www.aquahobby.gr>
28. <http://www.cen-online.org>
29. <http://el.wikipedia.org/wiki/N>
30. <http://www.isocon.gr/showprod.php?id=45>
31. <http://www.mindaf.org>
32. <http://sites.google.com/site/papertil/Home>
33. <http://www.sme.gr>
34. <http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>

35. [http: www.uigi.com/index.html](http://www.uigi.com/index.html)
36. Kleber, A., R. Mailander and W. Zech, 1998. Stratigraphic Approach to Alteration in Mineral Soils: The Heavy Metal Example. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62:1647-1650.
37. Kuzvart, M. 1984. Industrial Minerals and Rocks. *Developments in Economic Geology.* Elsevier. Amsterdam 454p
38. Leeper, G. W., 1970. Six Trace Elements in Soils, Melbourne University Press. Victoria. Australia.
39. Letunova, S. V., V. V. Kovalski, and L. P. Bochokova, 1976. Importance of Soil Microflora in Biogenic Migration of Manganese in Manganese Biochemical Province of Georgia. *Agrokhimiya.* 12. pp 88.
40. Marschner, H., V. Ronfield, and M. Kissel, 1986. *Pflanzen. J. plant Nutr.* 9 pp 695.
41. McMurtey, J. E. Jr. 1933. Distinctive Effects of the Deficiency of Certain Essential Elements on the Growth of Tobacco Plants in Solution Cultures. *U. S. Dept. Agr. Tech. Bull.* 340.
42. McMurtey, J. E. Jr. and W. O. Robinson, 1938. Neglected Soil Constituents that Affect Plant and Animal Development. *U.S. Dept. Agr. Yearbook* 807-829.
43. Mitchell, R. L., 1964. Trace Elements in Soils, in F.E. Bear(ed), *Chemistry of the Soils.* pp 320-368. Reinhold. New York. USA.
44. Μήτσιος I.K. 2000. Εδαφολογική μελέτη και εδαφολογικός χάρτης του αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην Περιοχή Βελεστίνου. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα.
45. Ponnampereuma, F. N., T.A. Loy, and E.M. Tianco, 1969. Redox equilibria in fluded soils:II. The manganese oxide systems. *Soils Science.* 108:48-57.
46. Prather, M., R.Derwent, D. Ehhalt, P. Fraser, E. Sanhueza, and X. Zhou, 1995. Other trace gases and atmospheric chemistry
47. Rowell, D.L., 1995. *Soil Science, Methods and Applications.* Longman Group UK Limited
48. Sherman, G. D., J. S. McHargue, and W.S. Hodgings, 1942. Determination of Active Manganese in soil. *Soil Sci.* 54:pp 253-257.
49. Smith, K.A., I.P. McTaggar, and H. Tsuruta, 1997. Emissions of N<sub>2</sub>O and NO associated with nitrogen fertilization in intensive agriculture and the potential for mitigation. *Soil Use and Management*
50. Snaider, H.J., 1943. Manganese in some Illinois Soils and Crops. *Soil Sci.* 56:187-195
51. Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28:1273-1285.

52. Ulrik Palmqvist, Elisabet Ahlberg, Lars Lovgren, and Staffan Sjoberg, 1997. *In Situ Voltammetric Determinations of Metal Ions in Goethite Suspensions: Single Metal Ion Systems*
53. Villar, V., Lloret, A. Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite. 2007.
54. Wada, K., A. Seirayosakol, M. Kimura, and Y Takai, 1978. The Process of Manganese Deposition. *Soil Sci Plant Nutr.* 24:pp 319.
55. Wadsley, A.D. and A. Walkley, 1951. *A. Rev. Pure. Appl. Chem.* 1. Pp 203.
56. Wallace, T., 1951. *The Diagnosis of Mineral Deficiencies in plants by visual Symptoms. A. color Atlas and Guide.* (2<sup>nd</sup> edition). Chemical Publishing.  
a. H. M. Stationery Office. London.
57. Willis M., 2002. From the horse's mouth. *Ind. Miner*, 11, 34-39.
58. Αναλογίδης, Δ. 2000. Έδαφος, θρεπτικά στοιχεία και φυτική παραγωγή. Εκδόσεις Αγρότυπος Α.Ε. Αθήνα
59. Ιωάννου Α. 2001. Σημειώσεις χημικής τεχνολογίας. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα χημείας.
60. Κοσιάρης Γ. 1991. Τα ορυκτά των φυσικών ζεόλιθων και προστασία του περιβάλλοντος. Ξάνθη Ι.Γ.Μ.Ε 5p.
61. Μήτσιος, Ι.Κ. 2001. Εδαφολογία. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα
62. Μήτσιος, Ι.Κ. 2004. Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα.
63. Μήτσιος, Ι.Κ. 2004. Γονιμότητα Εδαφών. Θρεπτικά στοιχεία φυτών και βαρέα μέταλλα. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000136963

