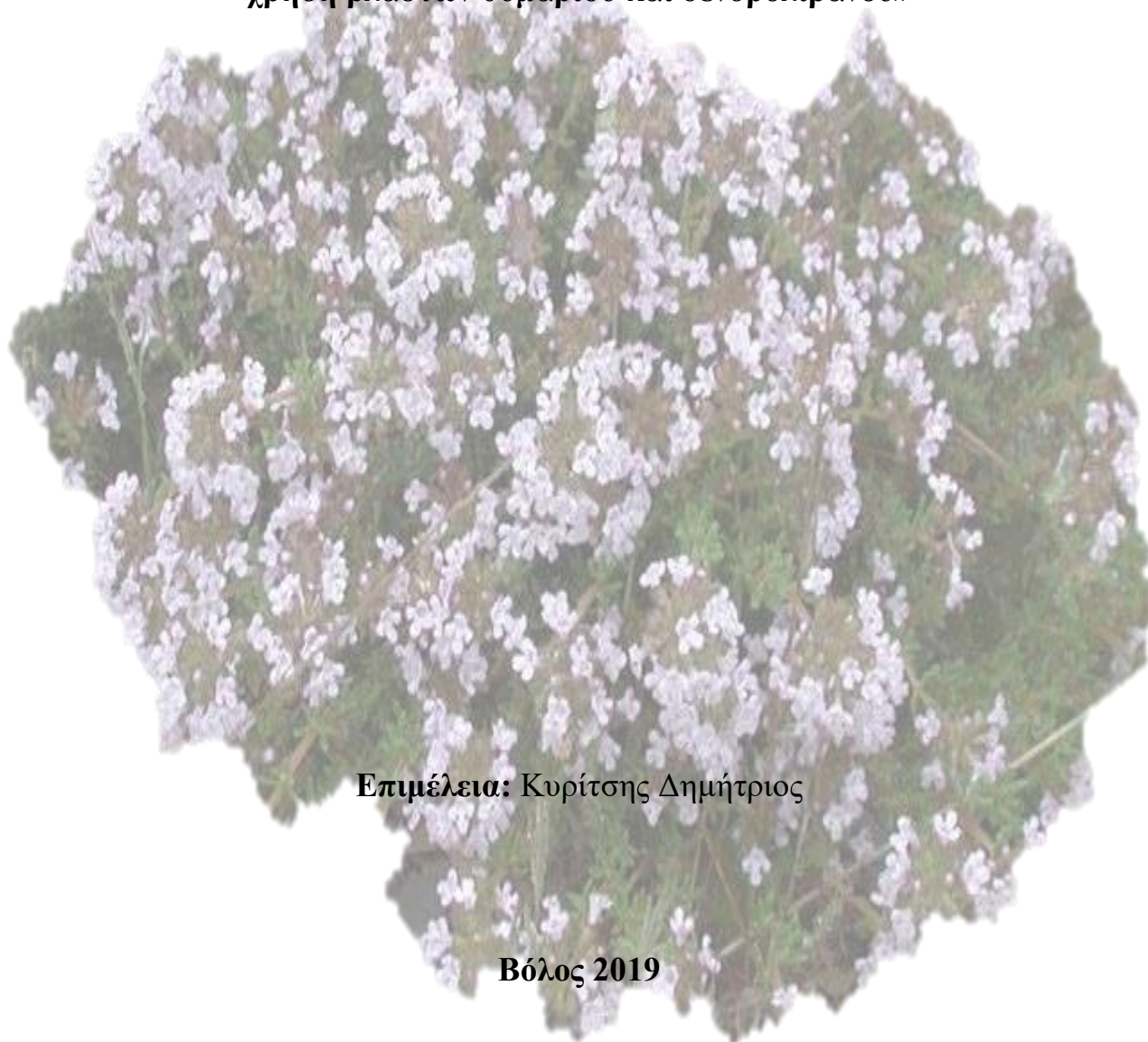


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ, ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ
ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πτυχιακή Διατριβή

**«Βελτίωση υδάτων επιβαρυνμένων με εξασθενές χρώμιο (Cr) με την
χρήση βλαστών θυμαριού και δενδρολίβανου»**



Επιμέλεια: Κυρίτσης Δημήτριος

Βόλος 2019

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα). Γ Αντικείμενο:Εδαφολογία,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Βασίλειος Αντωνιάδης, Αναπληρωτής Καθηγητής Αντικείμενο: Εδαφολογία,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ζαχαρίας Ιωάννου, Επίκουρος Καθηγητής Αντικείμενο: Επιστήμη Τροφίμων και
Διατροφής, Σχολή Περιβάλλοντος Πανεπιστήμιο Αιγαίου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Για την εκπόνηση της συγκεκριμένης διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Ανθούλα Δημήρκου η οποία με τη πολύτιμη καθοδήγηση της κατέστησε το εγχείρημα αυτό δυνατό. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Βασίλειο Αντωνιάδη και την Διδάκτορα Ευαγγελία Γκόλια οι οποίοι υποστήριξαν τις εργαστηριακές ασκήσεις του πειράματος της διατριβής με τον καλύτερο δυνατό τρόπο. Επίσης τον επίκουρο καθηγητή κ. Ζαχαρία Ιωάννου για τις επισημάνσεις του κειμένου της διατριβής. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, η οποία με υποστήριξε καθόλη τη διάρκεια αυτού του εγχειρήματος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρακάτω εργασία έγινε με σκοπό την εύρεση μεθόδων φιλικών προς το περιβάλλον για την απορρύπανση των εδαφών από βαρέα μέταλλα. Με το πρόβλημα της μόλυνσης εδαφών και υδάτων από εξασθενές χρώμιο να αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα είναι απαραίτητη η εύρεση νέων μεθόδων για την επίλυση του. Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε δενδρολίβανο και θυμάρι ακατέργαστο καθώς και ενεργοποιημένο με 4N H₂SO₄ και 3N HCl και κρίθηκε η ικανότητα τους να προσροφήσουν εξασθενές χρώμιο στις επιφάνειες τους. Από την μελέτη της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου προκύπτει ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου είναι πολυστρωματική αποτελούμενη από μονομοριακές στοιβάδες. Η μέγιστη προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού (3N HCl, 4N H₂SO₄) και δενδρολίβανου (3N HCl) είναι ίδια και ίση με 10000 mgCr/kg υλικού, ενώ από την επιφάνεια του δενδρολίβανου (4N H₂SO₄) είναι η μισή (5000 mg/kg υλικού). Από την μελέτη της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του μη ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου προκύπτει ότι το εξασθενές χρώμιο δεν προσροφάτε καθόλου. Από την μελέτη της κινητικής προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου προκύπτει ότι τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου μεταφέρονται από το διάλυμα στην επιφάνεια των υλικών με φυσική προσρόφηση και κατόπιν εισέρχονται στα εσωτερικά στρώματα των υλικών όπου παίρνει μέρος η χημική προσρόφηση.

Επομένως, για την απορρύπανση των υδάτων από το εξασθενές χρώμιο προτείνεται η χρήση του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου με 3N HCl λόγω χαμηλότερου κόστους από αυτού του 4N H₂SO₄.

Λέξεις κλειδιά: Δενδρολίβανο, θυμάρι, προσρόφηση Cr, κινητική προσρόφησης.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
1.Εισαγωγή.....	6
1.2 Βαρέα μέταλλα	7
1.2.1 Εξασθενές χρώμιο	7
1.2.1.1 Γενικά	7
1.2.2.2 Προέλευση.....	7
1.2.2.3 Χρήσεις.....	8
1.2.2.4 Συνέπειες στην υγεία	8
1.3 Υλικά προσρόφησης.....	9
1.3.1 Δενδρολίβανο	9
1.3.1.1 Προέλευση και μορφολογία.....	9
1.3.1.1 Έδαφος και τεχνικές άρδευσης και λίπανσης	9
1.3.1.2 Εχθροί και ασθένειες.....	10
1.3.1.3 Εγκατάσταση καλλιέργειας	10
1.3.1.4 Αποδόσεις.....	10
1.3.1.5 Χρήσεις και ιδιότητες	
1.3.2 Θυμάρι.....	11
1.3.2.1 Προέλευση και μορφολογία	11
1.3.2.2 Έδαφος και τεχνικές άρδευσης και λίπανσης.....	11
1.3.2.3 Εχθροί και ασθένειες	12
1.3.2.4 Εγκατάσταση καλλιέργειας	12
1.3.2.5 Αποδόσεις	13
1.3.2.6 Ιδιότητες και χρήσεις.....	13
1.4 Μοντέλα προσρόφησης.....	14
1.4.1 Ισόθερμες προσρόφησης	14
1.4.2 Κινητική προσρόφησης	14
1.4.3 Μοντέλα κινητικής	16
1.4.3.1 Εξίσωση ψευδοπρώτης τάξης.....	16
1.4.3.2 Εξίσωση ψεύδο-δεύτερης τάξης	17
1.4.3.3 Εξίσωση Elovich.....	17

1.4.3.4 Μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης	17
1.4.3.5 Τυπική απόκλιση.....	18
1.4.4 Ισόθερμες προσρόφησης.....	18
1.4.4.1 Ισόθερμη Langmuir	19
1.4.4.2 Ισόθερμη Freundlich	21
1.4.4.3 Ισόθερμη Temkin.....	23
1.4.4.4 Ισόθερμη Dubinin-Radunshkevish-Polanyi (D-R)	23
2. Υλικά και μέθοδοι	25
2.1 Ενεργοποίηση επιφανειών θυμαριού και δενδρολίβανου.....	25
2.2 Πείραμα προσρόφησης Cr από δενδρολίβανο και θυμάρι.....	25
2.3 Πείραμα κινητικής προσρόφησης Cr από ενεργοποιημένο θυμάρι και δενδρολίβανο και ακατέργαστο θυμάρι και δενδρολίβανο	26
3. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	27
3.1 Θερμοδυναμική Χρωμίου από θυμάρι και δενδρολίβανο.....	27
3.1.1 Διαγράμματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου από ενεργοποιημένο δενδρολίβανο και θυμάρι εξίσωσης Langmuir.....	27
3.1.2 Διαγράμματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου από ενεργοποιημένο δενδρολίβανο και θυμάρι εξίσωσης Freundlich.....	29
3.1.3 Διαγράμματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου από ενεργοποιημένο θυμάρι και δενδρολίβανο εξίσωσης Temkin.....	31
3.2 Κινητική χρωμίου από θυμάρι και δενδρολίβανο	36
4. Συμπεράσματα.....	46
5.Βιβλιογραφία.....	47

1.Εισαγωγή

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της σημερινής εποχής όσον αφορά το περιβάλλον είναι αναμφίβολα η ρύπανση των εδαφών. Το πρόβλημα της ρύπανσης από συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα αποδεδειγμένα μπορεί να θεωρηθεί εντονότερο στις περιοχές κοντά σε αστικά κέντρα.(Dimitrios Karagiannis et al. 2015) Οι παράγοντες που ρυπαίνουν το έδαφος και το νερό είναι τόσο οργανικοί όσο και ανόργανοι. Ένα από τους βασικότερους ανόργανους παράγοντες ρύπανσης είναι τα βαρέα μέταλλα. Ως βαρέα μέταλλα θεωρούνται εκείνα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από $5,0 \text{ g/cm}^3$ (χρώμιο κάδμιο μόλυβδος κλπ.). Τα βαρέα μέταλλα είτε έχουν φυσική γεωλογική προέλευση είτε είναι αποτέλεσμα βιομηχανικής δραστηριότητας και ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Το χαρακτηριστικό που τα καθιστά βασικό παράγοντα μόλυνσης εδάφους και υδάτων είναι ότι δεν διασπώνται παρά μόνο μετασχηματίζονται κατά τη διάρκεια του κύκλου τους στο περιβάλλον.(Evangelos Tziritis et al. 2012). Εντονότερο θα μπορούσε να χαρακτηριστεί το πρόβλημα στο νερό καθώς η παραμονή των βαρέων μετάλλων είναι πολύ μεγαλύτερη σε αυτό σε σημείο που μπορεί να χαρακτηριστεί μόνιμη. Οι φυσικοί πόροι όπως το νερό είναι αναγκαίο να προφυλαχθούν και να διατηρηθούν. Η ρύπανση των φυσικών αυτών πόρων είναι πάρα πολύ επικίνδυνη για την υγεία του ανθρώπου. Εδώ και χρόνια λοιπόν το ενδιαφέρον των ερευνητών έχει στραφεί στην επινόηση και ανακάλυψη μεθόδων για καθαρισμό των ρυπασμένων από βαρέα μέταλλα υδάτων και του εξασθενούς χρωμίου καθώς είναι πολύ τοξικό και ευκίνητο. Γενικώς ο τρόπος απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από το έδαφος είναι η διαδικασία της καθίζησης. Ωστόσο έχει κινήσει το ενδιαφέρον των ερευνητών η χρήση φυτών ως μέσα απορρόφησης. Στην παρακάτω εργασία θα ασχοληθούμε με την απομάκρυνση του χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Κατά τη διάρκεια αυτής της εργασίας οργανώθηκε πείραμα με το οποίο μελετήθηκε η χρήση δενδρολίβανου και θυμαριού ως μέσα απορρόφησης του χρωμίου από υδατικά διαλύματα.

1.2. Βαρέα Μέταλλα

1.2.1 Εξασθενές Χρώμιο

1.2.1.1 Γενικά

Το χρώμιο είναι το 24^ο χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα που βρίσκεται στις 6^η στήλη και 4^η γραμμή του περιοδικού πίνακα με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Το όνομα του οφείλεται στα διαφορετικά χρώματα που προσδίδει στα ορυκτά που εντοπίζεται. Το χημικά καθαρό χρώμιο είναι γυαλιστερό, σκληρό και εύθραυστο μέταλλο. Χρησιμοποιούταν από αρχαίους πολιτισμούς ως χρωστική και ως επικάλυψη στα όπλα. Γενικώς το χρώμιο βρίσκεται άφθονο στη φύση (είναι το 22^ο πιο κοινό στοιχείο) όχι ελεύθερο αλλά με τη μορφή ορυκτού. Το χρώμιο που χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο στη βιομηχανία προέρχεται από εξόρυξη του ορυκτού χρωμίτη. Υπάρχει η τρισθενής μορφή και η εξασθενής μορφή του χρωμίου. Το εξασθενές χρώμιο είναι αναγνωρισμένος καρκινογόνος παράγοντας για τον άνθρωπο (M.Mitrakas et al.). Το χρώμιο που βρίσκεται στο μολυσμένο νερό εάν ληφθεί από τον άνθρωπο εισέρχεται στα κύτταρα και προκαλεί μεταλλάξεις στο γενετικό υλικό που μπορούν να οδηγήσουν σε καρκινογένεση (Evaggelos Tziritis et al. 2012).

1.2.1.2 Προέλευση

Οι μόλυνση των υδάτων και κατά συνέπεια των εδαφών από εξασθενές χρώμιο είναι βασικό πρόβλημα καθώς το εξασθενές χρώμιο είναι αποδεδειγμένα τοξικό για τον άνθρωπο. Γενικώς στη φύση σπάνια βρίσκεται ελεύθερο και αυτό οφείλεται στη διάβρωση των πετρωμάτων ή σε ηφαιστειακή δραστηριότητα. Η ύπαρξη χρωμίου στο έδαφος οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς παράγοντες. Τεράστιες ποσότητες χρωμίου απελευθερώνονται από τη βιομηχανία είτε λόγω διαρροής είτε λόγω κακής διαχείρισης των αποβλήτων. Χρησιμοποιείται σε διάφορες βιομηχανίες όπως για παράδειγμα βυρσοδεψία, βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας καθώς και εργοστάσια επιμετάλλωσης. Στο νερό εντοπίζονται δύο μορφές χρωμίου το τρισθενές χρώμιο και το εξασθενές χρώμιο. Το εξασθενές χρώμιο εντοπίζεται σε βαφές, χρώματα, μελάνια πλαστικού. Επίσης αντιδιαβρωτικοί παράγοντες για χρώματα, αστάρια, και άλλες επικαλύψεις επιφάνειας περιέχουν ενώσεις χρωμικού. Το εξασθενές χρώμιο επίσης

μπορεί να σχηματιστεί κατά την εκτέλεση «θερμών εργασιών» όπως την συγκόλληση σε ανοξειδωτο χάλυβα ή τήξη μεταλλικού χρωμίου. Σε αυτές τις περιπτώσεις το χρώμιο δεν είναι αρχικά εξασθενές, αλλά οι υψηλές θερμοκρασίες που συμβάλουν στην οξειδωση του χρωμίου σε εξασθενές (Eastmond, David A.; MacGregor, JT; And Slesinski, RS 2008) Το εξασθενές χρώμιο μπορεί επίσης να βρεθεί σε συστήματα πόσιμου νερού και του δημοσίου νερού. (Katz, Sidney A. and Salem, H 1992).

1.2.1.3 Χρήσεις

Το χρώμιο θα μπορούσαμε να πούμε πως είναι γνωστό εδώ και κάποιες χιλιετίες τουλάχιστον από την δυναστεία των Τσιν καθώς έχει εντοπιστεί στο περιβόητο μνημείο στρατός από τερακότα. Οι αρχαίοι κινέζοι το χρησιμοποιούσαν για επικάλυψη των μεταλλικών τμημάτων των όπλων. Όταν ανακαλύφθηκε το 1761 από τον δυτικό κόσμο χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική. Σήμερα το εξασθενές χρώμιο χρησιμοποιείται στη βυρσοδεψία, βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας καθώς και στα εργοστάσια επιμετάλλωσης. Επίσης βρίσκεται και σε χρώματα, βαφές καθώς στα μελάνια πλαστικού. Λόγω του ότι δεν διαβρώνεται εύκολα χρησιμοποιείται ως συστατικό σε χρώματα, αστάρια και άλλες επικαλύψεις επιφανείας (Wikipedia). Διαχωρίζεται το τρισθενές από το εξασθενές χρώμιο. Είναι υψηλή τοξικότητας και αναγνωρισμένος καρκινογόνος παράγοντας. Ωστόσο το τρισθενές χρώμιο σε μικρές ποσότητες (ημερησίως 25 mg για τις γυναίκες 35mg για τους άντρες) είναι απαραίτητο για τον μεταβολισμό λιπιδίων και η έλλειψή του προκαλεί την ασθένεια γνωστή και ως “απώλεια χρωμίου” (Dimitrios Karagiannis et al. 2015).

1.2.1.4 Συνέπειες στην υγεία

Η μόλυνση του νερού με εξασθενές χρώμιο που θα μας απασχολήσει ιδιαίτερα στην παρακάτω εργασία μπορεί να προκαλέσει στον άνθρωπο διάφορα πολύ σοβαρά προβλήματα καθώς η έκθεση του ανθρώπου σε χρώμιο έχει συσχετιστεί με τη θνησιμότητα λόγω καρκίνου του ύπατος των νεφρών και του προστάτη (Cole and Rodu 2005).

Οι ενώσεις του Cr(VI) χαρακτηρίζονται ως:

Ισχυρά τοξικές (Highly toxic)

Καρκινογόνες (Carc. Cat. 1)

Μεταλλαξιγόνες (Muta. Cat. 2)

Βλαπτικές ως προς την αναπαραγωγή (Repr. Cat. 2)

Οξειδωτικές και ως επικίνδυνες για το περιβάλλον

1.3 Υλικά προσρόφησης

1.3.1. Το δενδρολίβανο

1.3.1.1. Προέλευση και μορφολογία

Το δενδρολίβανο πρόκειται για φυτό που ευδοκιμεί σε παραμεσόγειες χώρες ενώ υπάρχει η φήμη ότι κατά το μεσαίωνα υπήρχε γύρω από όλα τα μοναστήρια. Ανήκει στην οικογένεια Lamiacea και το λατινικό όνομα είναι Rosmarinus officinalis. Πρόκειται για θάμνο που μπορεί να φτάσει 1.2 έως 2 μέτρα ύψος. Ο φλοιός είναι γκριζός με διακλαδώσεις. Τα φύλλα είναι λεπτά βελονοειδή από τη πάνω πλευρά σκούρου πράσινου χρώματος ενώ από την κάτω πλευρά είναι άσπρα και χνουδωτά. Το χνούδι είναι οι τριχοειδείς αδένες οι οποίοι εκκρίνουν το χαρακτηριστικό άρωμα. Η ταξιανθία είναι σταχειοειδής και τα άνθη είναι θαλασσί ιώδη και σπανιότερα ροζ. Ο καρπός είναι τετραχάινιο μικρός και λείος με καφετί χρώμα.

1.3.1.2. Έδαφος και τεχνικές άρδευσης και λίπανσης

Το δενδρολίβανο αναπτύσσεται σε διάφορα εδάφη και σε ένα μεγάλο εύρος pH (4.5 – 8.5). Το pH επηρεάζει κυρίως τη ποιότητα του αιθέριου ελαίου που στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν μας ενδιαφέρει. Σε εδάφη πιο εύρωστα το φυτό μπορεί να εμφανίζεται πιο εύρωστο.

Άρδευση γίνεται μετά τη φύτευση και επαναλαμβάνεται μόνο εάν είναι αναγκαίο.

Για τη λίπανση του εδάφους χρησιμοποιείται κοπριά κατά την προετοιμασία του εδάφους. Σε περίπτωση που το έδαφος είναι ανεπαρκές σε οργανική ύλη τότε τοποθετούνται ακόμα 6-8 kg N το στρέμμα. Γενικώς για τα επόμενα χρόνια της καλλιέργειας είναι αρκετά 6-8 kg N και P₂O₅ μαζί με 8-10kg K₂O.

1.3.1.3. Εχθροί και ασθένειες

Το αστικό πρόβλημα της συγκεκριμένης καλλιέργειας είναι ότι δεν είναι ανθεκτική σε χαμηλές θερμοκρασίες γιαυτό και η καλλιέργεια της δεν έχει επεκταθεί σε βορειότερες περιοχές όπως βόρεια των Άλπεων. Επίσης είναι ευαίσθητο σε συνηριζίες που προκαλούνται από τα λιμνάζοντα νερά. Τέλος πολλές φορές οι καλλιεργητές έρχονται

αντιμέτωποι με το κολεόπτερο *Chrisomela* το οποίο προκαλεί βλάβες στα φύλλα και τα κλαδιά.

1.3.1.4. Εγκατάσταση καλλιέργειας

Το δενδρολίβανο αναπαράγεται είτε με σπόρους είτε με μοσχεύματα.

Για αναπαραγωγή με σπόρο

Η φύτευση αρχικά γίνεται σε σπορείο και χαρακτηρίζεται από χαμηλό ποσοστό βλαστικότητας και μη ομοιόμορφη βλάστηση. Τα φυτά μένουν στο φυτώριο για έως και δύο χρόνια μέχρι να αναπτύξουν καλό ριζικό σύστημα.

Για αναπαραγωγή με μόσχευμα

είναι η πιο κοινή μέθοδος καθώς σε μικρό χρόνο δημιουργούνται φυτά ίδια με τα μητρικά ομοιογενή και με ριζικό σύστημα ανεπτυγμένο. Τα μοσχεύματα λαμβάνονται κατά τα μέσα του καλοκαιριού και τοποθετούνται σε κατάλληλο υπόστρωμα για να ριζώσουν. Την άνοιξη (Φεβρουάριο με Μάρτιο) ή προς το τέλος του καλοκαιριού (Αύγουστο με Σεπτέμβρη) θα είναι έτοιμα τα νέα φυτάρια και θα έχουν ύψος περίπου 15 εκατοστά. Στη συνέχεια θα γίνει η μεταφύτευση στο χωράφι σε σειρές που απέχουν 1 έως 1.5 μέτρα μεταξύ τους και σε αποστάσεις μεταξύ των φυτών της κάθε γραμμής 50 εκατοστά. Λόγω του ότι το φυτό αναπτύσσεται αργά χρειάζεται μεγάλη προστασία από τα ζιζάνια.

1.3.1.5. Αποδόσεις

Γενικώς οι αποδόσεις κυμαίνονται αρκετά και επηρεάζονται από αρκετούς παράγοντες όπως ποικιλία, περιοχή, περίοδο συγκομιδής, στάδιο ανάπτυξης των φυτών. Σε ένα στρέμμα μια καλλιεργητική περίοδο θα έχουμε απόδοση σε ολόκληρο φυτό περίπου 1000 με 1600 κιλά νωπό φυτό.

1.3.1.6. Χρήσεις και Ιδιότητες

Το δενδρολίβανο χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς όπως σε αυτόν των τροφίμων της φαρμακοβιομηχανίας και των καλλυντικών. Στο χώρο των τροφίμων χρησιμοποιείται ως μπαχαρικό στις κουζίνες διάφορων χωρών. Επίσης λόγω των αυξημένων αντιμικροβιακών και αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων του χρησιμοποιείται ως

επιλεκτικό φυσικό συντηρητικό. Το αιθέριο έλαιο χρησιμοποιείται στο τομέα των καλλυντικών και της αρωματοποιίας καθώς αποτελεί βασικό συστατικό σε πολλά αρώματα και κρέμες. Τέλος θα ήταν λάθος να μην αναφερθούν οι θεραπευτικές ιδιότητες του φυτού. Το αιθέριο έλαιο καταπολεμά τα συμπτώματα δυσπεψίας, τονώνει τη καρδιά το νευρικό σύστημα και τη κυκλοφορία. Επίσης είναι αποτελεσματικό σε ρευματισμούς και μυϊκούς πόνους.

1.3.2 Το θυμάρι

1.3.2.1 Προέλευση και μορφολογία

Πρόκειται για φυτό που καλλιεργείται στην ανατολική και νότια Ευρώπη και βόρειο Αφρική. Το δενδρολίβανο του οποίου το λατινικό όνομα είναι *Thymus vulgaris* ανήκει στο γένος *Thymus* που ανήκει στην οικογένεια *Lamiaceae* και περιλαμβάνει περίπου 120 είδη εκ των οποίων τα 24 ευδοκούν ως αυτοφυή στην Ελλάδα. Πρόκειται για αειθαλή θάμνο χαμηλού ύψους περίπου 15 έως 30 εκατοστά με μακριά ξυλώδη πολύ διακλαδωμένα στελέχη τα οποία είναι οργανωμένα σε συμπαγείς τούφες. Τα φύλλα είναι άμισχα λογχοειδή ελλειπτικά. Είναι μικρά σε μέγεθος μήκος 5 έως 16 χιλιοστά σκληρά και γυριστά στις άκρες. Το χρώμα τους ποικίλει ανάλογα την ποικιλία από σκούρο πράσινο μέχρι πιο ανοιχτό. Τα άνθη είναι οργανωμένα σε στεφάνη υπόλευκη έως ιώδη με διάμετρο 5 χιλιοστά. Τα άνθη μπορεί να είναι είτε ερμαφρόδιτα είτε στείρα αρσενικά ή θηλυκά. Οι καρποί είναι τετραχάινιο λεία

1.3.2.2. Έδαφος και τεχνικές άρδευσης και λίπανσης

Το θυμάρι προσαρμόζεται και αναπτύσσεται καλά σε ένα μεγάλο εύρος εδαφών από άγονα εδάφη φτωχά ξηρά και πετρώδη μέχρι αργιλώδη.

Η άρδευση είναι απαραίτητη κατά την πρώτη περίοδο ανάπτυξης σε περίπτωση που δεν βρέξει αρκετά. Επίσης βάσει ερευνών που έχουν γίνει οι αυξημένη άρδευση οδηγεί σε αυξημένη φυτομάζα (Sotomayor J.A. et al. 2004, Piccaglia R. Et al. 1993).

Η λίπανση θα πρέπει να γίνεται πολύ νωρίς (τέλος χειμώνα) και να είναι περίπου 70 έως 90 μονάδες αζώτου ανά εκτάριο 60 έως 100 μονάδες φωσφορικό οξύ ανά εκτάριο και 100 έως 150 μονάδες καλίου ανά εκτάριο τα οποία είναι αρκετά για έως και 2 χρόνια

1.3.2.3. Εχθροί και ασθένειες

Ένα πολύ κοινό πρόβλημα είναι η ύπαρξη νηματώδων στη ρίζα. Σύμπτωμα αυτής της προσβολής είναι το κιτρίνισμα των φύλλων. Επίσης υπάρχουν μύκητες οι οποίοι προκαλούν ζημιά στη καλλιέργεια *Fusarium oxysporum* ο οποίος προκαλεί αδρομύκωση η οποία μπορεί να αποφευχθεί με τη προλλειπτική απολύμανση του εδάφους. Τέλος πρόβλημα μπορεί επίσης να δημιουργηθεί από τους μύκητες *Rosellinia necatrix* και *Armillaria mellea*. Το πρόβλημα μπορεί να αποφευχθεί αποφεύγοντας την εγκατάσταση της καλλιέργειας σε πρόσφατα ξεχερσωμένες εκτάσεις.

1.3.2.5. Εγκατάσταση καλλιέργειας

Ο πολλαπλασιασμός του θυμαριού μπορεί να γίνει με σπόρους ή παραφυάδες (Κουτσός Θ., 2006) ή με μοσχεύματα.

Για πολλαπλασιασμό με σπόρο

Μπορεί να γίνει όπως σε πολλά αρωματικά φυτά αρχικά σπορά σε απολυμασμένο σπορείο και στη συνέχεια μεταφύτευση.

Για πολλαπλασιασμό με μοσχεύματα

Η αποκοπή των μοσχευμάτων γίνεται από Απρίλιο έως μέσα Μαΐου ανάλογα το υβρίδιο πριν όμως το φυτό ανθοφορήσει. Στη συνέχεια κόβονται οι πλευρικοί βλαστοί πάνω από το πρώτο τμήμα της βάσης έπειτα η συστάδα αποσπάται και κρατιούνται τμήματα του βλαστού μήκος 10 εκατοστά τουλάχιστον. Στη συνέχεια τοποθετούνται βαθιά (3/4 του μήκους τους) στο σπορείο σε σειρά έτσι ώστε να βγάλουν ρίζες.

Για πολλαπλασιασμό με παραφυάδες

Οι παραφυάδες αποκτώνται με διαίρεση συστάδας θυμαριού Μάρτιο με Απρίλιο αλλά μπορεί να γίνει και κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου Οκτώβριο με Νοέμβριο. Οι παραφυάδες έχουν ανεπτυγμένο ριζικό σύστημα με αποτέλεσμα να πρέπει να φυτευτούν κατά τη διάρκεια των επόμενων δύο ημερών (48 ώρες). Παραχώνονται στο χώμα κατά τα 2/3 του μήκους τους. Τα φυτά φυτεύονται σε μονές γραμμές με αποστάσεις μεταξύ των γραμμών 1,30 έως 1,50 και μεταξύ των φυτών της γραμμής

0,30 εκατοστά. Επίσης μπορούν να φυτευτούν σε διπλή γραμμή όπου θα απέχουν μεταξύ τους 0,50 εκατοστά και εντός των γραμμών 0,30 εκατοστά.

1.3.2.4. Αποδόσεις

Οι αποδόσεις της καλλιέργειας το δεύτερο χρόνο σε χωράφι με χαμηλή πυκνότητα φύτευσης περίπου 2200 φυτά το στρέμμα οι αποδόσεις νωπού εναέριου φυτικού υλικού κυμαίνονται από 0.8εως 1,2 τόνοι το στρέμμα

1.3.2.6. Χρήσεις και ιδιότητες

Παραδοσιακά το θυμάρι χρησιμοποιείται σε καταστάσεις δυσπεψίας άσθματος λαρυγγίτιδας καθώς και σαν αντιβηχικό. Σήμερα είναι γνωστή η δράση του και ως αντισπασμωδικό αποχρεμπτικό βακτηριοστατικό και ανθελμινθικό.

1.4 Μοντέλα Προσρόφησης

1.4.1 Ισόθερμες Προσρόφησης

Σε κατάσταση ισορροπίας, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της στο διάλυμα. Πάνω σ' αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης, οι οποίες στηρίζονται σε διαφορετικές παραδοχές και προσομοιάζουν τη διαδικασία της προσρόφησης διαφορετικά. Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί από τον προσροφητή είναι συνάρτηση τόσο των χαρακτηριστικών της προσροφημένης ουσίας και της συγκέντρωσής της όσο και της θερμοκρασίας. Επίσης στην παρούσα μελέτη εξετάζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της προσρόφησης. Αυτές είναι οι ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.

1.4.2 Κινητική προσρόφησης

Η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

- ✓ **Μεταφορά στη μάζα του υγρού:** Περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση μέσω της κύριας μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ που περιβάλλει τον προσροφητή.
- ✓ **Μεταφορά με διάχυση στο επιφανειακό στρώμα:** Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή.
- ✓ **Μεταφορά μέσω των πόρων:** Περιλαμβάνει την μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή.
- ✓ **Ρόφηση στη στερεή επιφάνεια:** Περιλαμβάνει την σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Το πιο αργό στάδιο αναφέρεται ως ρυθμιστικό βήμα. Γενικά αν η φυσική προσρόφηση είναι η κυρίαρχη μέθοδος προσρόφησης, ένα από τα βήματα που περιλαμβάνουν μεταφορά με διάχυση θα είναι αυτό που ρυθμίζει το βαθμό μεταφοράς, γιατί ο ρυθμός

της φυσικής προσρόφησης είναι μικρός. Σε περιπτώσεις που η χημική προσρόφηση είναι η κύρια μέθοδος προσρόφησης, το βήμα της ρόφησης έχει παρατηρηθεί να είναι το ρυθμορυθμιστικό. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης έχει επιτευχθεί ισορροπία.

Η προσρόφηση μπορεί να γίνει στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων, στους μακροπόρους, στους μεσοπόρους, στους μικροπόρους και στους υπομικροπόρους (Metcalf and Eddy, 2003).

Μια χημική αντίδραση χαρακτηρίζεται σαν μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή κ.λπ. όταν μόνο ένα, δύο ή τρία μόρια, αντίστοιχα, λαμβάνουν ενεργό μέρος σ' αυτή. Οι μονομοριακές αντιδράσεις ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης, η ταχύτητα τους, είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση ενός μόνο αντιδρώντος συστατικού. Μια διμοριακή αντίδραση είναι απαραίτητως δευτέρας τάξεως, ενώ το αντίθετο δεν ισχύει. Αυτό σημαίνει ότι, συχνά, η τάξη μιας αντίδρασης απλώς περιγράφει τη μαθηματική εξίσωση του ρυθμού με τον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση ή τον εκθέτη της εξισώσεως και δεν αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα του υπό μελέτη συστήματος. Ένας μεγάλος αριθμός μόνο- διμό- αλλά και τριμοριακών αντιδράσεων ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Δηλαδή η ταχύτητα τους δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση κανενός συστατικού της αντίδρασης. Ωστόσο, όταν αλλάξουν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση τότε η τάξη μιας αντίδρασης μπορεί να αλλάξει και αυτή.

Για την εύρεση του μηχανισμού οποιασδήποτε αντίδρασης δεν αρκεί μόνον ο καθορισμός της τάξεως της. Συχνά απαιτούνται πολύπλευρες πληροφορίες που εξάγονται με διάφορες μεθόδους καθώς και μια επαρκή γνώση της χημικής συμπεριφοράς των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ή προκύπτουν από αυτήν. Τότε μόνο μπορούν να εξακριβωθούν τα ενδιάμεσα στάδια και οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή των κινητικών μοντέλων προσρόφησης (Ιωάννης, 1997).

1.4.3. Μοντέλα κινητικής

Η κινητική ανάλυση δεν επιτρέπει μόνο τον προσδιορισμό του ρυθμού της ρόφησης, αλλά από αυτήν είναι δυνατό να προκύψουν πληροφορίες, οι οποίες με την κατάλληλη ερμηνεία, επιτρέπουν τη διατύπωση λογικών υποθέσεων για τον πιθανό μηχανισμό που λαμβάνει χώρα και τα στάδια μέσω των οποίων σχηματίζονται τα τελικά προϊόντα. Σε ένα σύστημα είναι δυνατό να δρουν ταυτόχρονα περισσότερες από μία διεργασίες, κάτι που καθιστά τον προσδιορισμό του ολικού κινητικού μοντέλου περίπλοκο. Συνήθως γίνεται η παραδοχή ότι μία από τις διεργασίες κυριαρχεί σε σχέση με τις άλλες και αποτελεί το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό. Για τον προσδιορισμό του πιθανού μηχανισμού ρόφησης διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί. Με σκοπό να βρεθεί η κατάλληλη μαθηματική έκφραση της εξαρτήσεως της πορείας του φαινομένου από το χρόνο, εξετάζεται η δυνατότητα προσαρμογής των κινητικών εξισώσεων στα πειραματικά δεδομένα του προσροφητικού συστήματος.

1.4.3.1. Εξίσωση ψευδό – πρώτης τάξης (Pseudo – first order)

Το ψευδό – πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο, προέρχεται από τον Lagergren (Aravindhan et al., 2009; Ioannou and Simitzis, 2009; Lagergren, 1898) και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Όπου q_e και q_t είναι ποσότητες σε γραμμομόρια της προσροφημένης χρωστικής ανά γραμμάρια προσροφητικού στην ισορροπία και σε χρόνο t αντίστοιχα, και K_1 είναι το ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδό – πρώτης τάξης απορρόφησης (min^{-1}). Η κλίση της ευθείας του $\log(q_e - q_t)$ σε σχέση με τον χρόνο χρησιμοποιείται για να καθοριστεί το ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδό – πρώτης τάξης απορρόφησης, k_1 και το σημείο για την απορρόφηση στην ισορροπία, q_e .

1.4.3.2. Εξίσωση ψευδό – δεύτερης τάξης (Pseudo – second order)

Το ψευδό – δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο, μπορεί να εκφραστεί ως εξής (Hameed and Rahman, 2008):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

όπου k_2 ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) είναι το ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδό- δεύτερης τάξης απορρόφησης. Η κλίση της ευθείας t/q_t σε σχέση με τον χρόνο, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της προσρόφησης στην ισορροπία, q_e και στην συνέχεια από το σημείο τομής μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό της σταθεράς k_2 ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) της ψευδό – δεύτερης τάξης απορρόφησης.

1.4.3.3. Εξίσωση Elovich

Η εξίσωση Elovich δημιουργήθηκε από μια εργασία του Zeldowitsch (Zeldowitsch, 1954) και πρόσφατα χρησιμοποιήθηκε για την επιτυχή περιγραφή της προσρόφησης ρύπων από ανθρακούχα υδατικά διαλύματα και μη ανθρακούχα υλικά. Μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

όπου α ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) είναι ο αρχικός ρυθμός απορρόφησης και η παράμετρος β (gg^{-1}) έχει σχέση με την έκταση της καλυπτόμενης επιφάνειας, και της ενέργειας ενεργοποίησης για την χημειορρόφηση. Εάν η εξίσωση είναι έγκυρη, τότε η ευθεία γραμμή προκύπτει από την αποτύπωση του q_t σε σχέση με το $\ln t$. Η κλίση της ευθείας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του $1/\beta$ και στην συνέχεια από το σημείο τομής μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα προσρόφησης $\ln(\alpha\beta) / \beta$.

1.4.3.4. Μοντέλο ενδο – σωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion)

Η μεταφορά του προσροφητή από την υδατική φάση στην επιφάνεια των απορροφητικών σωματιδίων εμφανίζεται σε διάφορα στάδια. Η συνολική διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να ελέγχεται είτε από ένα βήμα π.χ. film ή εξωτερική διάχυση, διάχυση πόρων, επιφανειακή διάχυση και προσρόφηση στην επιφάνεια των

πόρων ή από συνδυασμό περισσότερων από ένα βήμα. Το ποσοστό της παραμέτρου της ενδο – σωματιδιακής διάχυσης μπορεί να οριστεί ως εξής (McKay et al., 1980; Allen et al., 1989):

$$q_t = k_{id}t^{0.5} + C$$

όπου q_t είναι η ποσότητα που προσροφήθηκε σε χρόνο t , C είναι το σημείο τομής και k_{id} ($\text{mg/gmin}^{0.5}$) είναι το ποσοστό της σταθεράς της ενδο – σωματιδιακής διάχυσης. Εάν η παλινδρόμηση (regression) του q_t σε σχέση με το $t^{0.5}$ είναι γραμμική και περνά διαμέσου της προέλευσης, τότε η ενδο – σωματιδιακή διάχυση είναι το μοναδικό ρυθμορυθμιστικό βήμα.

1.4.3.5. Τυπική απόκλιση

Η εφαρμογή των τεσσάρων κινητικών μοντέλων μπορεί περαιτέρω να επικυρωθεί από την κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση, Δq (%) η οποία ορίζεται ως εξής (Rawajfih and Nsour, 2010):

$$\Delta q (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum[(q_{texp} - q_{tcalc})/q_{texp}]^2}{N - 1}}$$

όπου N είναι ο αριθμός των δεδομένων, q_{texp} και q_{tcalc} είναι η πειραματική και η υπολογισμένη προσρόφηση αντίστοιχα. Η σταθερά συσχέτισης, r^2 , και η κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση Δq (%) είναι οι κατάλληλες παράμετροι που δείχνουν το κινητικό μοντέλο που περιγράφει καλύτερα τα πειράματα της προσρόφησης. Όσο υψηλότερη είναι η τιμή του r^2 και όσο χαμηλότερη η τιμή το Δq (%) τόσο καλύτερο είναι το αποτέλεσμα.

1.4.4. Ισόθερμες προσρόφησης

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή. Για συνθήκες ισορροπίας με

σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή, q_e , και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, C_e , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης (Metcalf and Eddy, 2003). Η ισόθερμη προσρόφησης συνεπώς αντιπροσωπεύει την σχέση ισορροπίας ανάμεσα στην συγκέντρωση στην προσροφημένη φάση και στην υγρή.

Η ποσότητα προσροφήματος που προσροφάται μπορεί να υπολογιστεί με την παρακάτω εξίσωση:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V$$

Όπου,

q_e : η συγκέντρωση της προσροφημένης φάσης στον προσροφητή μετά από την ισορροπία σε mg προσροφήματος/g προσροφητή,

C_0 : η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα,

C_e : η συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα μετά την επίτευξη της ισορροπίας mg/L,

V : ο όγκος της υγρής μάζας,

m : η μάζα του προσροφητή

Οι ισόθερμες της προσρόφησης γενικά κατατάχθηκαν με βάση το πλήθος των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων σε διάφορες κατηγορίες (Brunauer, 1945). Έτσι για την περιγραφή διαφόρων τύπων ισόθερμων προτάθηκαν διάφορες εξισώσεις.

1.4.4.1. Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης. Οι προϋποθέσεις που ισχύουν για την παραγωγή της εξίσωσης είναι οι εξής: (Spark, 1995; Metcalf and Eddy, 2003).

- ✓ Η προσρόφηση λόγω του ότι εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων, οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο. Έχει ως αποτέλεσμα την μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, η οποία εκφράζει και την μέγιστη προσρόφηση.
- ✓ Η προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη.

- ✓ Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλοεπιδρούνε μεταξύ τους.
- ✓ Τέλος θεωρεί ότι όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση του προσροφήματος στην έκταση της επιφάνειας.

Όμως οι περισσότερες από τις παραδοχές αυτές δεν γίνονται δεκτές για ετερογενείς επιφάνειες όπως αυτές των εδαφών, η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται μόνο για καθαρά ποιοτικούς και περιγραφικούς σκοπούς (Spark, 1995).

Η εξίσωση Langmuir εκφράζεται από την πιο κάτω σχέση:

$$q_{eq} = \frac{K_L C_{eq} q_m}{1 + K_L C_{eq}}$$

Όπου,

q_{eq} : η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg g^{-1}),

C_{eq} : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mg L^{-1}),

K_L : η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης και

q_m : η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση C . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας (Metcalf and Eddy, 2003).

Η παραπάνω εξίσωση συνήθως χρησιμοποιείται τροποποιημένη υπό τη γραμμική της μορφή:

$$\frac{C_{eq} q_m}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_{eq}$$

Η μορφή αυτή χρησιμοποιείται πολλές φορές για τον προσδιορισμό των σταθερών K_L και q_m , με κλίση $1/q_m$ και σημείο τομής με τον άξονα των y, $1/K_L q_m$. Ωστόσο προκειμένου να προβλέψουμε αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή μη στην ισόθερμη αυτή, υπολογίζετε και ο αδιάστατος συντελεστής R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Όπου,

C_0 : η μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (mg/l) στο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκε και

K_L : ο συντελεστής της ισόθερμη Langmuir (l/mg)

Ο αδιάστατος συντελεστής R_L έχει την εξής φυσική σημασία:

$R_L > 1$, η διαδικασία της προσρόφησης δεν ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$R_L = 1$, η διαδικασία της προσρόφησης είναι γραμμική

$R_L < 1$, η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$R_L = 0$, η διαδικασία της προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη.

Πολλοί ερευνητές έδειξαν ότι τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγραφούν με την προσομοίωση της προσρόφησης με την εξίσωση της ισόθερμης του Langmuir από επιμέρους γραμμικά τμήματα, αποδίδοντας τα σε διαφορετικές θέσεις προσρόφησης. Άλλες μελέτες, έδειξαν ότι η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμη αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση, αντίθετα οι αποκλίσεις από την ισόθερμη του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμνιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμη του Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ισόθερμη Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμνιση (Veith and Sposito, 1977).

1.4.4.2. Ισόθερμη Freundlich

Μια βελτιωμένη μορφή του μοντέλου Langmuir προτάθηκε από τον Freundlich (1926) και στη συνέχεια εξηγήθηκε θεωρητικά από τον Adamson (1976). Ο Freundlich θεώρησε ότι η ισόθερμη σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια η οποία αποτελείται από ετερογενή κέντρα. Στην περίπτωση αυτή, το ολικό ποσό που προσροφάται είναι ίσο προσρόφησης. Η εξίσωση Freundlich έχει την εξής μορφή:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n_F}}$$

Όπου,

q_{eq} : το ποσό της ουσίας που προσροφάται σε $mg\ g^{-1}$.

K_F : η σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού σε $(m^3/kg)^{1/n}$
ή $(mole)^{1-1/n}kg^{-1}(m^3)^{1/n}$

C_{eq} : η συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος σε κατάσταση ισορροπίας σε $mg\ L^{-1}$

n_F : η σταθερά προσρόφησης

Η εξίσωση αυτή είναι εμπειρική και περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια.

Με βάση την τιμή του $1/n$, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσροφήσεως (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2009):

- ✓ **Εάν $1/n = 0$** , η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- ✓ **Εάν $1/n = 1$** , η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος A είναι ίση με τη σταθερά K του νόμου του Henry
- ✓ **Εάν $1/n < 1$** , η ισόθερμος είναι ευνοϊκή (favorable)
- ✓ **Εάν $1/n > 1$** , η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή (unfavorable)

Πολλές φορές η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται με την γραμμικοποιημένη της μορφή, για την εύρεση του συντελεστή K και του n μέσω της σχεδίασης ευθείας ελαχίστων τετραγώνων από πειραματικά δεδομένα:

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_{eq}$$

Η σχέση αυτή λέγεται λογαριθμική εξίσωση Freundlich και η γραφική παράσταση του $\log q_{eq}$ έναντι του $\log C_{eq}$ δίνει ευθεία γραμμή.

Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα της εξίσωσης Freundlich είναι το γεγονός ότι δεν προβλέπει ένα μέγιστο προσρόφησης. Ο όρος K υποδηλώνει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας. Μολονότι πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει συχνά τις παραμέτρους K_F και $1/n_F$ προκειμένου να συμπεράνουν τους μηχανισμούς προσρόφησης και έχουν ερμηνεύσει τις πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμης ως ενδείξεις διαφορετικών θέσεων δέσμευσης, τα διαγράμματα ισόθερμων που προκύπτουν, δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τους μηχανισμούς προσρόφησης στις επιφάνειες των εδαφικών

συστατικών, αφού δίνουν καλή προσέγγιση ανεξαρτήτως του μηχανισμού προσρόφησης (Spark, 1995).

1.4.4.3 Ισόθερμη Temkin

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

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

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 ΔH_a καθώς και τις σταθερές Arrhenius A_d και A_a (Ιωάννου Α. 2001).

1.4.4.4. Ισόθερμη Dubinin – Radushkevich – Polanyi (D – R)

Η θεωρία γεμίσματος των μικροπόρων υλικών βασίζεται στην θεωρία Polanyi και έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμη στο πεδίο ηλιακής ψύξης. Το μοντέλο D-R υπακούει στην εξίσωση:

$$\ln q_e = \ln Q_m - k_d \varepsilon^2$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

Όπου,

q_e : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου (mg g^{-1})

q_m : η μέγιστη προσροφητική ικανότητα (mg g^{-1})

k_d : η σταθερά που συνδέεται με την ενέργεια ρόφησης

ε : Polanyi potential

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας σε διάλυμα μετά το πέρας της προσρόφησης, mg L^{-1} .

Η σταθερά k_d βοηθάει στον υπολογισμό της μέσης ελεύθερης ενέργειας E (kJ/mol) της ρόφησης ανά μόριο προσροφούμενου μετάλλου, όταν αυτό μεταφέρεται στην επιφάνεια του στερεού και η σχετική εξίσωση είναι:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_d}}$$

Η φύση της ρόφησης είναι δυνατόν να καθοριστεί από τα αποτελέσματα του μοντέλου D – R, δηλαδή εάν αυτή είναι φυσική ή χημική. Επίσης η ελεύθερη ενέργεια ροφήσεως E δίνει πληροφορίες σχετικές με το μηχανισμό της ρόφησης (φυσική ή χημική). Εάν η E βρίσκεται μεταξύ των τιμών 8-16 kJ/mol τότε η ρόφηση θεωρείται χημική. Αν η E είναι μικρότερη των 8 kJ/mol, τότε η ρόφηση θεωρείται φυσική (Argun et al., 2007).

2. Υλικά και μέθοδοι

2.1 Ενεργοποίηση επιφανειών θυμαριού και δενδρολίβανου

Το πρώτο βήμα για την διεξαγωγή του πειράματος ήταν η ενεργοποίηση των επιφανειών του δενδρολίβανου και του θυμαριού με HCl και H₂SO₄.

Χρησιμοποιήθηκαν 4 ποτήρια ζέσεως των 250ml εκ των οποίων τα δυο περιείχαν 10 γρ κονιορτοποιημένο θυμάρι και τα άλλα δύο κονιορτοποιημένο δενδρολίβανο. Το μέγεθος των σωματιδίων των φυτών δεν ξεπερνούσε τα 2μμ. Τη συνέχεια στο ένα ποτήρι ζέσεως με το δενδρολίβανο και στο ένα με το θυμάρι τοποθετήθηκαν από 50ml 4N H₂SO₄.

Στα άλλα δύο τοποθετήθηκαν από 50 ml 3N υδροχλωρικό οξύ. Τα 4 ποτήρια αφέθηκαν σε ηρεμία για 24 ώρες. Στη συνέχεια το διάλυμα διηθήθηκε και ο ηθμός ξεπλύθηκε ώσπου το νερό του ξεπλύματος να έχει το ίδιο pH με το απιονισμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε. Έπειτα το το φίλτρο που περιείχε τις στερεές ουσίες τοποθετήθηκε στο πυριατήριο στους 60°C για 24 ώρες. Το περιεχόμενο των φίλτρων τοποθετήθηκε σε γουδί και ακολούθησε ο θρυμματισμός του.

2.2 Πείραμα προσρόφησης χρωμίου από δενδρολίβανο και θυμάρι

Αρχικά ζυγίστηκε το δενδρολίβανο και το θυμάρι που είχε μεταφερθεί στο πλαστικό φιαλίδιο. Οι ποσότητες που υπολογίστηκαν ήταν περίπου 0,1 gr δενδρολίβανο 4N H₂SO₄ και 0,1 gr δενδρολίβανο 3N HCl και 0,1 gr θυμάρι 4N H₂SO₄ και 0,1 gr θυμάρι 3N HCl και 0,1 gr δενδρολίβανο ακατέργαστο και 0,1 gr θυμάρι ακατέργαστο σε κάθε ένα από τα 6 πλαστικά φιαλίδια τύπου falcon. Κατόπιν, προστέθηκαν ανά φιαλίδιο 20 ml των 5, 10, 15, 20, 30, 40ppm Cr αντίστοιχα με τη χρήση σιφωνίου, στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο στους 20°C για ανακίνηση για 24 ώρες. Μετά από 24 ώρες διηθήθηκαν το καθένα σε άλλο φιαλίδιο με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού. Στο διήθημα που προέκυψε προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Cr με ατομική απορρόφηση με φλόγα. Το ποσό Cr που προσροφήθηκε υπολογίστηκε από την διαφορά της αρχικής και της τελικής συγκέντρωσης στο διάλυμα. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία, στους 20°C και σε τρεις επαναλήψεις.

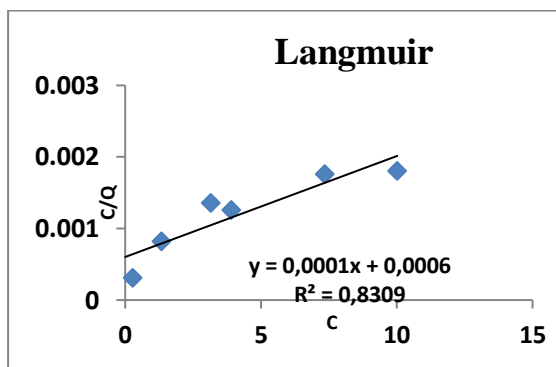
2.3 Πείραμα κινητικής προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου από ενεργοποιημένο με 3N HCl και 4N H₂SO₄ δενδρολίβανο και θυμάρι και ακατέργαστο δενδρολίβανο και θυμάρι.

Σε πλαστικά φιαλίδια falcon των 50ml προστέθηκαν 0,1 g προσροφητικού υλικού (ενεργοποιημένο με 3N HCl και 4N H₂SO₄ δενδρολίβανο και θυμάρι και ακατέργαστο δενδρολίβανο και θυμάρι) και 20 ml Cr⁺⁶ σε συγκέντρωση 20 ppm. Στην συνέχεια τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε ανακινήτρια. Τα δείγματα αφέθηκαν σε συνεχή ανακίνηση και ανά τακτά χρονικά διαστήματα (10, 30, 50, 75, 120, 180 λεπτά) απομακρύνονταν το αντίστοιχο δείγμα. Ακολούθησε διήθηση το καθενός σε άλλο φιαλίδιο με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού. Στο διήθημα που προέκυψε προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Cr⁺⁶ με ατομική απορρόφηση με φλόγα. Το ποσό Cr⁺⁶ που προσροφήθηκε υπολογίστηκε από την διαφορά της αρχικής και της τελικής συγκέντρωσης στο διάλυμα. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία, στους 20°C και σε τρεις επαναλήψεις

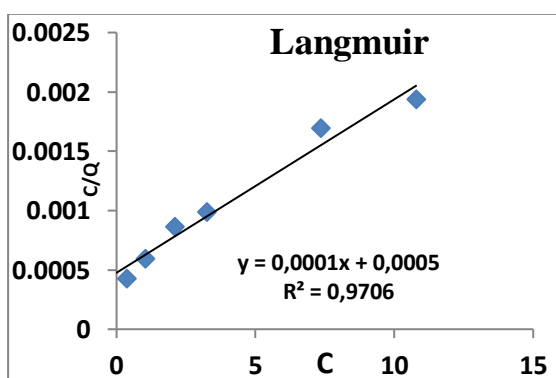
3. Αποτελέσματα και συζήτηση

3.1 Θερμοδυναμική Χρωμίου από θυμάρι και δενδρολίβανο

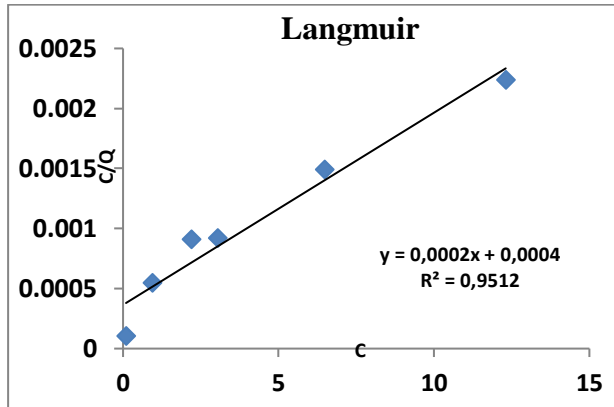
3.1.1 Διαγράμματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου από ενεργοποιημένο δενδρολίβανο και θυμάρι εξίσωσης Langmuir.



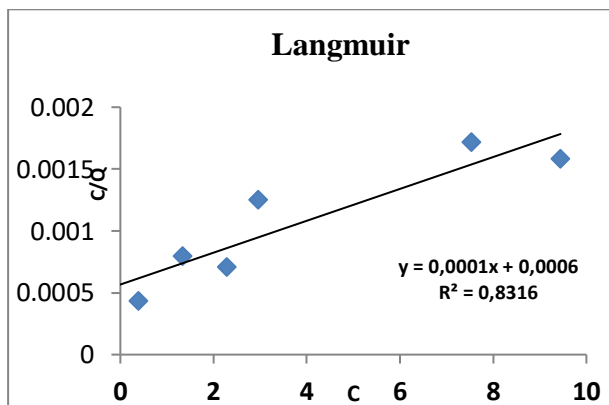
Διάγραμμα 1. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Langmuir από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 3N HCl στους 20 °C



Διάγραμμα 2. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Langmuir από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 4N H₂SO₄ στους 20 °C.

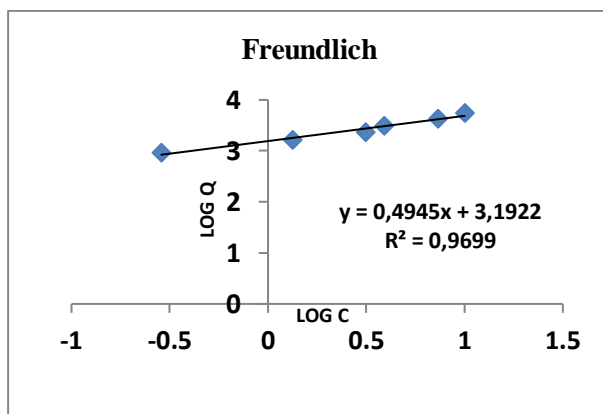


Διάγραμμα 3. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Langmuir από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δενδρολίθιανου με 4N H_2SO_4 στους 20 °C

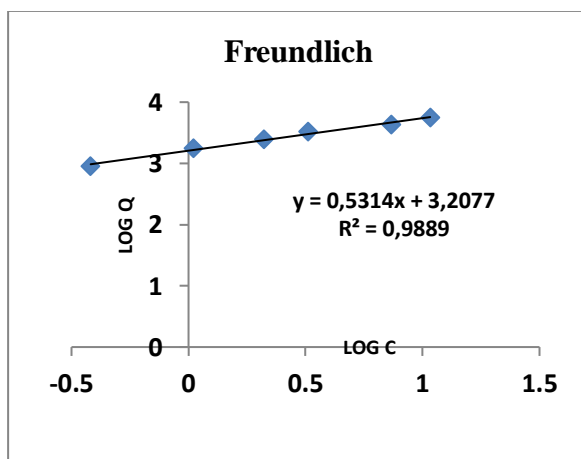


Διάγραμμα 4. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Langmuir από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δενδρολίθιανου με 3N HCl στους 20 °C.

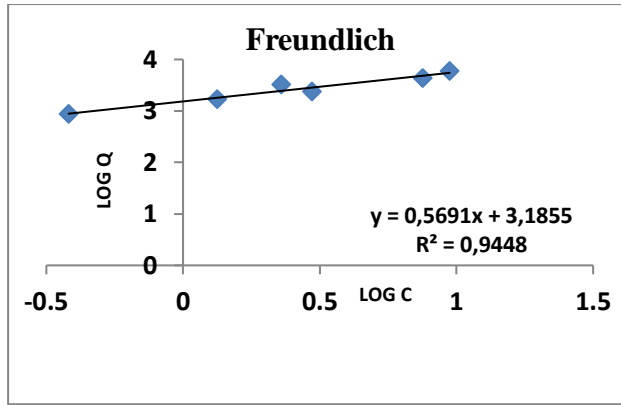
3.1.2 Διαγράμματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου από ενεργοποιημένο δενδρόλιβανο και θυμάρι εξίσωσης Freundlich.



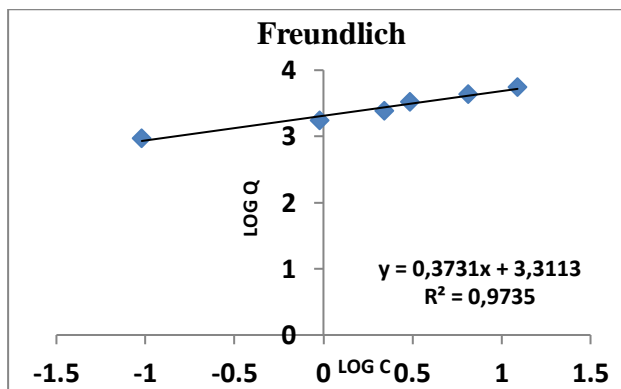
Διάγραμμα 5. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Freundlich από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 3N HCL στους 20 °C .



Διάγραμμα 6. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Freundlich από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 4N H₂SO₄ στους 20 °C.

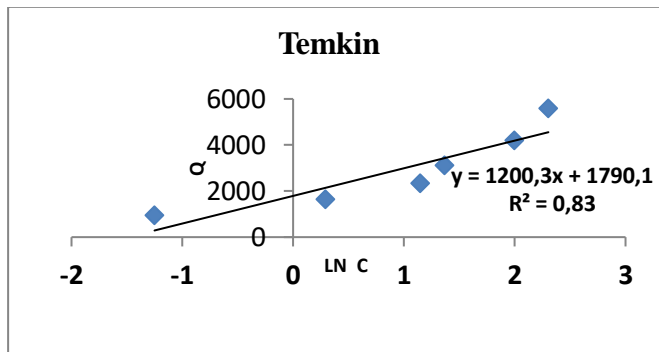


Διάγραμμα 7. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Freundlich από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δενδρολίβανου με 3N HCL στους 20 °C.

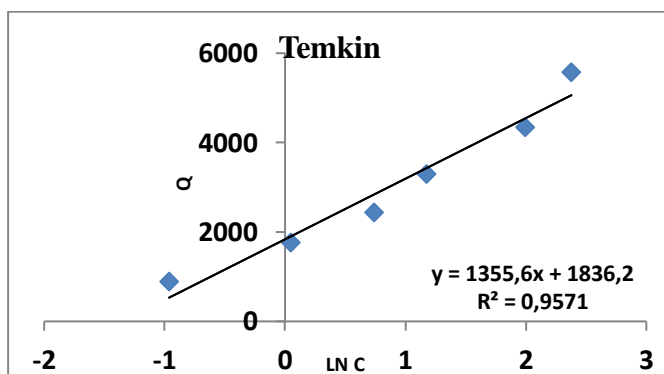


Διάγραμμα 8. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Freundlich από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δενδρολίβανου με 4N H₂SO₄ στους 20 °C.

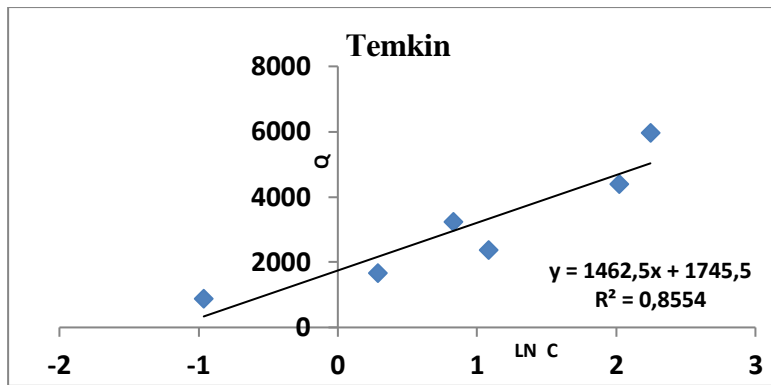
3.1.3 Διαγράμματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου από ενεργοποιημένο θυμαρί και δενδρολίβανο εξίσωσης Temkin.



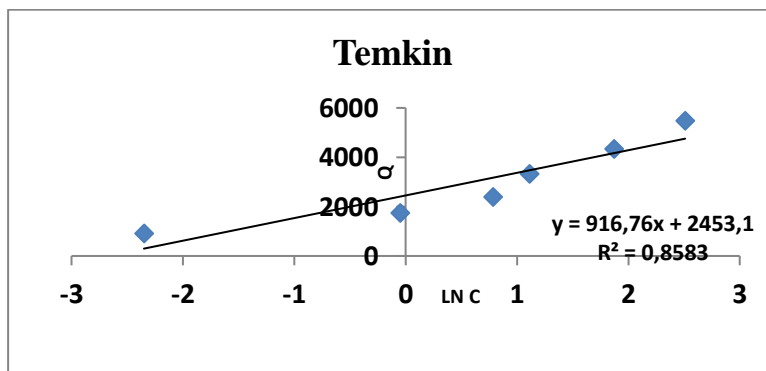
Διάγραμμα 9. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Temkin από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 3N HCL στους 20 °C.



Διάγραμμα 10. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Temkin από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 4N H₂SO₄ στους 20 °C.



Διάγραμμα 11. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Temkin από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δενδρολίβανου με 3N HCL στους 20 °C.



Διάγραμμα 12. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου της ισόθερμης Temkin από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δενδρολίβανου με 4N H₂SO₄ στους 20 °C.

Πίνακας I. Οι παράγοντες προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου των ισόθερμων Langmuir από θυμάρι και δενδρολίβανο στους 20 °C.

ΥΛΙΚΑ	LANGMUIR			
	R ²	QMAX	K	RL
Θυμάρι 3N HCL	0,8309	10000	0,1667	0,0466
Θυμάρι 4N H ₂ SO ₄	0,8316	10000	0,2	0,0515
Δενδρολίβανο 3N HCL	0,9706	10000	0,1667	0,0054
Δενδρολίβανο 4N H ₂ SO ₄	0,9512	5000	0,5	0,3158

Πίνακας II. Οι παράγοντες προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου των ισόθερμων Freundlich και Temkin από θυμάρι και δενδρολίβανο στους 20 °C.

ΥΛΙΚΑ	FREUNDLICH			TEMKIN	
	R ²	logA	β	a	b
Θυμάρι 3N HCL	0,9699	3,1922	0,4945	11790	1200,3
Θυμάρι 4N H ₂ SO ₄	0,9889	3,2077	0,5314	1836,2	1355,6
Δενδρολίβανο 3N HCL	0,9448	3,1855	0,5691	1745,5	1462,5
Δενδρολίβανο 4N H ₂ SO ₄	0,9735	3,3113	0,3731	2453,1	916,76

Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R²) των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα LANGMUIR , FREUNDLICH και TEMKIN (Διαγράμματα 1 έως 12 και τους πίνακες I και II) την καλύτερη προσαρμογή της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού με 3N HCl έχει η FREUNDLICH, ακολουθεί η LANGMUIR και η TEMKIN. Ενώ με 4N H₂SO₄ έχει η FREUNDLICH ακολουθεί η TEMKIN και η LANGMUIR.

Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή προσαρμοστικότητας (συσχέτισης) (R²) των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα LANGMUIR , FREUNDLICH και TEMKIN την καλύτερη προσαρμογή της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου δενδρολίβανου με 3N HCl έχει η LANGMUIR και ακολουθεί η FREUNDLICH και η TEMKIN. Ενώ με 4N H₂SO₄ έχει η FREUNDLICH ακολουθεί η LANGMUIR και μετά η TEMKIN.

Ο Freundlich θεώρησε ότι η ισόθερμος Freundlich σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια η οποία αποτελείται από ετερογενή κέντρα. Η εξίσωση Freundlich είναι εμπειρική και περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια. Με βάση την τιμή του $\beta < 1$ (πίνακας II) η ισόθερμος Freundlich είναι ευνοϊκή, Ο όρος $\log A$ υποδηλώνει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας. Πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει συχνά τις παραμέτρους $\log A$ και β προκειμένου να συμπεράνουν τους μηχανισμούς προσρόφησης και έχουν ερμηνεύσει τις πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμης ως ενδείξεις διαφορετικών θέσεων δέσμευσης.

Ωστόσο προκειμένου να προβλέψουμε αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή μη στην ισόθερμη Langmuir, υπολογίζεται και ο αδιάστατος συντελεστής R_L : Από τις τιμές του αδιάστατου συντελεστή $R_L < 1$, της ισόθερμης Langmuir του πίνακα I διαπιστώνεται ότι η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir. Μελέτες, έδειξαν ότι η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμη αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση, αντίθετα οι αποκλίσεις από την ισόθερμη του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμνιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμη του Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ισόθερμος Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμνιση (Veith and Sposito, 1977).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου είναι πολυστρωματική από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων.

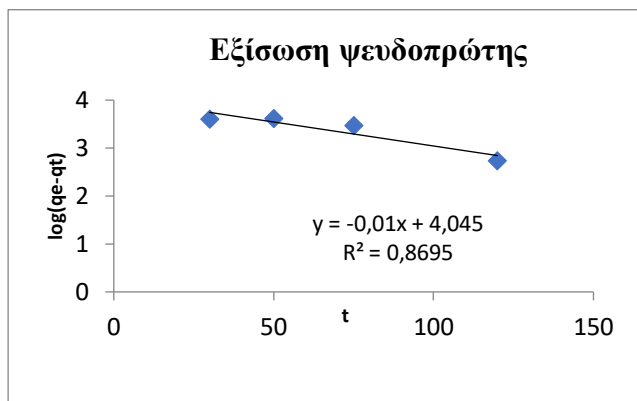
Από τις τιμές της μέγιστης προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού (3N HCl, 4N H₂SO₄) και δενδρολίβανου (3N HCl) προκύπτει ότι είναι ίδια (10000mg/kg υλικού), ενώ από την επιφάνεια του δενδρολίβανου (4N H₂SO₄) είναι η μισή (5000 mg/kg υλικού)

Επομένως για την απορρύπανση των υδάτων από το εξασθενές χρώμιο προτείνεται η χρήση του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου με 3N HCl λόγω χαμηλότερου κόστους από αυτού του 4N H₂SO₄.

Τέλος από τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από την μη ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού και δενδρολίβανου προέκυψε ότι δεν υπήρξε καθόλου προσρόφηση .

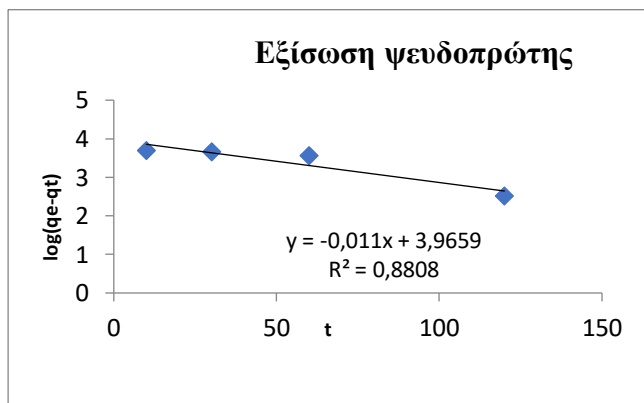
3.2 Κινητική χρωμίου από θυμάρι και δενδρολίβανο

Εξίσωσης ψευδοπρώτης για ενεργοποιημένο θυμάρι με 3N HCl.



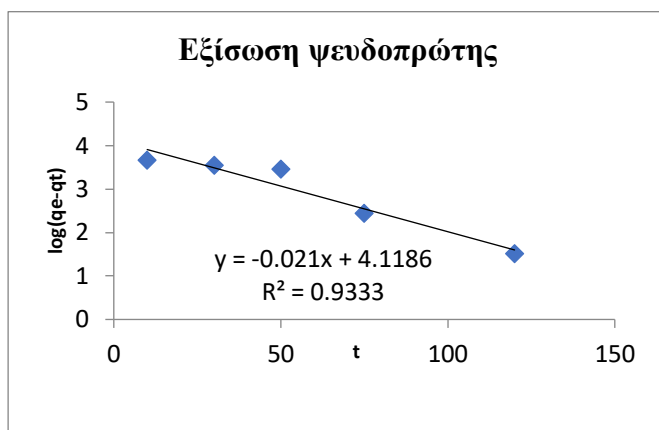
Διάγραμμα 13: Ο λογάριθμος της προσρόφησης του εξασθενούς Cr στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 3N HCl σε συνάρτηση με το χρόνο.

Εξίσωσης ψευδοπρώτης για ενεργοποιημένο θυμάρι με 4N H₂SO₄.



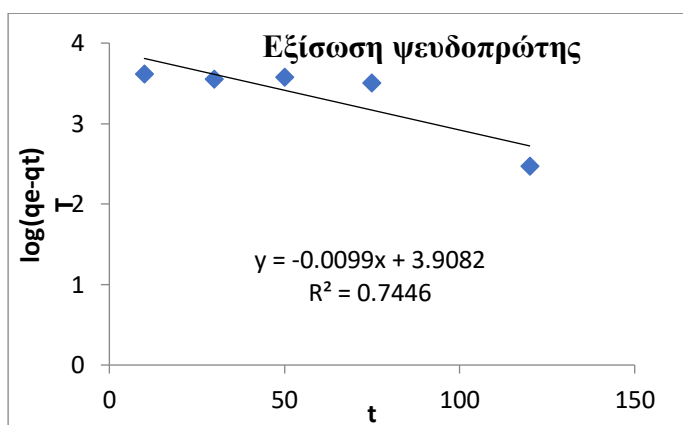
Διάγραμμα 14: Ο λογάριθμός της διαφοράς της προσρόφησης του εξασθενούς Cr στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 4N H₂SO₄ σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Εξίσωσης ψευδοπρώτης για ενεργοποιημένο δενδρολίβανο με 3N HCl.



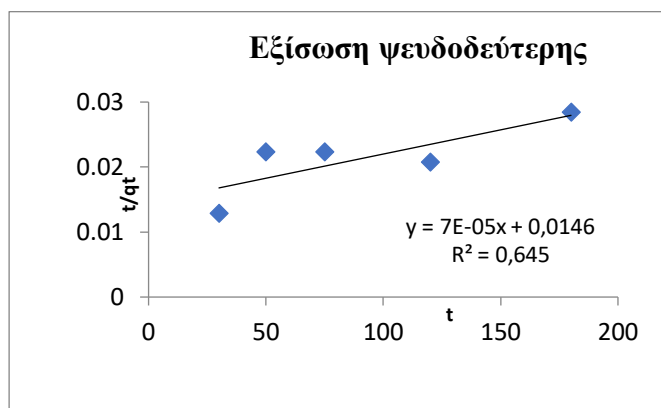
Διάγραμμα 15 : Ο λογάριθμος της διαφοράς της προσρόφησης του εξασθενούς Cr στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 3N HCl σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Εξίσωσης ψευδοπρώτης για ενεργοποιημένο δενδρολίβανο με 4N H₂SO₄.



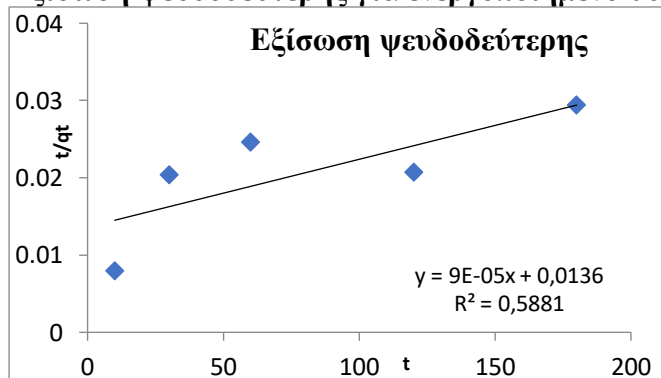
Διάγραμμα 16: Ο λογάριθμος της διαφοράς της προσρόφησης του εξασθενούς Cr στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 4N H₂SO₄ σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Εξίσωση ψευδοδεύτερης για ενεργοποιημένο θυμάρι με 3N HCl.



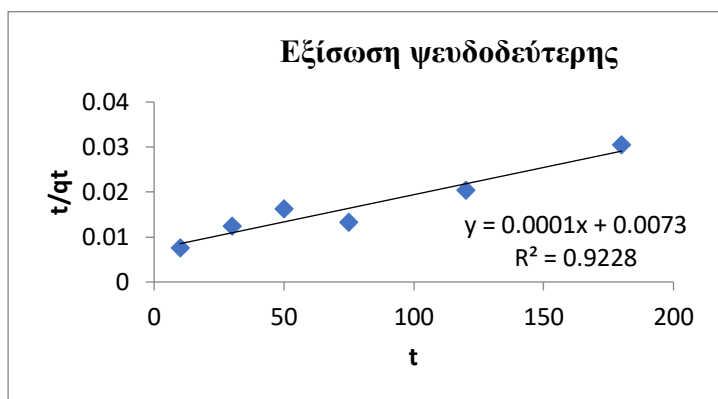
Διάγραμμα 17 : Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας qt εξασθενούς Cr από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 3N HCl σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Εξίσωση ψευδοδεύτερης για ενεργοποιημένο θυμάρι με 4N H₂SO₄.



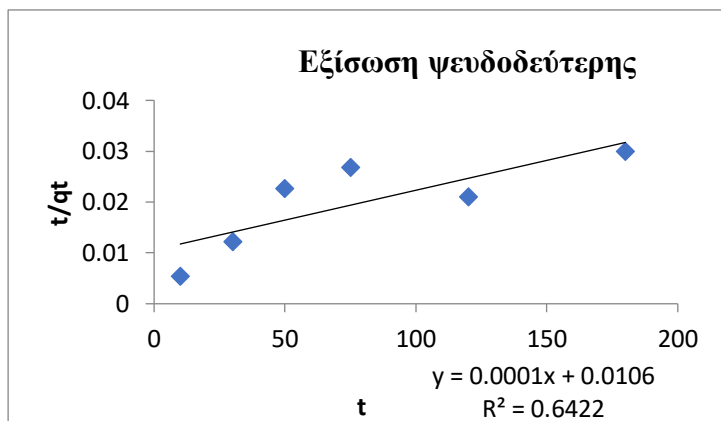
Διάγραμμα 18 : Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας qt Mn από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 4N H₂SO₄ σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Εξίσωση ψευδοδεύτερης για ενεργοποιημένο δενδρολίβανο με 3N HCL.



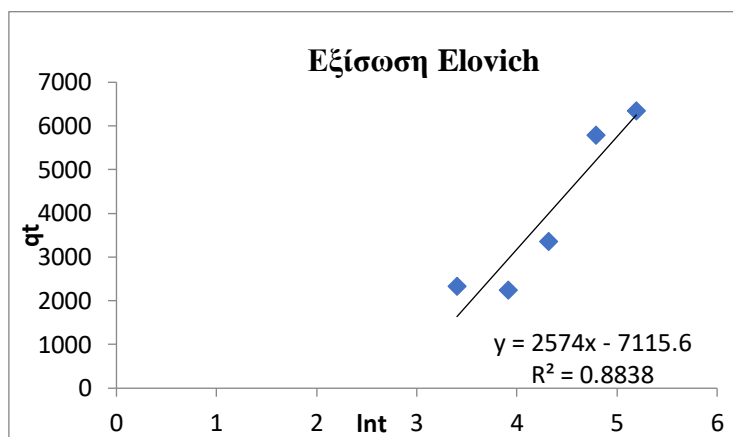
Διάγραμμα 19 :Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας qt εξασθενούς Cr από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 3N HCL σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Εξίσωση ψευδοδεύτερης για ενεργοποιημένο δενδρολίβανο με 4N H2SO4.



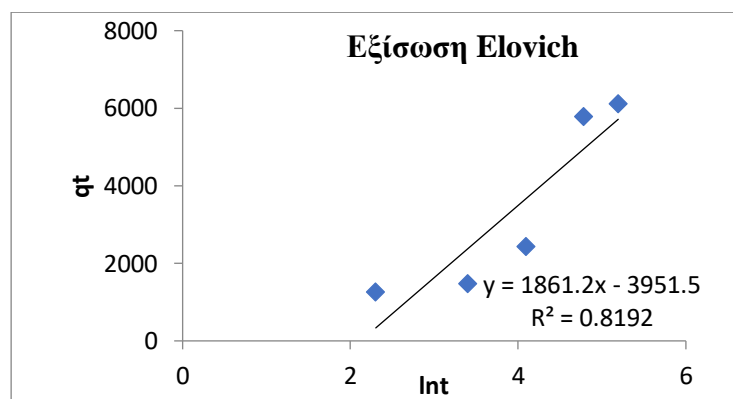
Διάγραμμα 20: Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας qt εξασθενούς Cr από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 4N H₂SO₄ σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Εξίσωση Elovich για ενεργοποιημένο θυμάρι με 3N HCL.



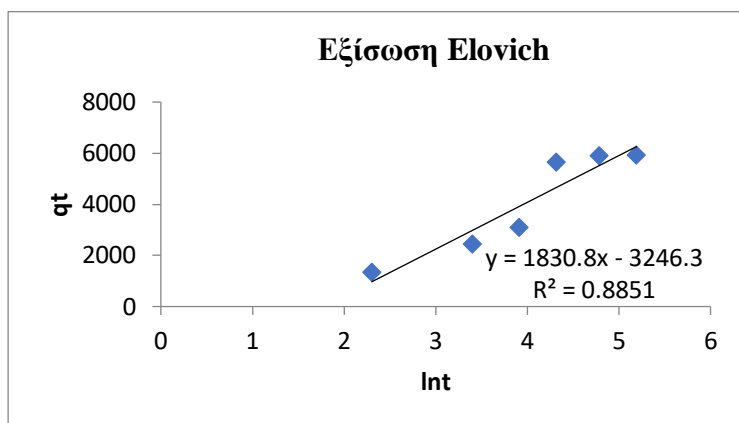
Διάγραμμα 21: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του εξασθενούς Cr από ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 3N HCl σε συνάρτηση με τον \ln του χρόνου προσρόφησης.

Εξίσωση Elovich για ενεργοποιημένο θυμάρι με 4N H2SO4.



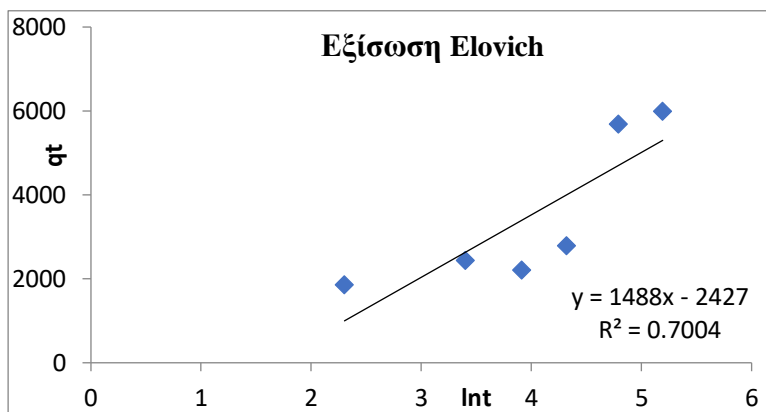
Διάγραμμα 22: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του εξασθενούς Cr από ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 4N H_2SO_4 σε συνάρτηση με τον \ln του χρόνου προσρόφησης.

Εξίσωση Elovich για ενεργοποιημένο δενδρολίβανο με 3N HCL.



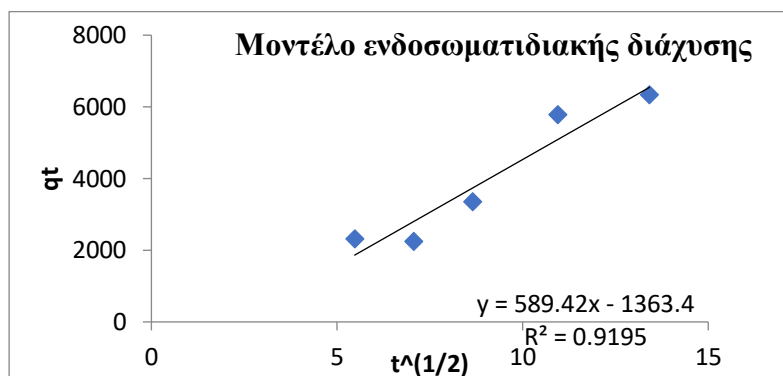
Διάγραμμα 23: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του εξασθενούς Cr από ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 3N HCL σε συνάρτηση με τον \ln του χρόνου προσρόφησης.

Εξίσωση Elovich για ενεργοποιημένο δενδρολίβανο με 4N H₂SO₄.



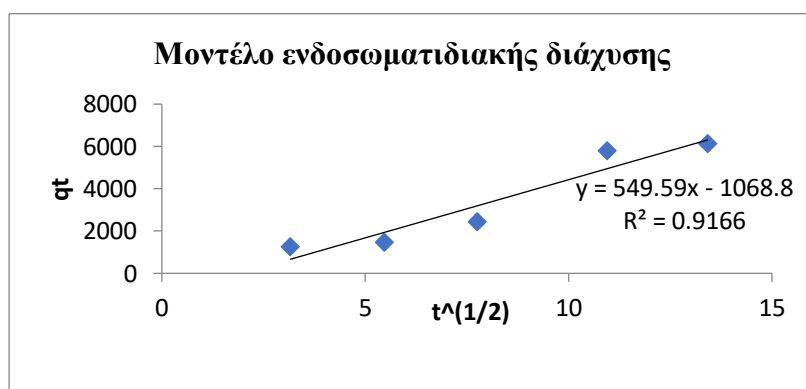
Διάγραμμα 24: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του εξασθενούς Cr από ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 4N H₂SO₄ σε συνάρτηση με τον \ln του χρόνου προσρόφησης.

Εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης για ενεργοποιημένο θυμαρί με 3N HCL.



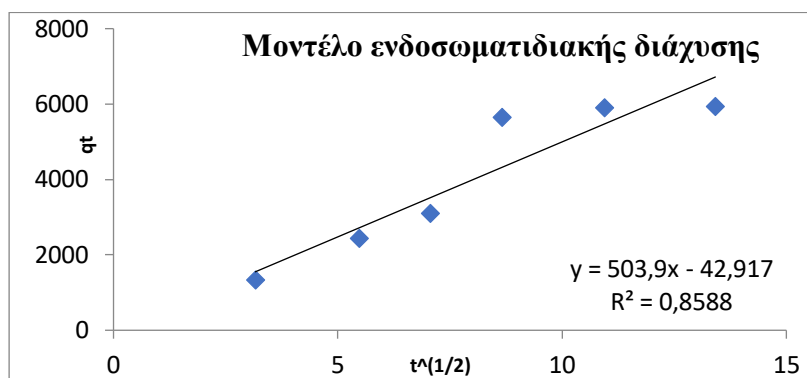
Διάγραμμα 25: Η προσροφούμενη ποσότητα qt του εξασθενούς Cr από ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαρίου με 3N HCl σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης.

Εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυση για ενεργοποιημένο θυμαρί με 4N H2SO4.



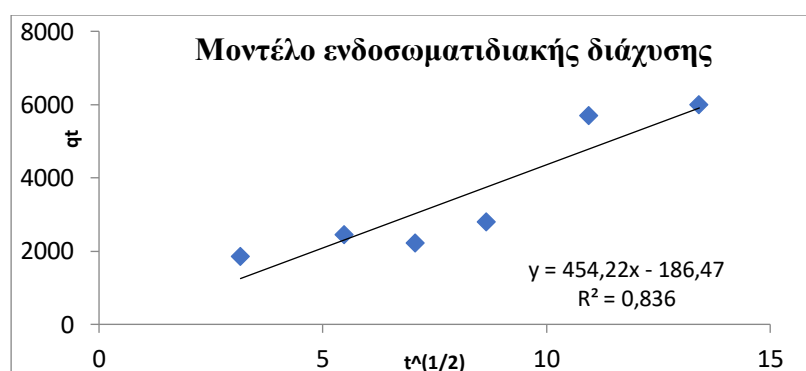
Διάγραμμα 26: Η προσροφούμενη ποσότητα qt του εξασθενούς Cr από ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαρίου με 4N H₂SO₄ σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης.

Εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυση για ενεργοποιημένο δενδρολίβανο με HCL 3N



Διάγραμμα 27: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του εξασθενούς Cr από ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 3N HCl σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης.

Εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυση για ενεργοποιημένο δενδρολίβανο με 4N H₂SO₄.



Διάγραμμα 28: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του εξασθενούς Cr από ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 4N H₂SO₄ σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου προσρόφησης.

Από τη παραπάνω μελέτη προέκυψε ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου είναι πολυστρωματική αποτελούμενη από μονομοριακές στιβάδες.

Η απορρόφηση του χρωμίου από το μη ενεργοποιημένο θυμάρι (4N H₂SO₄) ήταν 5000 mg Cr/kg υλικού ενώ η απορρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από το ενεργοποιημένο θυμάρι (3N HCl, 4N H₂SO₄) και δενδρολίβανο (3N HCl) ήταν η διπλάσια και μέγιστη απορρόφηση ίση με 10000 kg Cr/ kg υλικού.

Συμπερασματικά η ποσότητα χρωμίου που απορροφάται από το μη ενεργοποιημένο θυμάρι και δενδρολίβανο δεν είναι αρκετή για την απορρύπανση του νερού.

Επομένως θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ενεργοποιημένο θυμάρι και δενδρολίβανο κατά προτίμηση με 3N HCl και όχι με 4N H₂SO₄ λόγω κόστους.

Οι πληροφορίες αυτές θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προγραμματισμό της απορρύπανσης των υδάτων ανάλογα με το μέγεθος του προβλήματος.

Πίνακας III. Υλικά προσρόφησης και οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης (R^2)

για κάθε μοντέλο

	Ψευδοπρώτη	Ψευδοδεύτερη	Elovich	Ενδοσωματιδική Διάχυση
Θυμάρι HCL 3N	$R^2 = 0,865$	$R^2 = 0,645$	$R^2 = 0,8838$	$R^2 = 0,9195$
Θυμάρι H ₂ SO ₄ 4N	$R^2 = 0,8808$	$R^2=0,5881$	$R^2=0,8192$	$R^2=0,9166$
Δενδρολίβανο HCL 3N	$R^2 = 0,9333$	$R^2=0,9228$	$R^2 = 0,8851$	$R^2=0,8588$
Δενδρολίβανο H ₂ SO ₄ 4N	$R^2=0,7446$	$R^2 = 0,6422$	$R^2 = 0,7004$	$R^2 = 0,836$

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα ψευδοπρώτης, ψευδοδεύτερης, Elovich, ενδοσωματιδικής διάχυσης, διαγράμματα (13-28) και πίνακα III δηλώνει τα κάτωθι:

- Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του θυμαριού με 3N HCl και 4N H₂SO₄ ακολουθεί την εξής διαδικασία. Τα ιόντα εξασθενούς χρωμίου από το διάλυμα μεταφέρονται αρχικά στην επιφάνεια των υλικών με φυσική προσρόφηση. Αυτό διαπιστώνεται από την υψηλότερη τιμή του $R^2 = 0,919$ του μοντέλου της ενδοσωματιδικής διάχυσης έναντι των άλλων, και

κατόπιν εισέρχονται στα εσωτερικά στρώματα των υλικών όπου παίρνει μέρος η χημική προσρόφηση αφού $R^2 = 0,865$ για ψευδο-πρώτης και Elovich (μοντέλα που δηλώνουν χημική προσρόφηση)

-Από την σύγκριση των τιμών γραμμικής συσχέτισης των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης του χρωμίου από την επιφάνεια του δενδρολίβανου με 4N H₂SO₄ με τα μοντέλα ψευδοπρώτης, ψευδοδεύτερης, Elovich και μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Την καλύτερη προσαρμοστικότητα παρουσιάζει το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης (φυσική προσρόφηση).

-Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης του χρωμίου από την ενεργοποιημένη επιφάνεια του δενδρολίβανου με 3N HCl με τα μοντέλα ψευδοπρώτης, ψευδοδεύτερης, Elovich, ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Την καλύτερη προσαρμοστικότητα παρουσιάζει το μοντέλο ψευδοπρώτης που σημαίνει ότι ο κύριος μηχανισμός είναι χημική δέσμευση, αλλά και λόγω υψηλών τιμών του $R^2=0,8588$ για το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης που σημαίνει ότι έχουμε και φυσική προσρόφηση

4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

-- Από την μελέτη της προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου προκύπτει ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου είναι πολυστρωματική αποτελούμενη από μονομοριακές στοιβάδες.

--Η μέγιστη προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού (3N HCl, 4N H₂SO₄) και δενδρολίβανου (3N HCl) είναι ίδια και ίση με 10000 mgCr/kg υλικού, ενώ από την επιφάνεια του δενδρολίβανου (4N H₂SO₄) είναι η μισή (5000 mg/kg υλικού).

--Από την μελέτη της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του μη ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου προκύπτει ότι το εξασθενές χρώμιο δεν προσροφάτε καθόλου.

--Από την μελέτη της κινητικής προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από την επιφάνεια του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου προκύπτει ότι τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου μεταφέρονται από το διάλυμα στην επιφάνεια των υλικών με φυσική προσρόφηση και κατόπιν εισέρχονται στα εσωτερικά στρώματα των υλικών όπου παίρνει μέρος η χημική προσρόφηση.

-- Επομένως, για την απορρύπανση των υδάτων από το εξασθενές χρώμιο προτείνεται η χρήση του ενεργοποιημένου θυμαριού και δενδρολίβανου με 3N HCl λόγω και του χαμηλότερου κόστους από αυτού του 4N H₂SO₄.

Βιβλιογραφία

1. Dimitrios Karagiannis, Charalambos Deliveliotis, Eleni Papadimitriou, Elena Riza, Anastasia Lykou, Athanassios Petralias, Athanassios Papatsoris, Athena Linos. (2015) «Oral exposure to hexavalent chromium through drinking water» J Public Health, 1-2.
2. Evangelos Tziritis, Efstratios Kelepertzis, George Korres, Dimitrios Perivolaris Stella Repani (2012). «Hexavalent Chromium Contamination in Groundwaters of Thiva Basin, Central Greece » Bull Environ Contam Toxicol (2012) 89:1073–1077 DOI 10.1007/s00128-012-0831-4, 1-2.
3. M. Mitrakas, N.D. Tzoupanos, N. Kazakiso, E. Karpara, K. Simeonidis, P. Samarasoo, A.I. Zouboulis (2012) «Hexavalent Chromium [Cr (VI)]in drinking water of Greece– estimation of the origin» Third International Conference on Industrial Hazardous Waste Management. 1-2.
4. Veith, J. A., Sposito G., (1977) “On the use of the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena”, American Journal of Soil Science Society, 41: 497-502.
5. Wikipedia
6. Σταύρος Θ. Κατσιώτης, Πασχαλίνα Χατζοπούλου (2015) «Αρωματικά Φαρμακευτικά Φυτά και Αιθέρια Έλαια», Γ' Έκδοση, 643-678
7. M.H. Moosavi, A. Zarasvandi (2009) “Geochemistry of Urban Soils in the Masjed-i-Soleiman (MIS) City, Khuzestan Province, Iran: Environmental Marks”, Research Journal of Environmental Sciences, 3: 392-399
8. I.K. Iskandar (2001) “ENVIRONMENTAL RESTORATION of METALSCONTAMINATED SOILS”, LEWIS PUBLISHERS
9. Mergler D1, Huel G, Bowler R, Iregren A, Bélanger S, Baldwin M, Tardif R, Smargiassi A, Martin L (1994) “Nervous system dysfunction among workers with long-term exposure to manganese.”, Environmental research, 64(2):151-80

10. Shaheen Begum^{1*}, Naser M AbdEIslam² , Muhammad Adnan³ , Akash Tariq³
 ,Azra Yasmin¹ and Rukiya Hameed (2014) “ETHNOMEDICINES OF
 HIGHLY UTILIZED PLANTS IN THE TEMPERATE HIMALAYAN
 REGION”, 11(3):132-142