



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

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΚΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΔΜΙΟΥ ΑΠΟ ΓΚΑΙΤΙΤΗ»



ΚΛΕΦΤΑΚΗ ΧΡΥΣΑ

ΒΟΛΟΣ 2008



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

Αριθ. Εισ.: 6811/1
Ημερ. Εισ.: 09-04-2009
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΦΠΑΠ
2008
ΚΛΕ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

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

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

Τέλος ευχαριστώ τους γονείς μου Απόστολο και Ειρήνη Κλεφτάκη και τον αδερφό μου Δημήτριο Κλεφτάκη για τη συνεχή πνευματική και υλική υποστήριξη που μου προσέφεραν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Περίληψη	1
Εισαγωγή	3
1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	5
1.1 Γκαϊτίτης	5
1.2 Κάδμιο	7
1.2.1 Προέλευση του Καδμίου στα Εδάφη.....	8
1.2.2 Χημική συμπεριφορά του καδμίου στο έδαφος.....	9
1.2.3 Ισόθερμες του καδμίου.	12
1.2.4 Το κάδμιο στο σύστημα έδαφος-φυτό	13
1.3 Ισόθερμες και μοντέλα προσρόφησης.	14
1.3.1 Ισόθερμες προσρόφησης.....	17
2 Υλικά και Μέθοδοι	23
2.1 Διαλύματα ηλεκτρολύτη.....	23
2.2 Διαλύματα Καδμίου.....	23
2.3 Διαδικασία του πειράματος.	23
2.3.1 Μελέτη προσρόφησης.....	23
2.3.2 Μελέτη εκρόφησης.....	24
2.4 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης.....	24
3 Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	27
3.1 Μελέτη της συμπεριφοράς του εκροφούμενου Cd από τον γκαϊτίτη σε συνάρτηση με το προσροφούμενο Cd από τον γκαϊτίτη $X_d=f(X_{ad})$ $X_d=a*X_{ad}\pm b$	27
3.2 Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Langmuir $C/X_d=(1/K_x\max)-(1/X_{\max})C$ στα πειραματικά δεδομένα.	34
3.3 Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Freundlich $\log X_d=\log A+\beta\log C$ στα πειραματικά δεδομένα.	41
3.4 Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Temkin $C=a+b\ln X_d$ στα πειραματικά δεδομένα.	48
4 Συμπεράσματα.....	55
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: Πειραματικά Δεδομένα	57
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	59

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Ορυκτό του Γκαϊτίτη	5
Διάγραμμα 3.1-1: Η εκρόφιση του καδμίου Xd ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφιση του καδμίου Xad ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε pH=4 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N.....	28
Διάγραμμα 3.1-2: Η εκρόφιση του καδμίου Xd ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφιση του καδμίου Xad ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε pH=5 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N	29
Διάγραμμα 3.1-3: Η εκρόφιση του καδμίου Xd ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφιση του καδμίου Xad ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε pH=6 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N.	30
Διάγραμμα 3.1-4: Η εκρόφιση του καδμίου Xd ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφιση του καδμίου Xad ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε pH=7 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N	31
Διάγραμμα 3.1-5: Η εκρόφιση του καδμίου Xd ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφιση του καδμίου Xad ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε pH=8 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N.	32
Διάγραμμα 3.1-6: Η εκρόφιση του καδμίου Xd ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφιση του καδμίου Xad ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε pH=9 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N	33
Διάγραμμα 3.2-1: Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας (C mg/L) προς το ποσό της ουσίας που εκροφάται (Xd mg/kg) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.....	35
Διάγραμμα 3.2-2: Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας (C mg/L) προς το ποσό της ουσίας που εκροφάται (Xd mg/kg) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.....	36
Διάγραμμα 3.2-3: Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας (C mg/L) προς το ποσό της ουσίας που εκροφάται (Xd mg/kg) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.....	37
Διάγραμμα 3.2-4: Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας (C mg/L) προς το ποσό της ουσίας που εκροφάται (Xd mg/kg) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας σε pH=7 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.....	38
Διάγραμμα 3.2-5: Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας (C mg/L) προς το ποσό της ουσίας που εκροφάται (Xd mg/kg) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας σε pH=8 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.....	39
Διάγραμμα 3.2-6: Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας (C mg/L) προς το ποσό της ουσίας που εκροφάται (Xd mg/kg) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας σε pH=9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.....	40
Διάγραμμα 3.3-1: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.....	42

Διάγραμμα 3.3-2: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε $pH=5$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$	43
Διάγραμμα 3.3-3: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε $pH=6$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$	44
Διάγραμμα 3.3-4: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε $pH=7$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$	45
Διάγραμμα 3.3-5: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε $pH=8$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$	46
Διάγραμμα 3.3-6: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε $pH=9$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$	47
Διάγραμμα 3.4-1: Η συγκέντρωση ισορροπίας (C mg/L)σε συνάρτηση με την \ln του ποσού που εκροφάται σε $pH=4$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$	49
Διάγραμμα 3.4-2: Η συγκέντρωση ισορροπίας (C mg/L)σε συνάρτηση με την \ln του ποσού που εκροφάται σε $pH=5$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$	50
Διάγραμμα 3.4-3: Η συγκέντρωση ισορροπίας (C mg/L)σε συνάρτηση με την \ln του ποσού που εκροφάται σε $pH=6$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$	51
Διάγραμμα 3.4-4: Η συγκέντρωση ισορροπίας (C mg/L)σε συνάρτηση με την \ln του ποσού που εκροφάται σε $pH=7$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$	52
Διάγραμμα 3.4-5: Η συγκέντρωση ισορροπίας (C mg/L)σε συνάρτηση με την \ln του ποσού που εκροφάται σε $pH=8$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$	53
Διάγραμμα 3.4-6: Η συγκέντρωση ισορροπίας (C mg/L)σε συνάρτηση με την \ln του ποσού που εκροφάται σε $pH=9$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$	54

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.2-1: Συγκεντρώσεις Καδμίου στα Φωσφορικά Λιπάσματα.....	9
Πίνακας 3.1-1: Οι σταθερές a και b και ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) της εξίσωσης εκρόφησης για pH=4.....	28
Πίνακας 3.1-2: Οι σταθερές a και b και ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) της εξίσωσης εκρόφησης για pH=5.....	29
Πίνακας 3.1-3: Οι σταθερές a και b και ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) της εξίσωσης εκρόφησης για pH=6.....	30
Πίνακας 3.1-4: Οι σταθερές a και b και ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) της εξίσωσης εκρόφησης για pH=7.....	31
Πίνακας 3.1-5: Οι σταθερές a και b και ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) της εξίσωσης εκρόφησης για pH=8.....	32
Πίνακας 3.1-6: Οι σταθερές a και b και ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) της εξίσωσης εκρόφησης για pH=9.....	33
Πίνακας 3.2-1: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Langmuir για pH=4.	35
Πίνακας 3.2-2: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Langmuir για pH=5.	36
Πίνακας 3.2-3: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Langmuir για pH=6.	37
Πίνακας 3.2-4: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Langmuir για pH=7.	38
Πίνακας 3.2-5: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Langmuir για pH=8.	39
Πίνακας 3.2-6: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Langmuir για pH=9.	40
Πίνακας 3.3-1: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Freundlich για pH=4.....	42
Πίνακας 3.3-2: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Freundlich για pH=5.....	43
Πίνακας 3.3-3: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Freundlich για pH=6.....	44
Πίνακας 3.3-4: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Freundlich για pH=7.....	45
Πίνακας 3.3-5: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Freundlich για pH=8.....	46

Πίνακας 3.3-6: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Freundlich για $pH=9$	47
Πίνακας 3.4-1: Οι τιμές a και b και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Temkin για $pH=4$..	49
Πίνακας 3.4-2: Οι τιμές a και b και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Temkin για $pH=5$..	50
Πίνακας 3.4-3: Οι τιμές a και b και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Temkin για $pH=6$..	51
Πίνακας 3.4-4: Οι τιμές a και b και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Temkin για $pH=7$..	52
Πίνακας 3.4-5: Οι τιμές a και b και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Temkin για $pH=8$..	53
Πίνακας 3.4-6: Οι τιμές a και b και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Temkin για $pH=9$..	54

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα πτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η συμπεριφορά ορισμένων φυσικών υλικών ως βελτιωτικών ρυπασμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα και συγκεκριμένα από κάδμιο. Για το σκοπό αυτό ως φυσικό υλικό χρησιμοποιήθηκε ο γκαιτίτης. Σε δείγματα γκαιτίτη που είχε μελετηθεί η προσρόφηση μελετήθηκε η εκρόφηση του καδμίου από τον γκαιτίτη και η προσαρμογή των μοντέλων Langmuir, Freundlich και Temkin στα πειραματικά δεδομένα. Από τη μελέτη αυτή προέκυψαν τα κάτωθι. Η μέγιστη τιμή εκρόφησης είναι τα 1241 mg Cd/kg γκαιτίτη όταν το ποσό της προσρόφησης από τον γκαιτίτη είναι 4170 mg Cd/kg γκαιτίτη. Τέλος η μελέτη της προσαρμογής των μοντέλων Langmuir, Freundlich και Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα απέδειξε ότι η εξίσωση Freundlich είχε την καλύτερη προσαρμογή σε όλα τα pH που μελετήσαμε (4, 5, 6, 7, 8 και 9) ακολουθεί η Temkin και κατόπιν η Langmuir.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

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

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

1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.1 Γκαιτίτης

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



Εικόνα 1: Ορυκτό του Γκαιτίτη

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

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

Η ύπαρξη γκαιτίτη στο περιβάλλον είναι περιορισμένη όχι μόνο 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 λιμονίτης 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 (α-FeOOH) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το H₂O. Για τις περισσότερες προσμίξεις δεν έχει γίνει συστηματική έρευνα και δεν είναι γνωστό για τα περισσότερα στοιχεία με ποιο ακριβώς τρόπο συγκρατούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του 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 υδροξείδια 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 γκαϊτίτης έχει βρεθεί σε ασβεστόλιθους στην Κρήτη. Τα πετρώματα της περιοχής αυτής περιέχουν ασβεστίτη σε ποσοστό που κυμαίνεται από 80% έως 84% ενώ σε μικρότερες αναλογίες περιέχονται ιλλίτης, χαλαζίας, αλβίτης και γκαϊτίτης (Μαρκόπουλος et al, 2004) .

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

1.2 Κάδμιο

Το κάδμιο ανήκει στην ομάδα IIB του Περιοδικού Πίνακα. Δεν αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς και είναι ισχυρά τοξικό σε φυτά και ζώα. Η εισαγωγή του καδμίου στο ανθρώπινο σώμα γίνεται κυρίως με την τροφή. Οι οργανισμοί FAO & WHO υποδεικνύουν ότι η μέγιστη επιτρεπτή εισερχόμενη ποσότητα καδμίου είναι από 400 μέχρι 500 $\mu\text{g Cd}$ ανά εβδομάδα, δηλ. 70 $\mu\text{g Cd}$ ανά ημέρα (Fassett, 1980). Έχει υπολογιστεί ότι η ποσότητα του καδμίου που εισάγεται από την καθημερινή διαίτα κυμαίνεται από 25 μέχρι 75 $\mu\text{g Cd}$ ανά ημέρα (Page et al, 1981). Οι καπνιστές καθημερινά δέχονται επιπλέον από 20 μέχρι 35 $\mu\text{g Cd}$. Η ρύπανση του περιβάλλοντος από το κάδμιο άρχισε να αυξάνεται τις πρόσφατες δεκαετίες, λόγω της πρόσφατης χρησιμοποίησής του, σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος, ο χαλκός και ο υδράργυρος τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για αιώνες (Hutton, 1987).

1.2.1 Προέλευση του Καδμίου στα Εδάφη

α. Γεωχημική προέλευση του καδμίου: Η μέση περιεκτικότητα σε Cd του φλοιού της γης υπολογίζεται ότι είναι γύρω στα 0,1 mg Cd kg (Heinrichs et al., 1980; Bowen, 1979). Τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καδμίου, ενώ οι φωσφορίτες και οι σχιστόλιθοι εμφανίζονται να έχουν ακόμη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (Epstein, 1974). Οι Page και συνεργάτες το 1987, υποστήριξαν ότι εδάφη τα οποία προέρχονται από ηφαιστειακά πετρώματα έχουν 0,1-0,3 mg Cd kg⁻¹ πετρώματος, εκείνα που προέρχονται από μεταμορφωμένα πετρώματα 0,1-1 mg Cd kg⁻¹ πετρώματος και εκείνα που προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα 0,3-11 mg Cd kg⁻¹ πετρώματος.

β. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος με ατμοσφαιρική απόθεση: Η συγκέντρωση του καδμίου στον αέρα κυμαίνεται από 1 μέχρι 50 ng Cd m⁻³ ανάλογα από την απόσταση από την πηγή της εκπομπής (Jones, 1998). Το εύρος της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού καδμίου στην Ευρώπη είναι από 1 μέχρι 6 ng m⁻³ για τις αγροτικές περιοχές, 3,6-20 ng m⁻³ για τις αστικές περιοχές και 16,5 μέχρι 54 ng m⁻³ για τις βιομηχανικές περιοχές, φτάνοντας τα 11000 ng m⁻³ σε περιοχές κοντά σε βιομηχανίες επιμετάλλωσης (Bowen, 1979; Hutton, 1982; Tiller, 1989).

γ. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος από γεωργικά υλικά: Τα φωσφορικά λιπάσματα θεωρούνται ότι είναι η μεγαλύτερη πηγή καδμίου στα αγροτικά εδάφη. Ιδιαίτερα υψηλές είναι οι συγκεντρώσεις του καδμίου που βρίσκονται στους φωσφορίτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες λιπασμάτων. Στον πίνακα 1 αναφέρονται οι συγκεντρώσεις καδμίου στα φωσφορικά λιπάσματα.

Προέλευση του φωσφορίτη	Εύρος συγκέντρωσης (mg Cd kg ⁻¹ λιπάσματος)	Βιβλιογραφική αναφορά
Ποικίλη	0,1-170	Kabata-Pendias, 1992.
Ποικίλη	3,3-40	Jones <i>et al.</i> 1987
Νησιά του Ειρηνικού	18-91	Williams and David, 1973.
Δυτικές Η.Π.Α.	<200	Jones <i>et al.</i> 1987
Φλώριδα	<20	Jones <i>et al.</i> 1987
Morocco	137	Hutton, 1982
Η.Π.Α.	80	Hutton, 1982
Togo	367	Hutton, 1982
Σενεγάλη	584	Hutton, 1982
Ρωσία	1,8	Hutton, 1982
Τυνησία/ Αλγερία	137	Hutton, 1982
Ισραήλ/ Ιορδανία	82	Hutton, 1982

Πίνακας 1.2-1: Συγκεντρώσεις Καδμίου στα Φωσφορικά Λιπάσματα

δ. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού: Σχεδόν, ολόκληρη η ποσότητα του καδμίου που περιέχεται στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού, βρίσκεται στο στερεό υπόλειμμα, που παραμένει μετά τη δευτεροβάθμια κατεργασία (Αντωνιάδης και Alloway, 1998). Η συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 17 μέχρι 23 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας (Davis, 1983; Williams and David, 1973, 1976). Τα όρια για την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού που χρησιμοποιείται στη γεωργία καθορίστηκαν στην Αγγλία από mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας το 1980/81 σε 3,2 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας το 1990/91 (Department of the Environment, UK., 1993).

1.2.2 Χημική συμπεριφορά του καδμίου στο έδαφος

Κατά τη διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων το κάδμιο διαλύεται στο εδαφικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων Cd²⁺ (Holm et al, 1996). Επίσης είναι δυνατό να βρίσκεται με τη μορφή ανόργανων συμπλόκων ιόντων (CdCl⁺, CdOH⁺, CdHCO₃⁺, CdCl₃⁻, CdCl₄²⁻, Cd(OH)₃⁻, Cd(OH)₄²⁻), αλλά και οργανικών συμπλόκων (Kabata and Pendias, 1992). Η μέση περιεκτικότητα των εδαφών σε κάδμιο κυμαίνεται από 0,06 μέχρι 1,1 mg Cd kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η υψηλότερη περιεκτικότητα εμφανίζεται στα

Histosols και είναι 0,78 και η χαμηλότερη στα podzols και είναι 0,37 mg Cd kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Με τη χρήση ειδικών μοντέλων έχει αποδειχθεί ότι σε όξινα εδάφη, στο εδαφικό διάλυμα κυριαρχούν οι εξής μορφές του καδμίου : Cd²⁺, CdSO₄ και CdCl₄²⁻, ενώ σε αλκαλικά εδάφη Cd²⁺, CdCl⁺, CdSO₄ και CdHCO₃⁺ (Sposito and Page, 1984).

Δύο είναι οι σπουδαιότερες διαδικασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο έδαφος: Η απορρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους και η καταβύθιση του καδμίου.

Οι ερευνητές Tiller και συνεργάτες, το 1979 καθώς και Soon το 1981, υποστήριξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου ελέγχει σε μεγαλύτερο βαθμό την συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα σε σχέση με την καταβύθιση. Όταν η τιμή του pH του εδάφους ξεπεράσει την τιμή 7,5 το κάδμιο δεν είναι ευκίνητο και καταβυθίζεται ως CdCO₃ ή και ως Cd₃(PO₄)₂. Ο John το 1972, ανέφερε ότι το κάδμιο προσροφάται ευκολότερα από την οργανική ουσία του εδάφους και λιγότερο από την άργιλο. Οι Abd-Elfattah και Wada το 1981, υποστήριξαν ότι τα οξειδία του σιδήρου παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένη τάση για προσρόφηση του καδμίου. Ανάλογα ήταν και τα συμπεράσματα των Gadde και Laitinen, το 1974, των Forbes και συνεργατών, το 1976, των Street και συνεργατών, το 1977.

Η δυναμική ισορροπία που αποκαθίσταται ανάμεσα στην ποσότητα του υδατοδιαλυτού καδμίου και στην ποσότητα του καδμίου που έχει προσροφηθεί από τη στερεή φάση του εδάφους, εξαρτάται από τους εξής παράγοντες (Pickering, 1982; Gerritse and Van Driel, 1984): από το pH του εδάφους, από τις χημικές ιδιότητες των ιοντικών μορφών του καδμίου, από τη σταθερότητα των συμπλόκων του καδμίου, από την ιονική ισχύ του εδαφικού διαλύματος και από την παρουσία ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά.

Οι Farrah και Pickering, το 1977, έδειξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου αυξάνονταν σημαντικά με αύξηση της τιμής του pH πάνω από την τιμή 8. Οι Garcia-Miragaya και Page, το 1976, οι Zachara και Smith, το 1994, καθώς και οι Cowan και συνεργάτες, το 1992, ανέφεραν ότι σε τιμές pH μεταξύ 6 και 7, εδάφη τα οποία έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία ή σε ένυδρα οξειδία του σιδήρου, είναι δυνατό να προσροφήσουν μεγαλύτερες ποσότητες καδμίου, σε σχέση με τα

εδάφη εκείνα τα οποία περιέχουν ορυκτά της αργίλου του τύπου 2:1 και μεγάλες τιμές CEC. Με την αύξηση της τιμής του εδαφικού pH η συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα ελαττώνεται επειδή πραγματοποιούνται οι εξής διεργασίες: αυξάνεται η υδρόλυση, αυξάνεται η τάση για προσρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους και αυξάνονται τα αρνητικά φορτία του εδάφους τα οποία εξαρτώνται από το pH. Το υδατοδιαλυτό κάδμιο που βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα είναι δυνατό να σχηματίσει σύμπλοκα ιόντα και ενώσεις με πλήθος οργανικών υποκατάστατων. Οι Farrah και Pickering, το 1977, υποστήριξαν ότι η ένωση EDTA είναι δυνατό να συμπλοκοποιήσει σχεδόν ολόκληρη την ποσότητα των ιόντων του δισθενούς καδμίου σε εδάφη με τιμές pH από 3 μέχρι 11. Το κάδμιο σχηματίζει ανιονικά σύμπλοκα με τα χουμικά και φουλβικά οξέα (Duffy et al., 1988) αλλά τα σύμπλοκα αυτά είναι λιγότερο σταθερά σε σχέση με τα σύμπλοκα που σχηματίζουν ο χαλκός και ο μόλυβδος (Tjell et al., 1983; Livens, 1991). Οι οργανικοί υποκατάστατες συμπλοκοποιώντας τα βαρέα μέταλλα, ελαττώνουν τη δυνατότητα πρόσληψής τους από τα φυτά και με τον τρόπο αυτό περιορίζουν την εμφάνιση τοξικών συμπτωμάτων σε αυτά. Τα σύμπλοκα του καδμίου με οργανικούς υποκατάστατες είναι πολύ σταθερά, όπως άλλωστε και τα ανόργανα (Bolton et al., 1996). Αντίθετα τα ελεύθερα ένυδρα οξειδία του καδμίου είναι πολύ πιο ευκίνητα και τοξικά στα φυτά.

Σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους παίζει η παρουσία στο εδαφικό διάλυμα άλλων ιόντων, όπως του ασβεστίου, κοβαλτίου, χρωμίου, χαλκού, νικελίου και μολύβδου. Τα ιόντα αυτά αναστέλλουν την προσρόφηση του καδμίου. Ο Christensen, το 1984, υποστήριξε ότι όταν η συγκέντρωση του ασβεστίου αυξάνεται κατά ένα συντελεστή 10 (π.χ. από 10^{-2} M γίνεται 10^{-3} M) τότε ελαττώνεται η ικανότητα προσρόφησης του καδμίου από ένα αμμοπηλώδες έδαφος κατά 67%. Οι ερευνητές Cowan και συνεργάτες, το 1991, παρατήρησαν ότι υπάρχει έντονη ανταγωνιστική δράση ανάμεσα στα στοιχεία Cd και Ca για την προσρόφησή τους στα οξειδία του σιδήρου. Ο Christensen το 1984, υποστήριξε ότι ο Zn έχει μεγαλύτερη ανασταλτική δράση στην προσρόφηση του καδμίου, λόγω του ανταγωνιστικού μοντέλου Langmuir που επίσης παρουσιάζει η ισόθερμη προσρόφησής του. Ελάττωση της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται επίσης, όταν στο εδαφικό διάλυμα είναι αυξημένη η ποσότητα των χλωριόντων. Τα

σύμπλοκα του καδμίου με τα ιόντα του χλωρίου είναι ιδιαίτερα σταθερά και με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η κινητικότητα του καδμίου, δηλαδή ελαττώνεται η προσρόφησή του από την στερεή φάση (Smolders and McLaughlin, 1996; Buchter et al., 1996). Ελάττωση επομένως της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται στα αλατούχα εδάφη, καθώς και στα εδάφη εκείνα τα οποία αρδεύονται με αλμυρό νερό. Παρατηρείται ελάττωση στην προσρόφηση των μετάλλων από το έδαφος, όταν υπάρχουν χλωριούχα, κατά την παρακάτω σειρά: $Hg > Cd > Pb > Zn$ (Evans et al., 1991). Η ελάττωση της προσρόφησης των μετάλλων αυτών από το έδαφος οφείλεται στην ικανότητά τους να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα χλωριόντα. Έτσι, τα μέταλλα γίνονται περισσότερο διαθέσιμα στα φυτά.

Οι ερευνητές Alloway και συνεργάτες, το 1988, οι Papadopoulos και Rowell, το 1988, καθώς και οι Temminghoff και συνεργάτες, το 1995, έδειξαν ότι σε εδάφη τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες $CaCO_3$, ελαττώνεται η διαθεσιμότητα του καδμίου γιατί προσροφάται από το $CaCO_3$. Οι παραπάνω ερευνητές έδειξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου από τον καλσίτη είναι γραμμική σε χαμηλές συγκεντρώσεις ($< 1 \mu mol Cd g^{-1}$ καλσίτη). Η προσρόφηση του καδμίου από τον καλσίτη είναι ουσιαστικά χημειορόφηση και πραγματοποιείται λόγω της αντικατάστασης του ασβεστίου από το κάδμιο στους επιφανειακούς κρυστάλλους του calcite (Papadopoulos. and Rowell, 1988).

1.2.3 Ισόθερμες του καδμίου.

Έχει αποδειχθεί ότι η προσρόφηση του καδμίου από τα εδαφικά κolloειδή ικανοποιεί τις εξισώσεις προσρόφησης του Langmuir ή του Freundlich. Η προσρόφηση του καδμίου πραγματοποιείται γρήγορα και αποκαθίσταται σε ποσοστό 90%, μέσα στα πρώτα δέκα λεπτά (Christensen, 1984). Πλήθος ερευνητών έχει ασχοληθεί με τη μελέτη των ισοθέμων προσρόφησης και εκρόφησης του καδμίου (Selim et al., 1992; McLaren et al., 1998). Το 1986, οι Neal και Sposito παρουσίασαν τα αποτελέσματα της επίδρασης της οργανικής ουσίας που περιέχεται στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού, στη προσρόφηση του καδμίου από τα εδάφη, στις περιπτώσεις εκείνες που η συγκέντρωση του καδμίου είναι χαμηλή. Το 1995, ο Shuman εξέτασε την επίδραση του νιτριλο-τρι οξικού οξέος στις ισόθερμες προσρόφησης του καδμίου.

Η προσρόφηση και η εκρόφηση του καδμίου, όπως και του ψευδαργύρου ελέγχονται από την τιμή του pH, σε αντίθεση με την προσρόφηση του μολύβδου και του χαλκού.

Οι ποσότητες του καδμίου, ψευδαργύρου και χαλκού που προσροφώνται είναι σε ποσοστό 10 μέχρι 50% ανταλλάξιμες, ενώ του μολύβδου σε πολύ μικρότερο ποσοστό (1 μέχρι 5 %).

1.2.4 Το κάδμιο στο σύστημα έδαφος-φυτό

α. Το κάδμιο στη θρέψη των φυτών: Το κάδμιο αποτελεί ένα αθροιστικό δηλητήριο για τα ζώα και τον άνθρωπο και για αυτό έχει μελετηθεί εκτεταμένα η περιεκτικότητά του σε φυτά και σε φυτικές τροφές. Σε περιοχές ρυπασμένες, το κάδμιο είναι διαθέσιμο στα φυτά, τόσο από το έδαφος, όσο και από τον αέρα, αλλά και σε πολλές περιπτώσεις από το νερό που χρησιμοποιείται για την άρδευση των καλλιεργειών (McRaughlin et al., 1999). Το σημαντικότερο τοξικό σύμπτωμα το οποίο μπορεί να παρουσιάσουν τα φυτά είναι η αναστολή της σύνθεσης της ανθοκυανίνης και της χλωροφύλλης (Cunningham et al., 1975; Baszynski et al., 1980). Η ποσότητα της χλωροφύλλης που σχηματίζεται βρέθηκε ότι είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του καδμίου που βρίσκεται στους φυτικούς ιστούς και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την υψηλότερη κριτική συγκέντρωση του καδμίου στα φυτά (Burton et al., 1986). Οι Kloke και συνεργάτες το 1984, υπολόγισαν ότι η συγκέντρωση του καδμίου στην οποία παρουσιάζεται φυτοτοξικότητα, είναι από 5 μέχρι 10 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας σε ευαίσθητα φυτικά είδη, ενώ οι Machicol και Beckett, το 1985, ανέφεραν ότι η κριτική συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 10 μέχρι 20 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας. Τα συμπτώματα εκείνα τα οποία παρουσιάζονται στα φυτά σε υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου, είναι τα εξής: καθυστέρηση της ανάπτυξης, καταστροφή των ριζών, χλώρωση των φύλλων και δημιουργία κόκκινων-καφέ χρωματισμών στα άκρα των φύλλων.

β. Πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά: Ο βασικός παράγοντας που ελέγχει την πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά, είναι η τιμή του pH του εδάφους. Οι Kitagishi και Yamane, το 1981, ανέφεραν ότι η πρόσληψη του καδμίου από σπόρους ρυζιού ήταν μεγαλύτερη σε pH από 4,5 μέχρι 5,5. Παρόλα αυτά υπάρχουν και αντικρουόμενα αποτελέσματα στα οποία παρουσιάζεται ότι το κάδμιο είναι ευκίνητο σε αλκαλικά εδάφη εξαιτίας του σχηματισμού συμπλόκων (Chaney and Hornick, 1977; Babich and Stotzky, 1978). Οι Kitagishi και Yamane, το 1981, ανέφεραν ότι όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής των εδαφών ελαττώνεται κατά 0,14Volt, η

αναλογία του υδατοδιαλυτού καδμίου ελαττώνεται, κυρίως εξαιτίας της αναγωγής των θεικών σε θειούχα ιόντα.

Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του καδμίου που περιέχεται στο εδαφικό διάλυμα, τόσο αυξάνεται και η πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά. Τα διάφορα είδη φυτών προσλαμβάνουν διαφορετικές ποσότητες καδμίου. Η χαμηλότερη ποσότητα καδμίου έχει παρατηρηθεί στα φυτά ρυζιού και στο τριφύλλι και η υψηλότερη στο σπανάκι και στο γογγύλι. Το κάδμιο είναι εύκολο να μετακινηθεί και μέσα στο φυτό από τις ρίζες προς τα φύλλα, στις περιπτώσεις εκείνες όμως που η συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα είναι υψηλή. Το πιο σημαντικό βιοχημικό χαρακτηριστικό του καδμίου είναι η έντονη τάση για σχηματισμό δεσμών με τις σουλφιδρυλο ομάδες αρκετών ενώσεων (Lande-Hesse et al., 1994). Επίσης, το κάδμιο δημιουργεί δεσμούς με τις πλευρικές αλυσίδες των πρωτεϊνών καθώς και με φωσφορικές ομάδες. Ο Dabin και συνεργάτες το 1978 και ο Braude και συνεργάτες, το 1980, ανέφεραν ότι το κάδμιο συγκεντρώνεται στα πρωτεϊνικά κλάσματα των φυτών. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα προβλήματα που παρουσιάζονται στην αναπαραγωγή. Η μεγάλη τοξική δράση του καδμίου στα φυτά συνδέεται με το γεγονός ότι εμποδίζει τη δράση πολλών ενζύμων. Το κάδμιο επίσης αναστέλλει τη μεταγραφή του DNA στους μικροοργανισμούς και παρεμποδίζει τη συμβίωση μικροβίων και φυτών. Οι McKenny και Vrisacker, το 1985, απέδειξαν ότι το κάδμιο είναι ενεργός παρεμποδιστής της βιολογικής αναγωγής των νιτροδών ιόντων σε μονοξειδίο του αζώτου

1.3 Ισόθερμες και μοντέλα προσρόφησης.

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

α. Συγκέντρωση προσροφημένου ιόντος

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

β. pH του διαλύματος

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

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

S- OH S- O⁻ + H₂O σε βασικές συνθήκες

S- OH S- OH₂⁺ σε όξινες συνθήκες

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

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

γ. Ιοντική ισχύς του διαλύματος

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

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

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

Εκτός από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κατέχει και το είδος του κατιόντος ή ανιόντος που φέρει ο ηλεκτρολύτης, καθώς και η ικανότητα αυτών να προσροφώνται στην εξεταζόμενη επιφάνεια.

δ. Φάση του προσροφημένου ιόντος

Η έκταση της δέσμευσης ενός ιόντος από μία επιφάνεια εξαρτάται από τη σταθερά σύνδεσης του ιόντος με την επιφάνεια. Όλα τα ιόντα δεν προσροφώνται και δεν συγκρατούνται από μια επιφάνεια με τον ίδιο τρόπο. Έτσι τα PO_4^{-3} προσροφώνται σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση και πιο ισχυρά από τα SO_4^{-2} αλλά και από τα αλογόνα. Από τα αλογόνα, το ιώδιο λόγω του μεγάλου μεγέθους του προσροφάται πιο δύσκολα από τα άλλα. Για τα μέταλλα η έκταση δέσμευσης τους σε κάποιο προσροφητή εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες των μετάλλων όσο και από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του προσροφητή.

1.3.1 Ισόθερμες προσρόφησης

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

Η ισορροπία αυτή γενικά παριστάνεται με το σχήμα

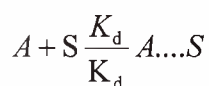
Προσροφημένη ουσία K_a / K_d Μη προσροφημένη ουσία

όπου K_a και K_d οι σταθερές προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα.

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

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, θ 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 ΔH_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 ΔH_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 προσροφόνται 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).

Εξίσωση Freundlich

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

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή:

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

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

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

Έτσι: $\beta = \frac{RT}{\Delta H_{\alpha} / \ln\theta}$ 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 β και τομή με τον άξονα $\log X$ ίση με $\log A$. Η εξίσωση Freundlich έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή διαφόρων συστημάτων, με επιτυχία.

Εξίσωση Temkin

Η ισόθερμος αυτή είναι είναι μια παραλλαγή της ισόθερμης Langmuir και δέχεται ότι $\Delta H_{\alpha} = f(\theta)$, 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).

2 Υλικά και Μέθοδοι

2.1 Διαλύματα ηλεκτρολύτη

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα ηλεκτρολύτη KCl συγκέντρωσης 0,1 N. Για την παρασκευή του διαλύματος αρχικά ζυγίστηκαν 7,453gr στερεού KCl και μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου και συμπληρώθηκε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό. Στη συνέχεια το διάλυμα του ηλεκτρολύτη με συγκέντρωση 0,1M ρυθμίζεται σε pH 4,5,6,7,8 και 9 σε επιμέρους φιάλες. Αρχικά γίνεται μέτρηση του pH με τη βοήθεια πεχαμέτρου. Η ρύθμιση του pH γίνεται με τη χρήση KOH σε περίπτωση που το pH είναι μικρότερο από το επιθυμητό και με χρήση HCl σε περίπτωση που το pH είναι μεγαλύτερο.

2.2 Διαλύματα Καδμίου

Σε 5 ογκομετρικές φιάλες των 100ml προστέθηκαν 4,8,16,32 και 64ml αντίστοιχα από πρότυπο διάλυμα καδμίου συγκέντρωσης 1000ppm. Στη συνέχεια συμπληρώθηκαν μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό.

2.3 Διαδικασία του πειράματος.

Μελετήθηκε η εκρόφιση του καδμίου από τον γκαϊτίτη σε διάφορες συγκεντρώσεις καδμίου, διάφορα pH και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1N. Για την μελέτη εκρόφισης πρώτα μελετήθηκε η προσρόφιση του καδμίου από τον γκαϊτίτη.

2.3.1 Μελέτη προσρόφισης

Αρχικά ζυγίζουμε 0,2 gr γκαϊτίτη και τα τοποθετούμε σε πλαστικά φιαλίδια των 100ml. Στην συνέχεια προστίθεται ο ηλεκτρολύτης με pH 4,5,6,7,8 και 9 σε 6 δωδεκάδες φιαλιδίων αντίστοιχα. Σε κάθε δωδεκάδα φιαλιδίων προστίθενται ανά δυο φιαλίδια 2ml καδμίου από τις πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις με τη χρήση

σιφωνίου πλήρωσης. Στα δυο πρώτα φιαλίδια δεν προσθέτουμε κάδμιο αλλά 2ml απεσταγμένο νερό. Τα φιαλίδια αυτά αποτελούν το τυφλό δείγμα. Τα φιαλίδια ανακινούνται για 48h και στη συνέχεια αφήνονται 12h για να ισορροπήσει το μείγμα.

Μετά από αυτό το διάστημα τα δείγματα διηθούνται. Στο διήθημα προσδιορίζεται η ποσότητα του κατιόντος που απέμεινε μετά την προσρόφηση. Ο προσδιορισμός γίνεται με ατομική απορρόφηση.

2.3.2 Μελέτη εκρόφησης

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

2.4 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

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

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

Τα όργανα της ατομικής απορρόφησης γενικά περιλαμβάνουν τα εξής μέρη :

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

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

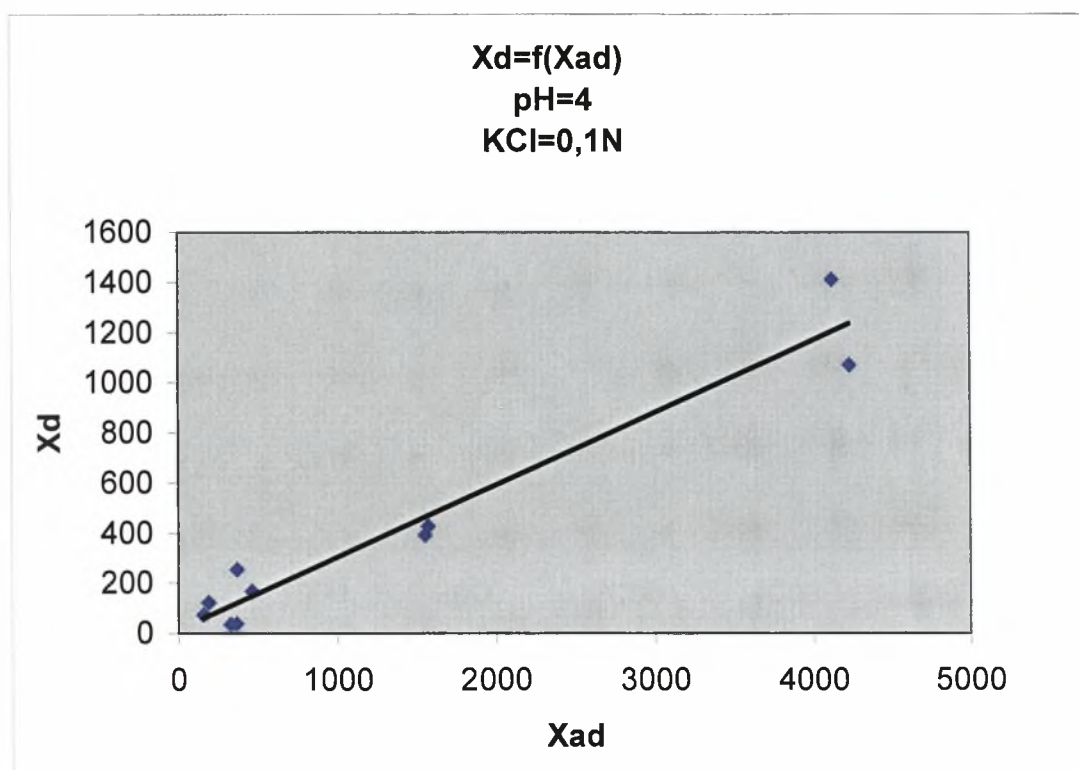
Όταν το διάλυμα του δείγματος με μορφή μικρών σταγονιδίων βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία, αρχικά παρατηρείται εξάτμιση του διαλύτη αφήνοντας σωματίδια άλατος και στην συνέχεια ένα μέρος από αυτά διασπώνται σε ελεύθερα άτομα. Επομένως, απαιτείται υψηλή θερμική ενέργεια, η οποία μπορεί να επιτευχθεί είτε από την καύση μίγματος αερίων (ατομική απορρόφηση φλόγας), είτε από τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας (ατομική απορρόφηση θερμαινόμενου γραφίτη).

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

3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Μελέτη της συμπεριφοράς του εκροφούμενου Cd από τον γκαιίτη σε συνάρτηση με το προσροφούμενο Cd από τον γκαιίτη. $X_d=f(X_{ad})$ $X_d=a*X_{ad}\pm b$

Τα διαγράμματα 3.1.1 έως 3.1.6 παριστάνουν το πόσο της εκρόφησης σε συνάρτηση με το ποσό της προσρόφησης σε pH από 4 έως 9 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα και την υψηλή τιμή του συντελεστή συσχέτισης (πίνακας 3.1.1 έως 3.1.6) το πόσο της εκρόφησης αυξάνεται ανάλογα με το πόσο της προσρόφησης. Η μεγαλύτερη εκρόφηση παρατηρήθηκε στο pH=4 και η μικρότερη στο pH=9.

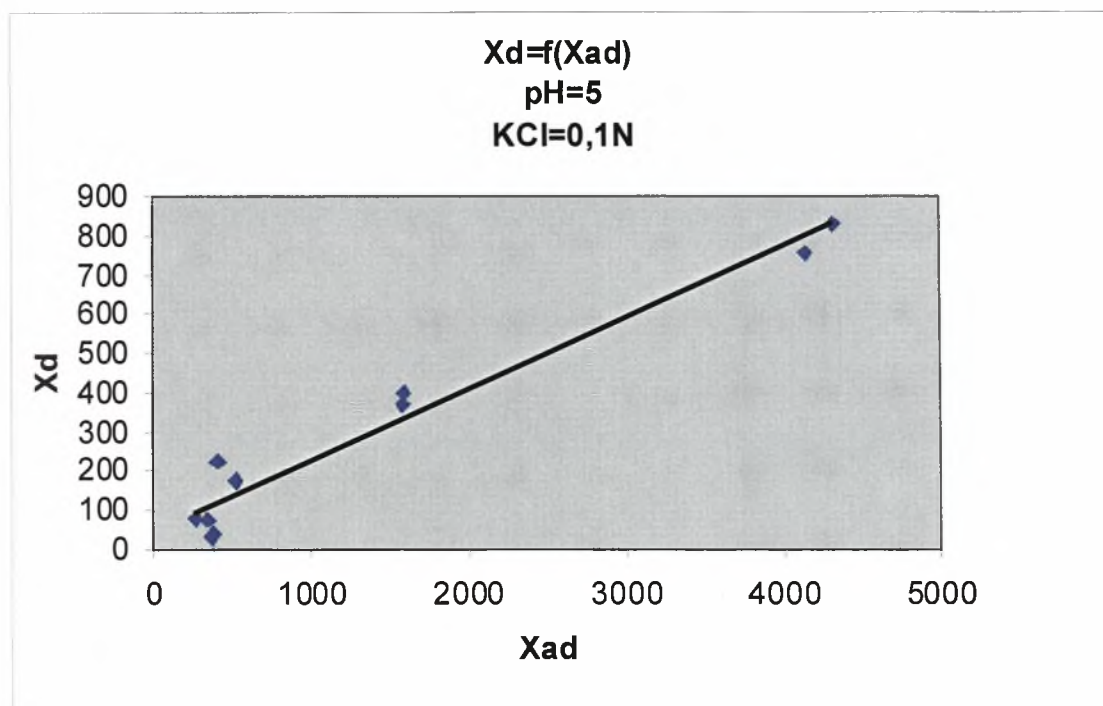


Διάγραμμα 3.1-1: Η εκρόφιση του καδμίου X_d (μg Cd/g γκαϊτίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφιση του καδμίου X_{ad} (μg Cd/g γκαϊτίτη) σε pH=4 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N

pH	a	b	R^2
4	0,2883	17,9	0,9445

Πίνακας 3.1-1: Οι σταθερές a και b και ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) της εξίσωσης εκρόφισης για pH=4.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η σχέση που συνδέει την ποσότητα του καδμίου που εκροφάται σε συνάρτηση με την ποσότητα του καδμίου που προσροφάται, σε pH=4 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N, είναι γραμμική της μορφής $\Psi=0,2883x + 17,9$. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης (0,9445) αποδεικνύει ότι η σχέση των δύο ποσοτήτων καδμίου, είναι ευθέως ανάλογη.

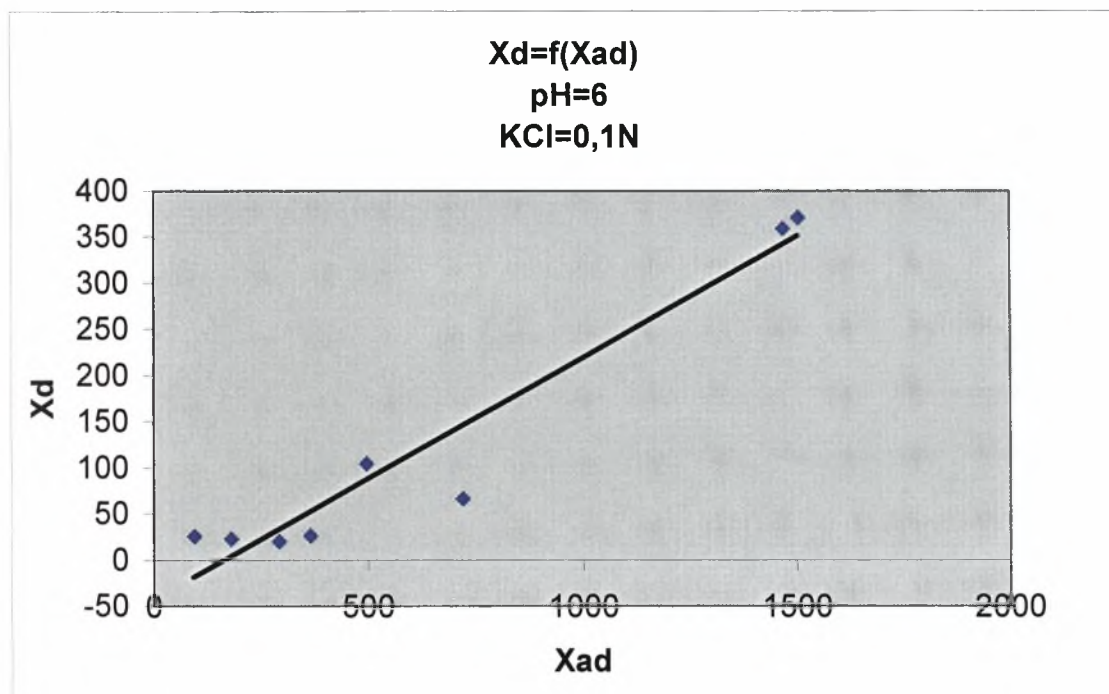


Διάγραμμα 3.1-2: Η εκρόφιση του καδμίου X_d (μg Cd/g γκαίτιτη) σε συνάρτηση με την προσρόφιση του καδμίου X_{ad} (μg Cd/g γκαίτιτη) σε pH=5 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N

pH	a	b	R^2
5	0,1822	45,793	0,9571

Πίνακας 3.1-2: Οι σταθερές a και b και ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) της εξίσωσης εκρόφισης για pH=5.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η σχέση που συνδέει την ποσότητα του καδμίου που εκροφάται σε συνάρτηση με την ποσότητα του καδμίου που προσροφάται, σε pH=5 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N, είναι γραμμική της μορφής $\Psi=0,1822x + 45,793$. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης (0,9571), που είναι μεγαλύτερος από τον συντελεστή συσχέτισης για pH=4, αποδεικνύει ότι η σχέση των δύο ποσοτήτων καδμίου, είναι ευθέως ανάλογη.

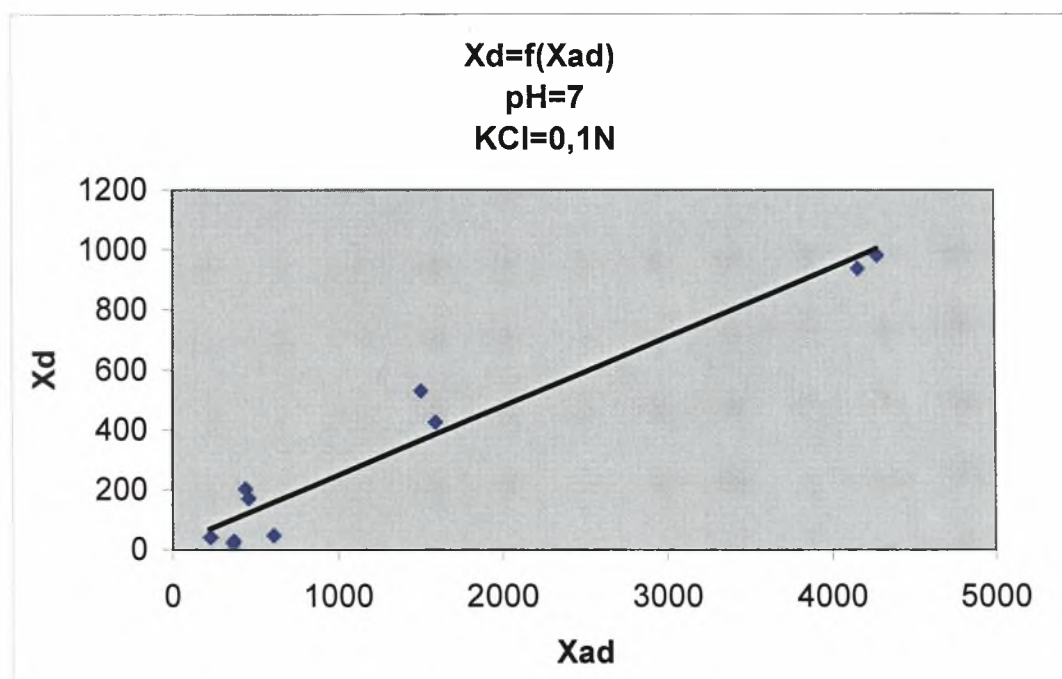


Διάγραμμα 3.1-3: Η εκρόφιση του καδμίου X_d ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφιση του καδμίου X_{ad} ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε pH=6 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N.

pH	a	b	R^2
6	0,2625	42,938	0,9347

Πίνακας 3.1-3: Οι σταθερές a και b και ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) της εξίσωσης εκρόφισης για pH=6.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η σχέση που συνδέει την ποσότητα του καδμίου που εκροφάται σε συνάρτηση με την ποσότητα του καδμίου που προσροφάται, σε pH=6 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N, είναι γραμμική της μορφής $\Psi=0,2625x + 42,938$. Ο αρκετά υψηλός συντελεστής συσχέτισης (0,9347), που είναι μικρότερος από τον συντελεστή συσχέτισης για pH=4 και pH=5, αποδεικνύει ότι η σχέση των δύο ποσοτήτων καδμίου, είναι ευθέως ανάλογη.

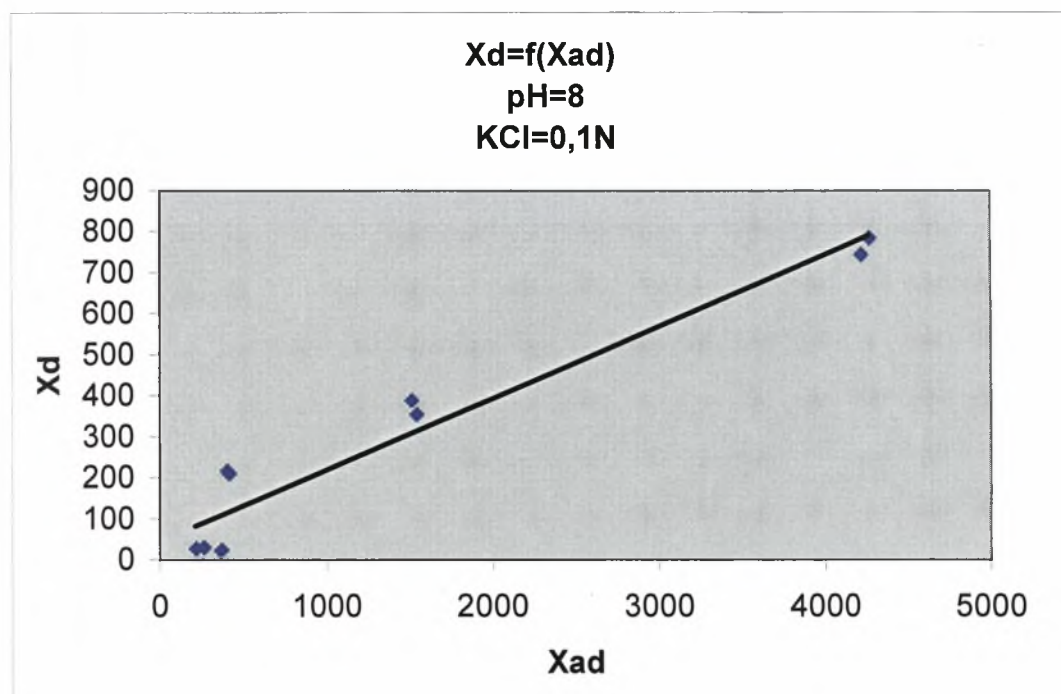


Διάγραμμα 3.1-4: Η εκρόφιση του καδμίου X_d ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφιση του καδμίου X_{ad} ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαϊτίτη) σε pH=7 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N.

pH	a	b	R^2
7	0,2306	17,63	0,9477

Πίνακας 3.1-4: Οι σταθερές a και b και ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) της εξίσωσης εκρόφισης για pH=7.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η σχέση που συνδέει την ποσότητα του καδμίου που εκροφάται σε συνάρτηση με την ποσότητα του καδμίου που προσροφάται, σε pH=7 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N, είναι γραμμική της μορφής $\Psi=0,2306x + 17,63$. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης (0,9477), περίπου ίσος με τον συντελεστή συσχέτισης για pH=4, αποδεικνύει ότι η σχέση των δύο ποσοτήτων καδμίου, είναι ευθέως ανάλογη.

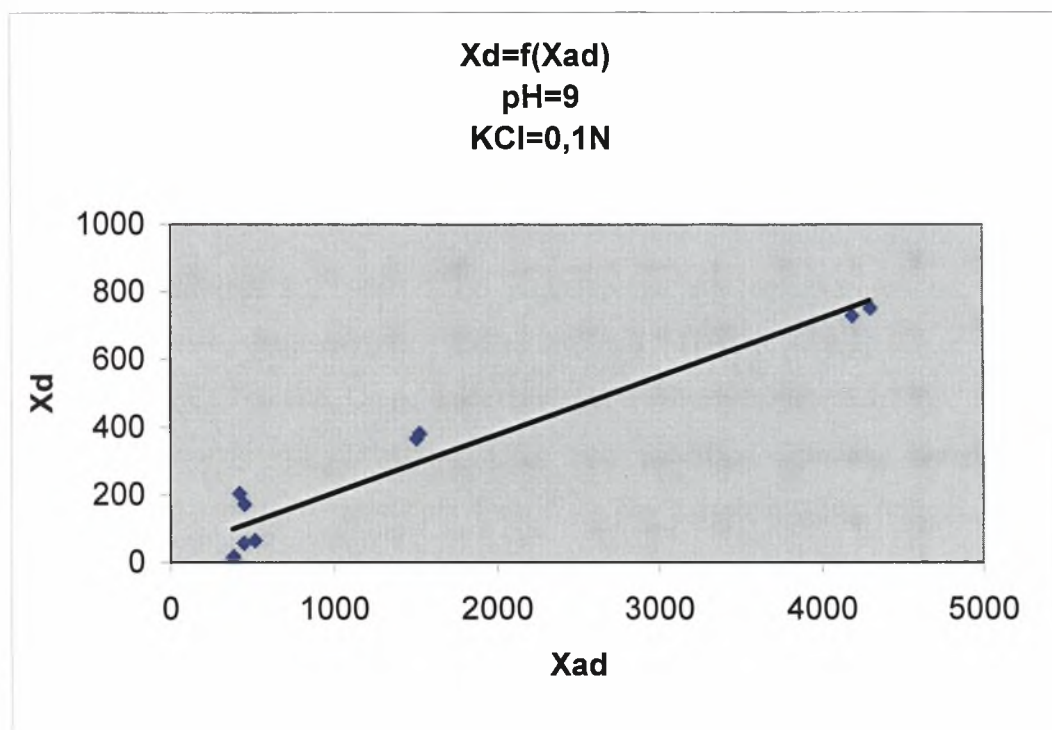


Διάγραμμα 3.1-5: Η εκρόφιση του καδμίου X_d (μg Cd/g γκαϊτίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφιση του καδμίου X_{ad} (μg Cd/g γκαϊτίτη) σε pH=8 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N.

pH	a	b	R^2
8	0,1751	44,459	0,9336

Πίνακας 3.1-5: Οι σταθερές a και b και ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) της εξίσωσης εκρόφισης για pH=8.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η σχέση που συνδέει την ποσότητα του καδμίου που εκροφάται σε συνάρτηση με την ποσότητα του καδμίου που προσροφάται, σε pH=8 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N, είναι γραμμική της μορφής $\Psi=0,1751x + 44,459$. Ο αρκετά υψηλός συντελεστής συσχέτισης (0,9336), περίπου ίσος με τον συντελεστή συσχέτισης για pH=6, αποδεικνύει ότι η σχέση των δύο ποσοτήτων καδμίου, είναι ευθέως ανάλογη.



Διάγραμμα 3.1-6: Η εκρόφιση του καδμίου X_d ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαιοίτη) σε συνάρτηση με την προσρόφιση του καδμίου X_{ad} ($\mu\text{g Cd/g}$ γκαιοίτη) σε pH=9 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N.

pH	a	b	R^2
9	0,1721	35,232	0,9326

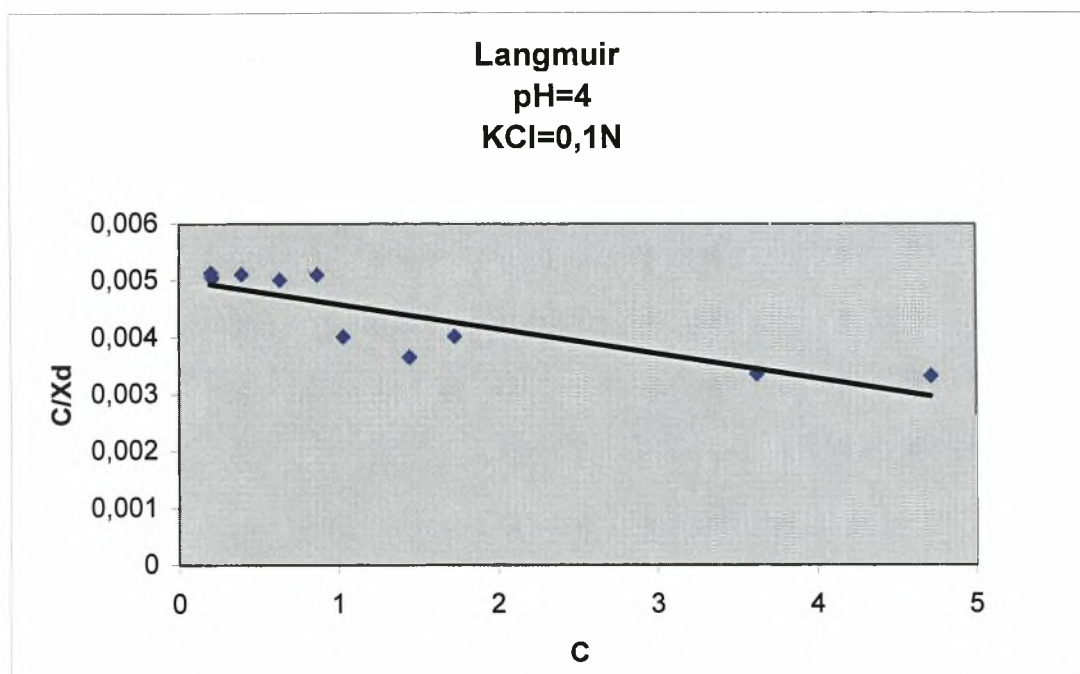
Πίνακας 3.1-6: Οι σταθερές a και b και ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) της εξίσωσης εκρόφισης για pH=9.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η σχέση που συνδέει την ποσότητα του καδμίου που εκροφάται σε συνάρτηση με την ποσότητα του καδμίου που προσροφάται, σε pH=9 και ηλεκτρολύτη KCl 0,1N, είναι γραμμική της μορφής $\Psi=0,1721x + 35,232$. Ο αρκετά υψηλός συντελεστής συσχέτισης (0,9326), περίπου ίσος με τον συντελεστή συσχέτισης για pH=6 και pH=8, αποδεικνύει ότι η σχέση των δύο ποσοτήτων καδμίου, είναι ευθέως ανάλογη.

3.2 Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Langmuir

$C/X_d=(1/K_x \text{max})-(1/X_{\text{max}})C$ στα πειραματικά δεδομένα.

Τα διαγράμματα 3.2.1 έως 3.2.6 παριστάνουν την προσαρμογή της εξίσωσης Langmuir στα πειραματικά μας δεδομένα στα pH από 4 έως 9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα και την τιμή του συντελεστή συσχέτισης (πίνακας 3.2.1 έως 3.2.6) η εξίσωση Langmuir έχει ικανοποιητική προσαρμογή στα pH 4 και 6 και δεν ανταποκρίνεται στα pH 5, 7, 8 και 9. Για το λόγο αυτό και η μέγιστη τιμή εκρόφησης όπως φαίνεται από τους πίνακες 3.2.1 έως 3.2.6 δεν πρέπει να ληφθεί υπόψη.

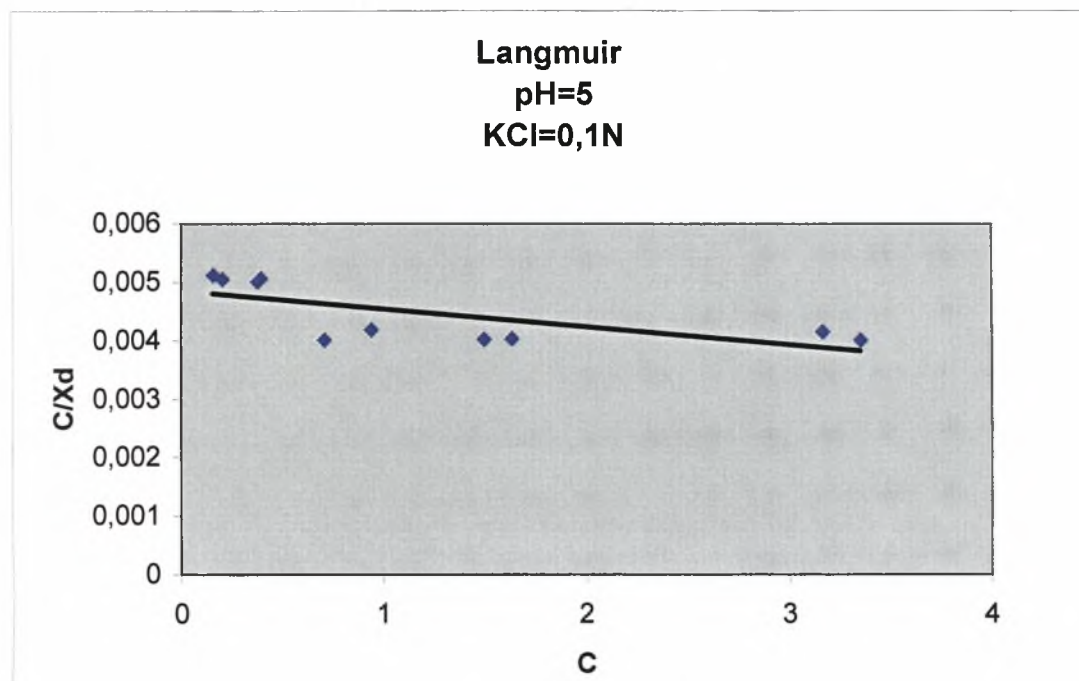


Διάγραμμα 3.2-1: Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας (C mg/L) προς το ποσό της ουσίας που εκροφάται (X_d mg/kg) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

pH	X_{max}	K	R^2
4	200	0,08	0,7313

Πίνακας 3.2-1: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Langmuir για pH=4.

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

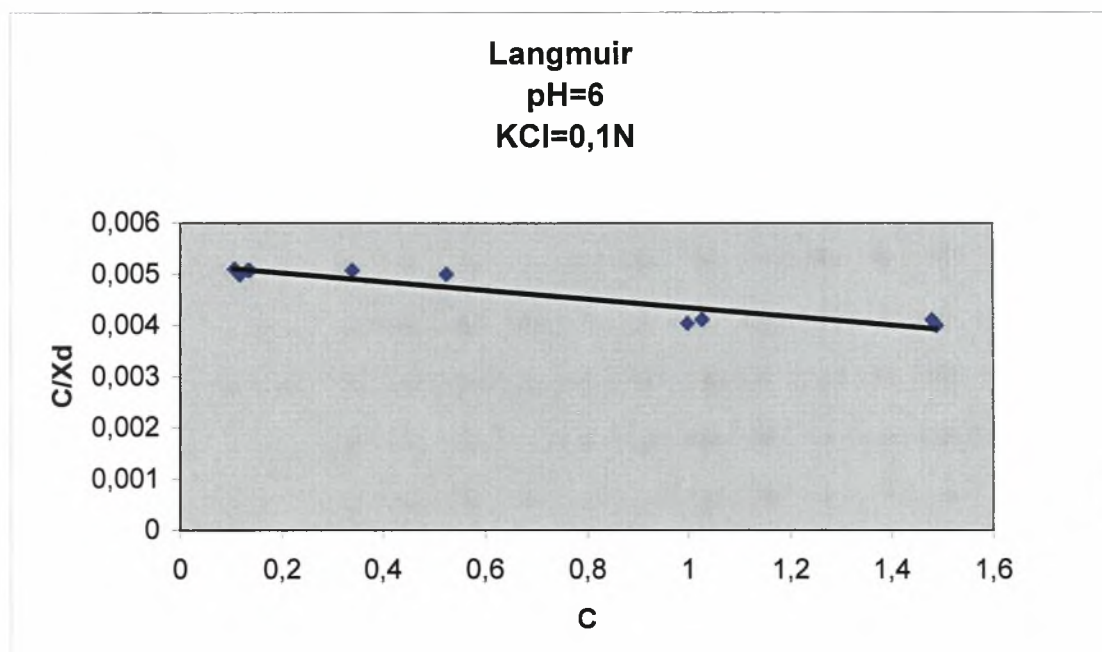


Διάγραμμα 3.2-2: Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας (C mg/L) προς το ποσό της ουσίας που εκροφάται (X_d mg/kg) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας σε $pH=5$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$.

pH	X_{max}	K	R^2
5	208,3333	0,0625	0,4867

Πίνακας 3.2-2: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Langmuir για $pH=5$.

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

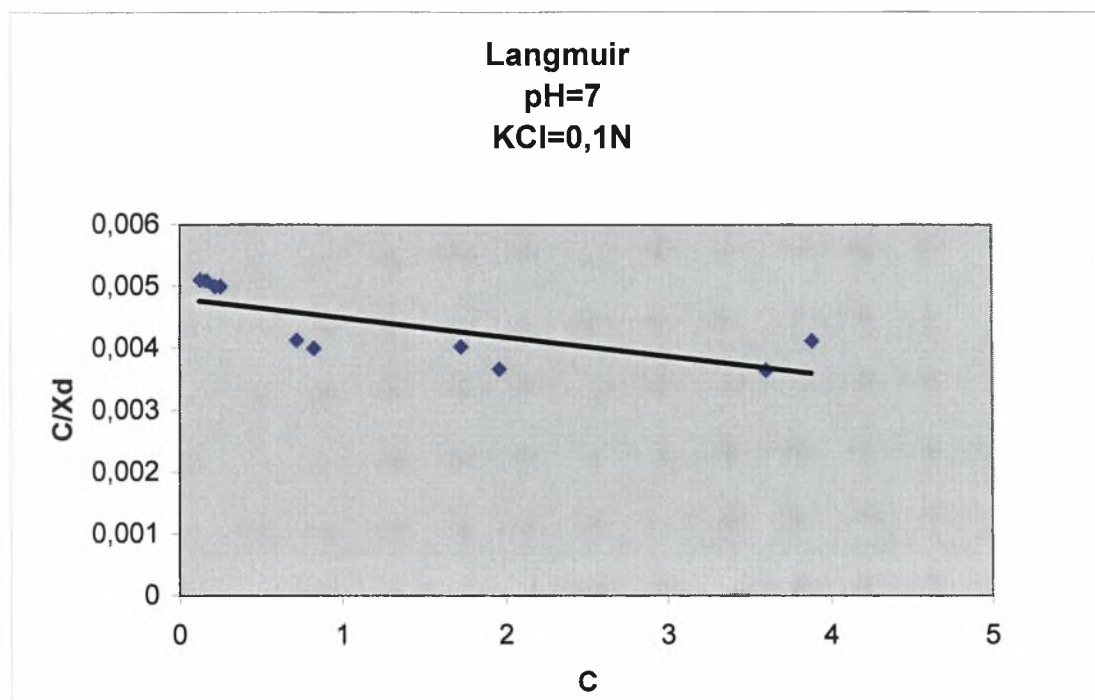


Διάγραμμα 3.2-3: Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας (C mg/L) προς το ποσό της ουσίας που εκροφάται (X_d mg/kg) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

pH	X_{max}	K	R^2
6	192,3077	0,153846	0,883

Πίνακας 3.2-3: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Langmuir για pH=6.

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

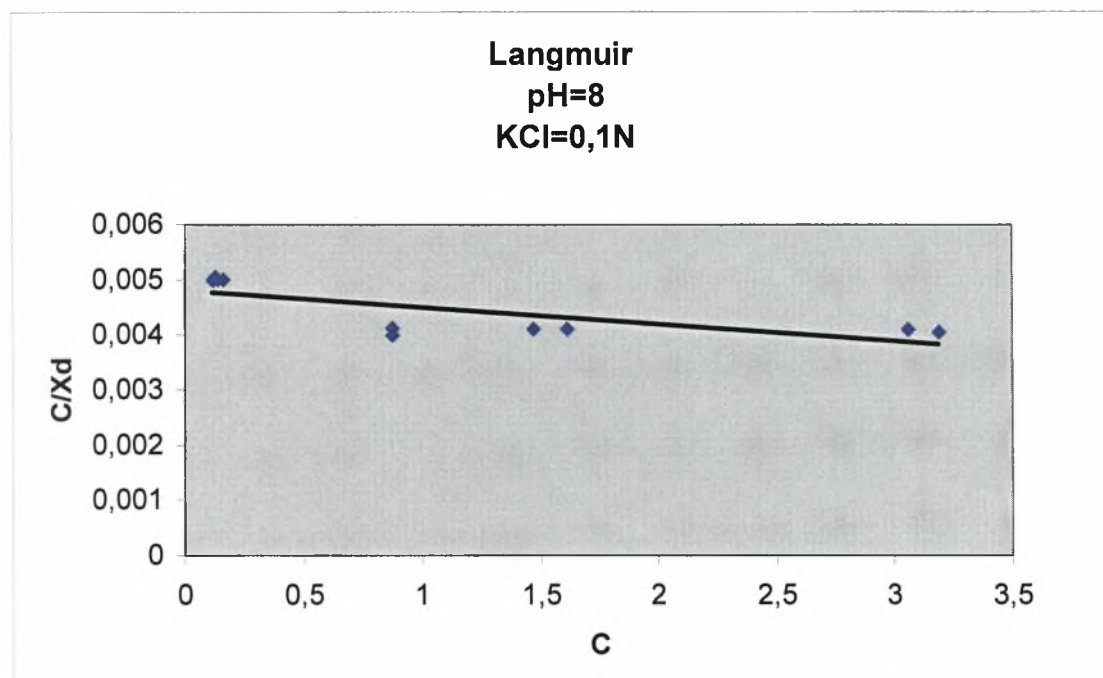


Διάγραμμα 3.2-4: Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας (C mg/L) προς το ποσό της ουσίας που εκροφάται (Xd mg/kg) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας σε pH=7 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

pH	X _{max}	K	R ²
7	208,3333	0,0625	0,5397

Πίνακας 3.2-4: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R² της εξίσωσης Langmuir για pH=7.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Langmuir σε pH=7 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) δεν είναι καθόλου ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον χαμηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R²).

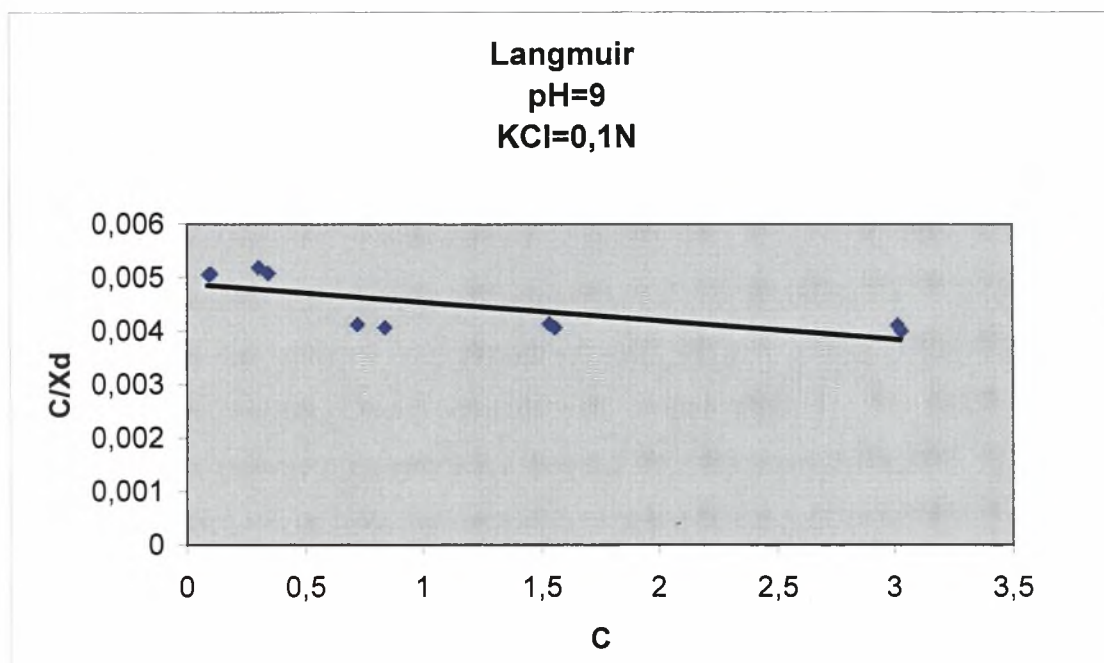


Διάγραμμα 3.2-5: Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας (C mg/L) προς το ποσό της ουσίας που εκροφάται (Xd mg/kg) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας σε pH=8 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

pH	X _{max}	K	R ²
8	208,3333	0,0625	0,5617

Πίνακας 3.2-5: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R² της εξίσωσης Langmuir για pH=8.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Langmuir σε pH=8 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) δεν είναι καθόλου ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον χαμηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R²).



Διάγραμμα 3.2-6: Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας (C mg/L) προς το ποσό της ουσίας που εκροφάται (X_d mg/kg) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση ισορροπίας σε pH=9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

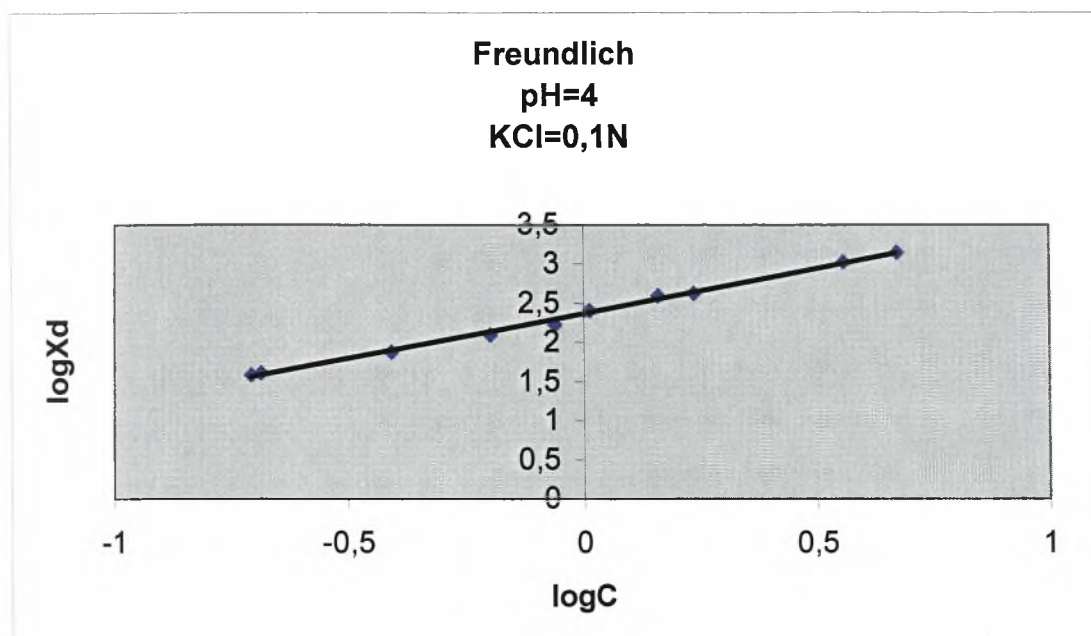
pH	X_{max}	K	R^2
9	204,0816	0,061224	0,5474

Πίνακας 3.2-6: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Langmuir για pH=9.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Langmuir σε pH=9 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) δεν είναι καθόλου ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον χαμηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).

3.3 Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Freundlich $\log X_d = \log A + \beta \log C$ στα πειραματικά δεδομένα.

Τα διαγράμματα 3.3.1 έως 3.3.6 παριστάνουν την προσαρμογή της εξίσωσης Freundlich στα πειραματικά μας δεδομένα στα pH από 4 έως 9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα και την τιμή του συντελεστή συσχέτισης (πίνακας 3.2.1 έως 3.2.6) η εξίσωση Freundlich έχει πολύ καλή προσαρμογή και οι τιμές των σταθερών της $\log A$ και β δίδονται στους πίνακες 3.3.1 έως 3.3.6.

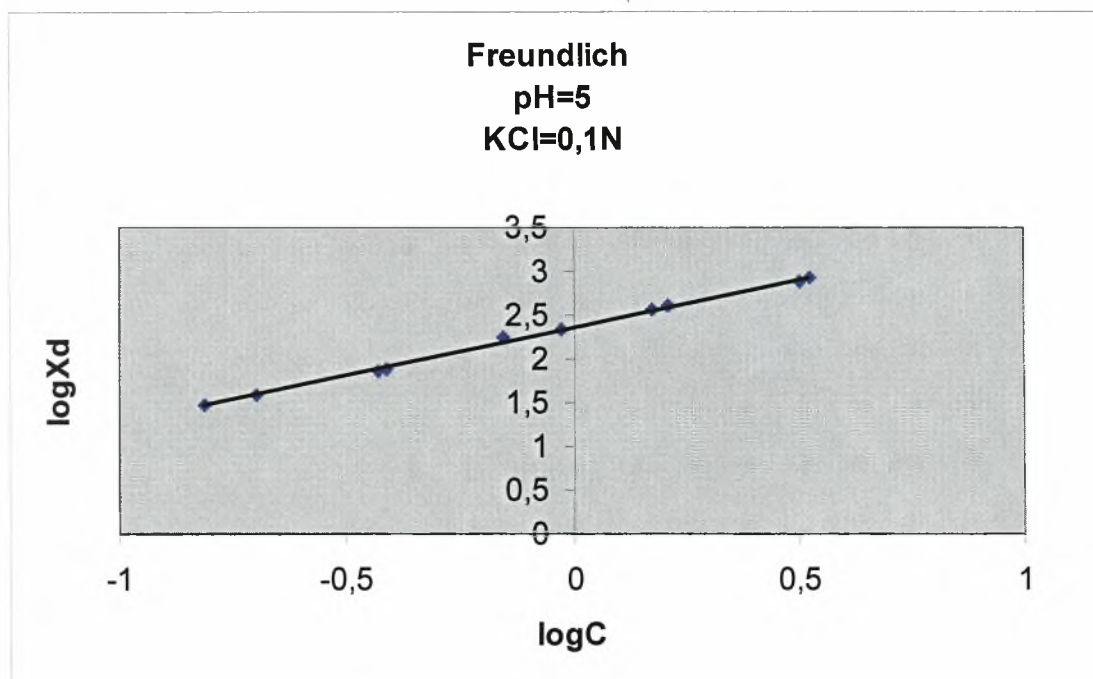


Διάγραμμα 3.3-1: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

pH	logA	β	R^2
4	2,371	1,1502	0,9959

Πίνακας 3.3-1: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Freundlich για pH=4.

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

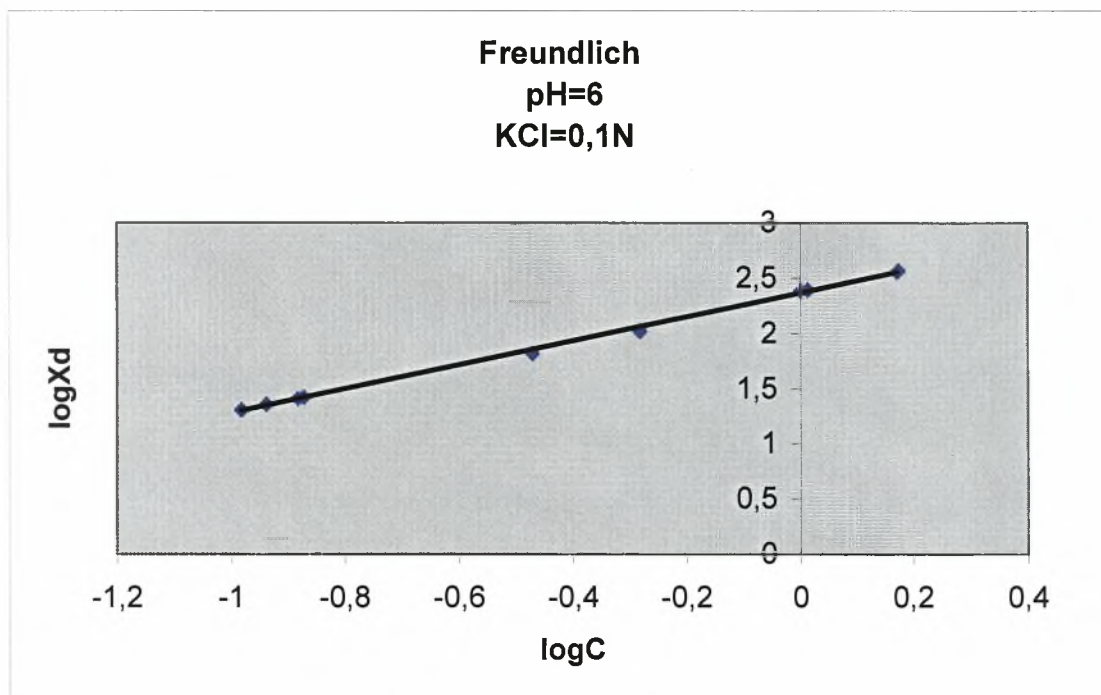


Διάγραμμα 3.3-2: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

pH	logA	β	R ²
5	2,3624	1,0902	0,9978

Πίνακας 3.3-2: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R² της εξίσωσης Freundlich για pH=5.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Freundlich σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) είναι πολύ ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον πολύ υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R²).

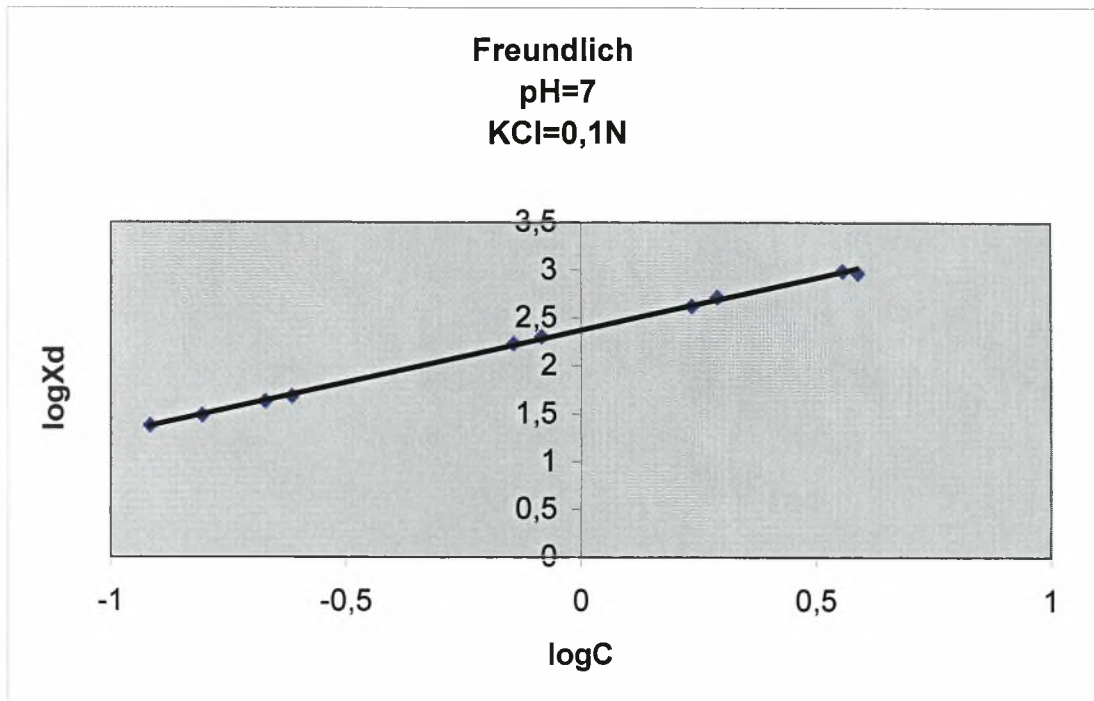


Διάγραμμα 3.3-3: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

pH	logA	β	R^2
6	2,3705	1,0903	0,9983

Πίνακας 3.3-3: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Freundlich για pH=6.

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

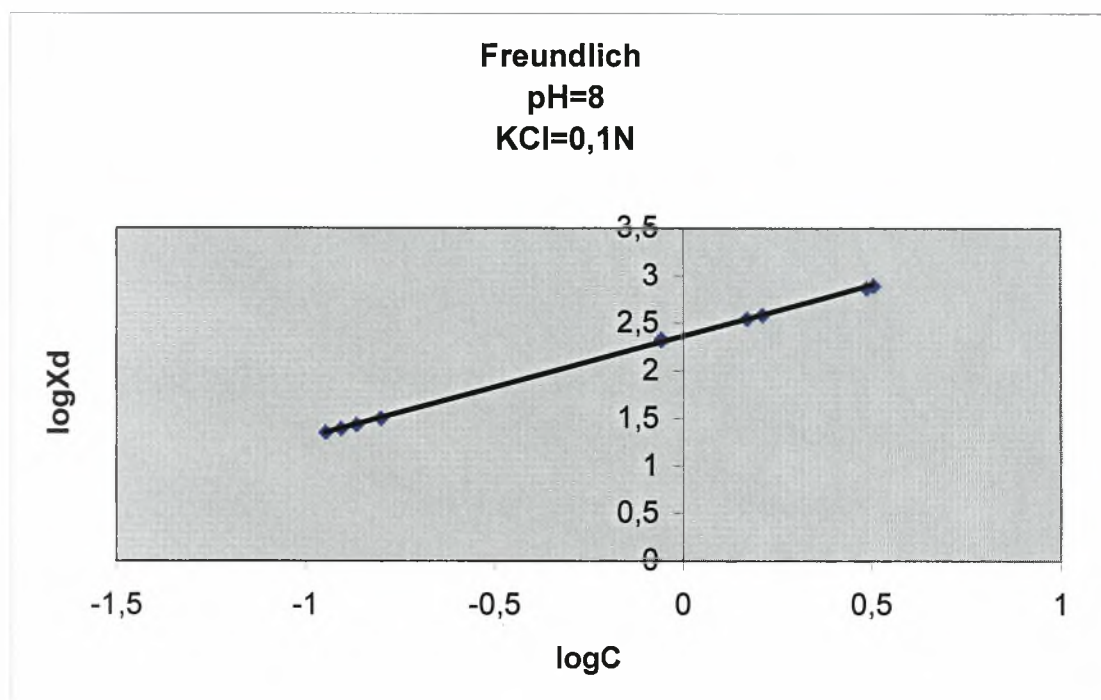


Διάγραμμα 3.3-4: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=7 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

pH	logA	β	R ²
7	2,3767	1,095	0,9985

Πίνακας 3.3-4: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R² της εξίσωσης Freundlich για pH=7.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Freundlich σε pH=7 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) είναι πολύ ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον πολύ υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R²).

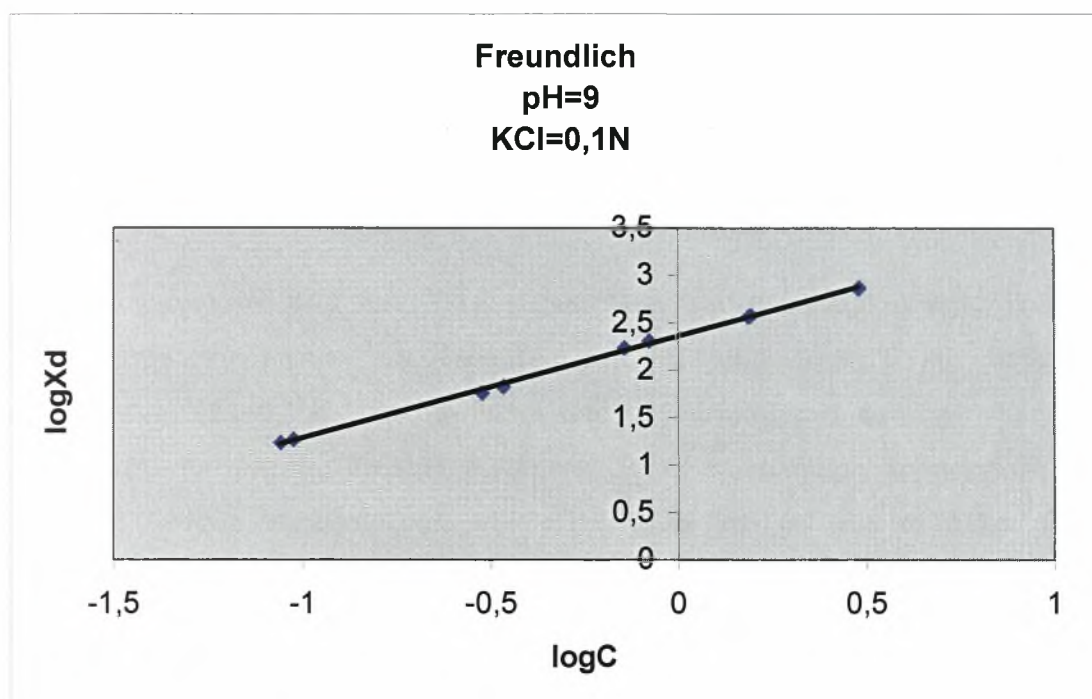


Διάγραμμα 3.3-5: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=8 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

pH	logA	β	R^2
8	2,3695	1,073	0,9994

Πίνακας 3.3-5: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Freundlich για pH=8.

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



Διάγραμμα 3.3-6: Ο λογάριθμος του ποσού που εκροφάται σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας σε pH=9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

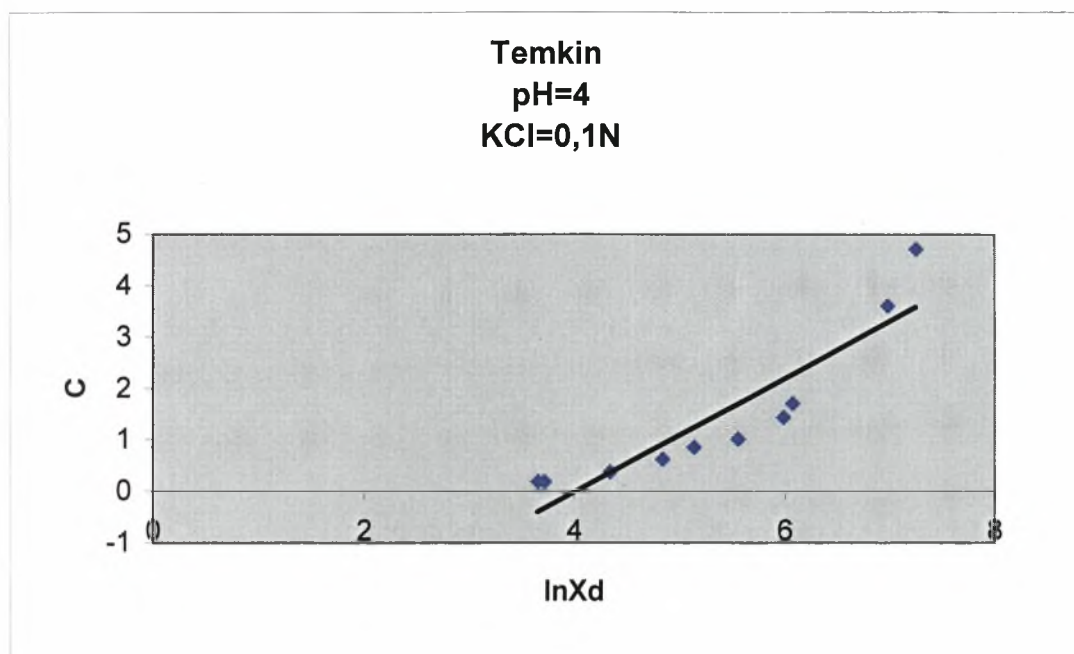
pH	logA	β	R^2
9	2,365	1,0769	0,9984

Πίνακας 3.3-6: Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης (X_{max} mg/kg) της σταθεράς K και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Freundlich για pH=9.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Freundlich σε pH=9 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) είναι πολύ ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον πολύ υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).

3.4 Μελέτη προσαρμογής της εξίσωσης Temkin $C=a+b\ln Xd$ στα πειραματικά δεδομένα.

Τα διαγράμματα 3.4.1 έως 3.4.6 παριστάνουν την προσαρμογή της εξίσωσης Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα στα pH από 4 έως 9 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα και την τιμή του συντελεστή συσχέτισης (πίνακας 3.4.1 έως 3.4.6) η καλύτερη προσαρμογή της εξίσωσης Temkin παρουσιάζεται στο pH=6 αλλά και σε όλα τα άλλα pH η προσαρμογή της είναι πολύ ικανοποιητική. Οι τιμές των σταθερών a και b δίδονται στους πίνακες 3.4.1 έως 3.4.6.

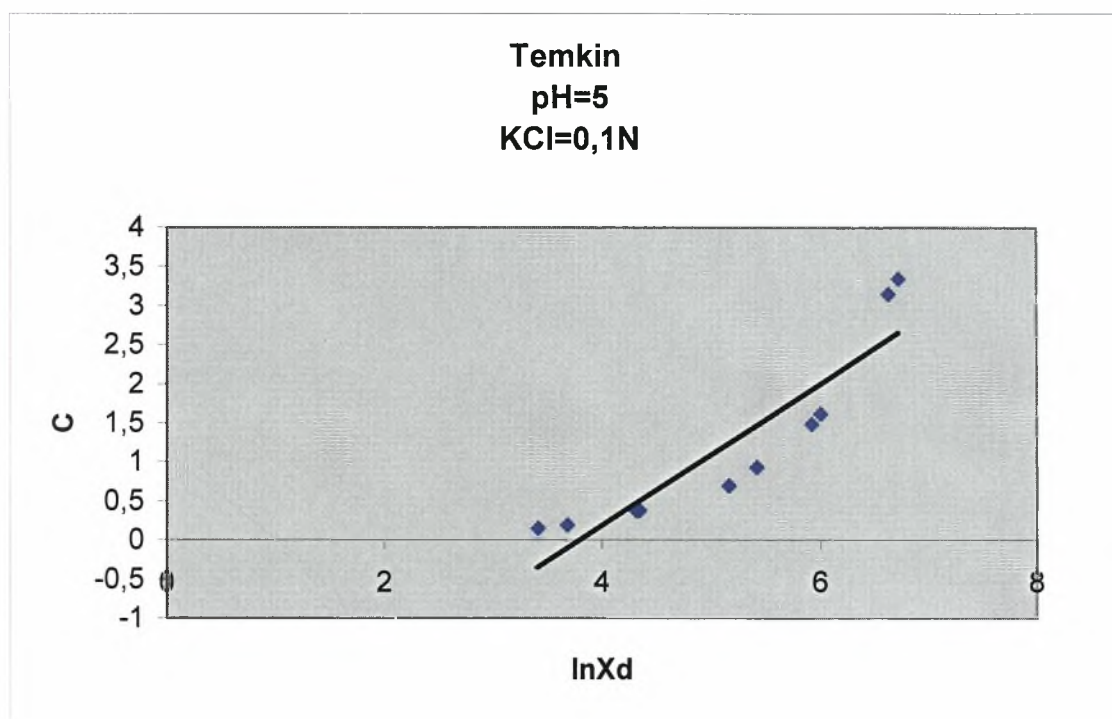


Διάγραμμα 3.4-1: Η συγκέντρωση ισορροπίας (C mg/L) σε συνάρτηση με την ln του ποσού που εκροφάται σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

pH	a	b	R ²
4	4,4303	1,1056	0,8309

Πίνακας 3.4-1: Οι τιμές a και b και του συντελεστή συσχέτισης R² της εξίσωσης Temkin για pH=4.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Temkin σε pH=4 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) είναι αρκετά ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R²).

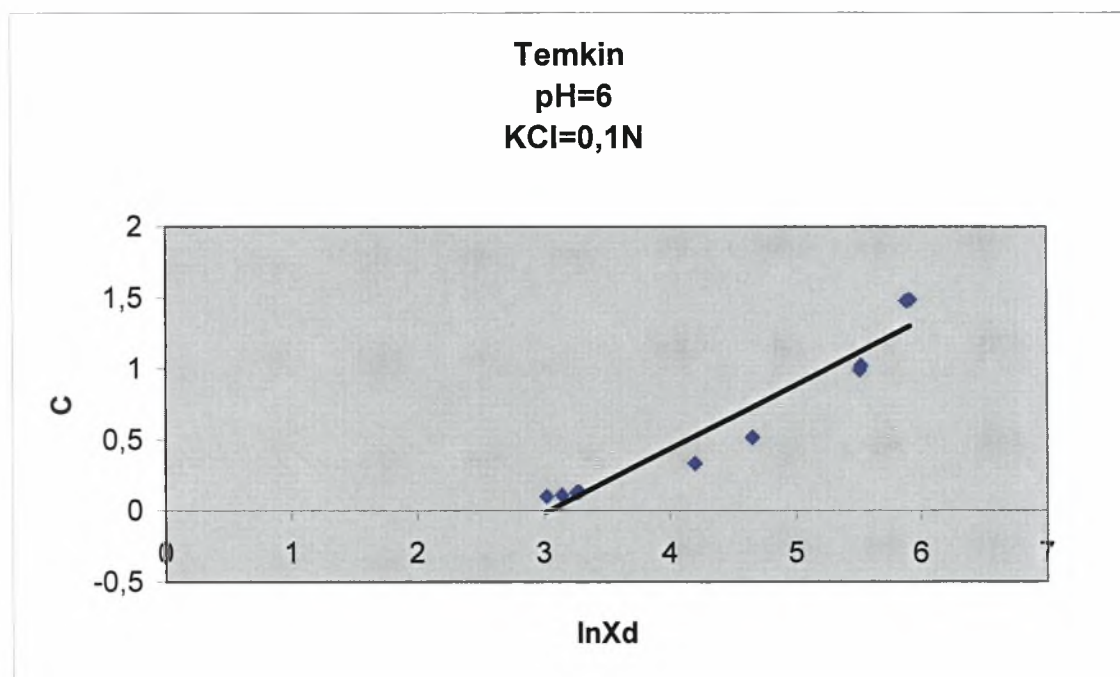


Διάγραμμα 3.4-2: Η συγκέντρωση ισορροπίας (C mg/L) σε συνάρτηση με την ln του ποσού που εκροφάται σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

pH	a	b	R ²
5	3,4344	0,9059	0,8328

Πίνακας 3.4-2: Οι τιμές a και b και του συντελεστή συσχέτισης R² της εξίσωσης Temkin για pH=5.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Temkin σε pH=5 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) είναι αρκετά ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R²).

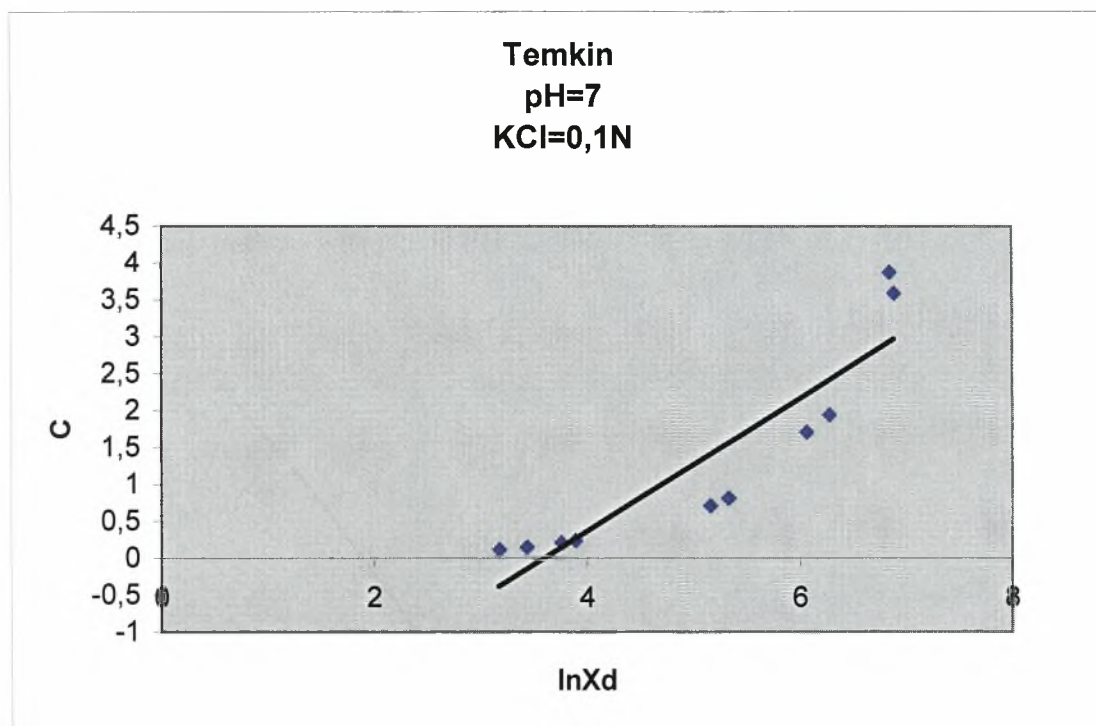


Διάγραμμα 3.4-3: Η συγκέντρωση ισορροπίας (C mg/L) σε συνάρτηση με την ln του ποσού που εκροφάται σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη KCl=0,1N.

pH	a	b	R ²
6	1,3706	0,4519	0,9332

Πίνακας 3.4-3: Οι τιμές a και b και του συντελεστή συσχέτισης R² της εξίσωσης Temkin για pH=6.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Temkin σε pH=6 και παρουσία ηλεκτρολύτη (KCl=0,1N) είναι πολύ ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R²).

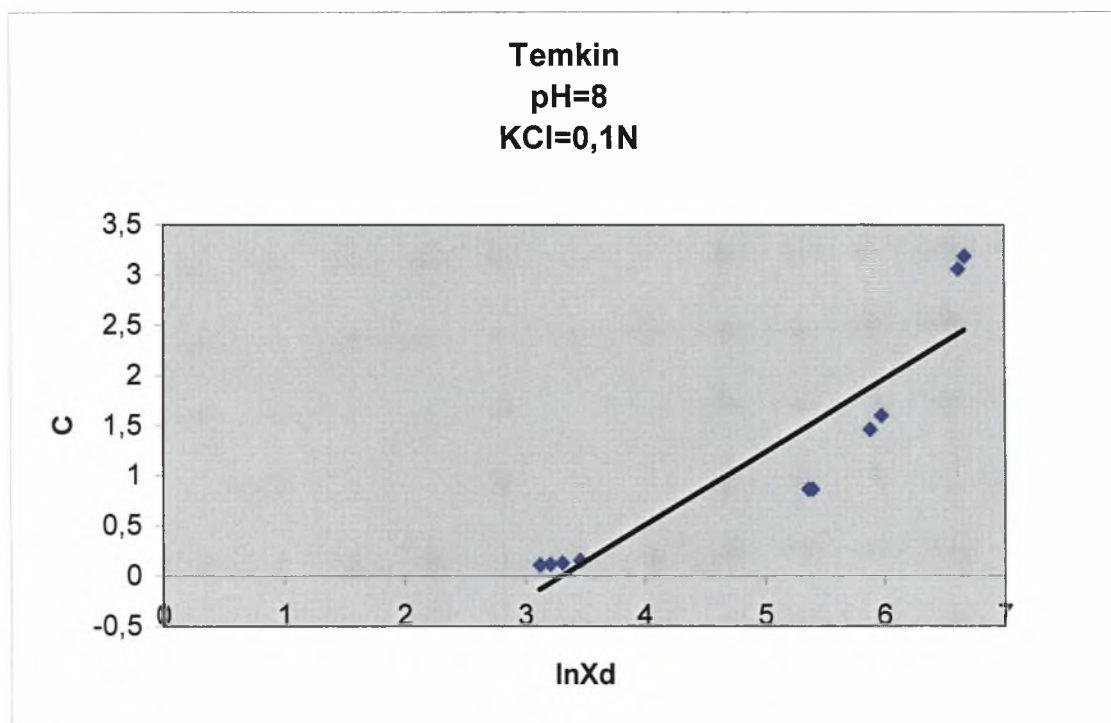


Διάγραμμα 3.4-4: Η συγκέντρωση ισορροπίας (C mg/L) σε συνάρτηση με την \ln του ποσού που εκροφάται σε $\text{pH}=7$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $\text{KCl}=0,1\text{N}$.

pH	a	b	R^2
7	3,2237	0,8994	0,8268

Πίνακας 3.4-4: Οι τιμές a και b και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Temkin για $\text{pH}=7$.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Temkin σε $\text{pH}=7$ και παρουσία ηλεκτρολύτη ($\text{KCl}=0,1\text{N}$) είναι αρκετά ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).

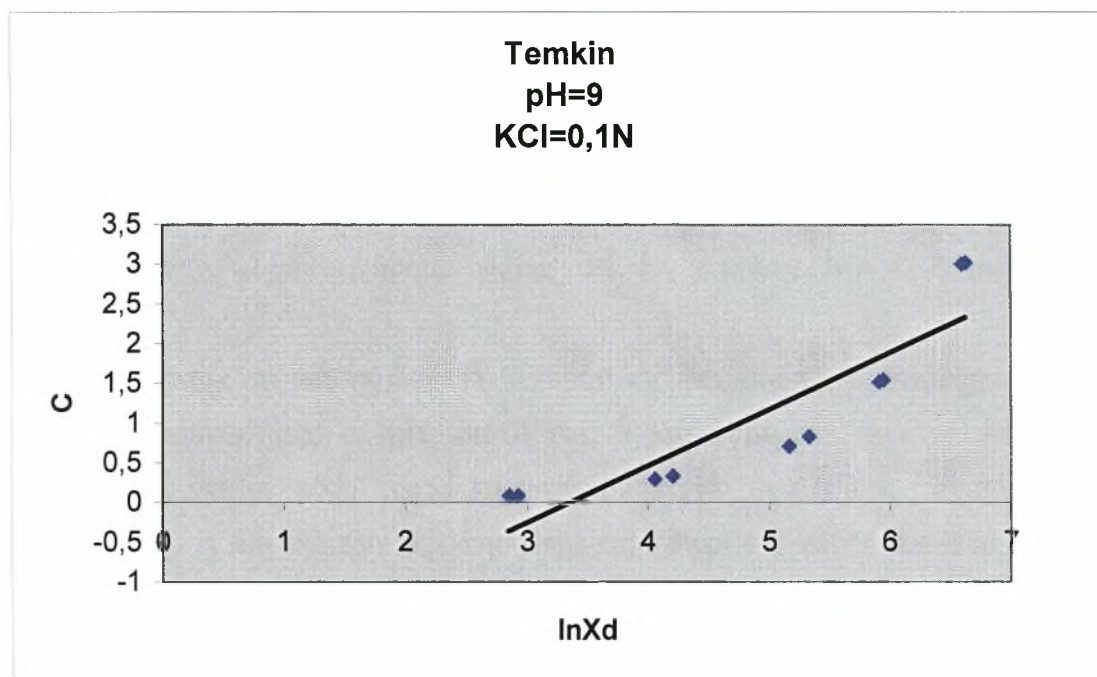


Διάγραμμα 3.4-5: Η συγκέντρωση ισορροπίας (C mg/L) σε συνάρτηση με την \ln του ποσού που εκροφάται σε $\text{pH}=8$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $\text{KCl}=0,1\text{N}$.

pH	a	b	R^2
8	2,4058	0,7287	0,8254

Πίνακας 3.4-5: Οι τιμές a και b και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Temkin για $\text{pH}=8$.

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



Διάγραμμα 3.4-6: Η συγκέντρωση ισορροπίας (C mg/L) σε συνάρτηση με την \ln του ποσού που εκροφάται σε $\text{pH}=9$ και παρουσία ηλεκτρολύτη $\text{KCl}=0,1\text{N}$.

pH	a	b	R^2
9	2,391	0,7141	0,7974

Πίνακας 3.4-6: Οι τιμές a και b και του συντελεστή συσχέτισης R^2 της εξίσωσης Temkin για $\text{pH}=9$.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Temkin σε $\text{pH}=9$ και παρουσία ηλεκτρολύτη ($\text{KCl}=0,1\text{N}$) είναι αρκετά ικανοποιητική όπως αποδεικνύεται και από τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2).

4 Συμπεράσματα

Η μελέτη της εκρόφησης του καδμίου από τον γκαιτίτη στα pH 4 έως 9 και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$ η μέγιστη τιμή εκρόφησης είναι τα 1241 mg Cd/kg γκαιτίτη όταν το ποσό της προσρόφησης από τον γκαιτίτη είναι 4170 mg Cd/kg γκαιτίτη.

Στα διαγράμματα που παρίσταται το πόσο της εκρόφησης σε συνάρτηση με το ποσό της προσρόφησης σε pH από 4 έως 9 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N παρατηρούμε ότι το πόσο της εκρόφησης αυξάνεται ανάλογα με το πόσο της προσρόφησης. Η μεγαλύτερη εκρόφηση παρατηρήθηκε στο $pH=4$ και η μικρότερη στο $pH=9$.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα που προκύπτουν από τη προσαρμογή της εξίσωσης Langmuir στα πειραματικά μας δεδομένα στα pH από 4 έως 9 και παρουσία ηλεκτρολύτη 0,1N και από την τιμή του συντελεστή συσχέτισης η εξίσωση Langmuir έχει ικανοποιητική προσαρμογή στα pH 4 και 6 και δεν ανταποκρίνεται στα pH 5, 7, 8 και 9. Για το λόγο αυτό και η μέγιστη τιμή εκρόφησης δεν πρέπει να ληφθεί υπόψη.

Επίσης παρατηρούμε από τα διαγράμματα που παριστάνουν την προσαρμογή της εξίσωσης Freundlich στα πειραματικά μας δεδομένα σε pH από 4 έως 9 και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$, όπως και από την τιμή του συντελεστή συσχέτισης ότι η εξίσωση Freundlich έχει πολύ καλή προσαρμογή και οι τιμές των σταθερών της $\log A$ και β δίδονται σε πίνακες.

Από τα διαγράμματα όπου παρίσταται η προσαρμογή της εξίσωσης Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα στα pH από 4 έως 9 και παρουσία ηλεκτρολύτη $KCl=0,1N$ φαίνεται ότι η καλύτερη προσαρμογή της εξίσωσης παρουσιάζεται στο $pH=6$ αλλά και σε όλα τα άλλα pH η προσαρμογή της είναι πολύ ικανοποιητική. Οι τιμές των σταθερών a και b δίδονται σε πίνακες.

Τέλος από τη μελέτη της προσαρμογής των μοντέλων Langmuir, Freundlich και Temkin στα πειραματικά μας δεδομένα παρατηρούμε ότι η εξίσωση Freundlich είχε την καλύτερη προσαρμογή σε όλα τα pH που μελετήσαμε (4, 5, 6, 7, 8 και 9) ακολουθεί η Temkin και κατόπιν η Langmuir.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: Πειραματικά Δεδομένα

Α.Μ.Δ.	pH (KCL 0,1N)	Cd μg/g ουσίας που προσροφήθηκε (Χad)	Συγκέντρωση Ισορροπίας Cd μg/ml (C)	Cd μg/g ουσίας που εκροφήθηκε (Xd)	logC	logXd	lnXd
1	7	-	-	-	-	-	-
2	7	-	-	-	-	-	-
3	7	361,372549	0,121	23,7254902	2,557955	0,477121	1,098612
4	7	364,2962236	0,156	30,60323688	2,561455	0,60206	1,386294
5	7	604,2978511	0,242	48,37581209	2,781251	0,69897	1,609438
6	7	223,5764236	0,212	42,35764236	2,349426	0,778151	1,791759
7	7	454,3257612	0,714	172,5471242	2,657367	0,845098	1,94591
8	7	435,1648352	0,818	204,2957043	2,638654	0,90309	2,079442
9	7	1506,475531	1,95	530,1532378	3,177962	0,954243	2,197225
10	7	1593,052109	1,718	426,3027295	3,20223	1	2,302585
11	7	4280,318091	3,594	982,4552684	3,631476	1,041393	2,397895
12	7	4158,914729	3,877	939,1957364	3,61898	1,079181	2,484907
13	9	-	-	-	-	-	-
14	9	-	-	-	-	-	-
15	9	379,2592593	0,087	17,18518519	2,578936	1,176091	2,70805
16	9	376,5170202	0,094	18,54958066	2,575785	1,20412	2,772589
17	9	439,1325301	0,299	57,63855422	2,642596	1,230449	2,833213
18	9	507,2834646	0,339	66,73228346	2,705251	1,255273	2,890372
19	9	445,1331719	0,717	173,6077482	2,64849	1,278754	2,944439
20	9	413,5559921	0,835	205,0589391	2,616534	1,30103	2,995732
21	9	1500,675024	1,527	368,1292189	3,176287	1,322219	3,044522
22	9	1519,724545	1,551	381,4559764	3,181765	1,342423	3,091042
23	9	4184,55561	3,01	730,9373482	3,621649	1,361728	3,135494
24	9	4300,796813	3,027	753,7350598	3,633549	1,380211	3,178054
25	4	-	-	-	-	-	-
26	4	-	-	-	-	-	-
27	4	357,6027737	0,206	40,81228331	2,553401	1,431364	3,295837
28	4	322,919708	0,197	38,34549878	2,509095	1,447158	3,332205
29	4	153,0791789	0,39	76,24633431	2,184916	1,462398	3,367296
30	4	184,2472582	0,628	125,224327	2,265401	1,477121	3,401197
31	4	453,3333333	0,865	169,6078431	2,656418	1,491362	3,433987
32	4	362,9482072	1,028	255,9760956	2,559845	1,50515	3,465736
33	4	1570,591157	1,725	428,4649776	3,196063	1,518514	3,496508
34	4	1550,595238	1,446	394,4940476	3,190498	1,531479	3,526361
35	4	4225,296443	3,612	1070,750988	3,625857	1,544068	3,555348
36	4	4115,942029	4,711	1412,593703	3,614469	1,556303	3,583519
37	5	-	-	-	-	-	-
38	5	-	-	-	-	-	-
39	5	362,890625	0,154	30,078125	2,559776	1,591065	3,663562
40	5	372,8712871	0,199	39,40594059	2,571559	1,60206	3,688879
41	5	336,7581047	0,373	74,41396509	2,527318	1,612784	3,713572
42	5	266,2055336	0,388	76,6798419	2,425217	1,623249	3,73767
43	5	400,9551098	0,935	223,2569245	2,603096	1,633468	3,7612
44	5	515,4228856	0,7	174,1293532	2,712164	1,643453	3,78419
45	5	1574,801587	1,49	369,5436508	3,197226	1,653213	3,806662
46	5	1582,195846	1,624	401,5825915	3,19926	1,662758	3,828641
47	5	4130,769231	3,157	758,8942308	3,616031	1,672098	3,850148
48	5	4310,911809	3,347	833,8315894	3,634569	1,681241	3,871201

A.M.Δ.	pH (KCL 0,1N)	Cd μg/g ουσίας που προσροφήθηκε (X _{ad})	Συγκέντρωση ισορροπίας Cd μg/ml (C)	Cd μg/g ουσίας που εκροφήθηκε (X _d)	logC	logX _d	lnX _d
49	6	-	-	-	-	-	-
50	6	-	-	-	-	-	-
51	6	288,627451	0,104	20,39215686	2,460338	1,70757	3,931826
52	6	361,2395475	0,134	26,36497787	2,557795	1,716003	3,951244
53	6	177,4	0,115	23	2,248954	1,724276	3,970292
54	6	93,00492611	0,131	25,81280788	1,968506	1,732394	3,988984
55	6	719,6059113	0,337	66,40394089	2,857095	1,740363	4,007333
56	6	494,3528236	0,522	104,3478261	2,694037	1,748188	4,025352
57	6	1502,740409	1,488	370,7025411	3,176884	1,755875	4,043051
58	6	1466,601942	1,479	358,9805825	3,166312	1,763428	4,060443
59	6	4877,669903	1,026	249,0291262	3,688212	1,770852	4,077537
60	6	4960,158181	0,997	246,4162135	3,695496	1,778151	4,094345
61	8	-	-	-	-	-	-
62	8	-	-	-	-	-	-
63	8	359,2	0,113	22,6	2,555336	1,799341	4,143135
64	8	360,990099	0,124	24,55445545	2,557495	1,80618	4,158883
65	8	211,4942529	0,136	27,1864068	2,325299	1,812913	4,174387
66	8	257,2854291	0,158	31,53692615	2,410415	1,819544	4,189655
67	8	407,5435203	0,872	210,8317215	2,610174	1,826075	4,204693
68	8	394,8025987	0,872	217,8910545	2,59638	1,832509	4,219508
69	8	1506,990291	1,607	390,0485437	3,17811	1,838849	4,234107
70	8	1538,386783	1,464	355,6851312	3,187066	1,845098	4,248495
71	8	4216,268875	3,06	745,2508524	3,624928	1,851258	4,26268
72	8	4264,039409	3,19	785,7142857	3,629821	1,857332	4,276666

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Adriano, D.C. 1986. *In Trace Elements in the Terrestrial Environmen*. Springer-Verlag. New York. Chapter 12.
2. Alloway, B. J. 1995. Soil processes and the behaviour of heavy metals. In *Heavy Metals in Soils*, 2nd Ed.; B.J. Alloway. Eds. Blackie Academic and Professional. London. England. Pp.11-38.
3. Bruemmer, G. W., J. Gerth and K. G. Tiller. 1988. Reaction Kinetics of the Adsorption and Desorption of Nickel, Zink and Cadmium By Goethite. I. Adsorption and Diffusion of Metals. *Journal of Soil Science*.
4. Dowdy, R. J., R. E. Larson and E. Epstein. 1976. in Proc. Soil Conservation Society of America. Ankeny. Iowa. pp 118.
5. Farrah, H. and W. F. Pickering, 1977. Determination of Zn in Soils and Sediments. *Water, Air and Soil Pollution*. **8**: 189-197.
6. Γκόλια Ε. 2003. Ρύπανση εδαφών της Θεσσαλίας από βαρέα μέταλλα(Zn, Cu, Mn, Fe, Cd και Pb) και πρόσληψη αυτών από ποικιλίες καπνού. Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των βαρέων μετάλλων σε επιλεγμένες περιοχές της μελέτης. Διδακτορική διατριβή. Π. Θ. Βόλος
7. Hani, H. and S. Gupta, 1983. *in Environmental Effects of Organic and Inorganic Contaminants in Sewage Sludge*. Eds. Davis, R. D., G. Hucker, and L' Hermite. P. Reidel. Dordecht. Pp. 121.
8. <http://www.agr.uth.gr/labs/soil/>
9. <http://www.mindat.org>
10. Kevin G. Tiller*, J. Gerth And G. Brummer, 1984. The Relative Affinities Of Cd, Ni And Zn For Different Soilclay Fractions And Goethite
11. Kabata-Pendias, A .K. and H. Pendias, 1984. Trace Elements in Soil and Plants. CRC Press. Inc. Boca Raton. Florida
12. Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 1992. Trace Elements in Plants. In Trace Elements in Soils and Plants. 2nd Ed. CRC Press: London
13. Lindsay, W. L. 1972. Inorganic Phase Equilibria of Micronutrients in Soils, in J. Mortvent, P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). Micronutrients in Agriculture. Pp. 41-57. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA
14. Loneragan, J.F. 1975. The availability and Absorption of Trace Elements in Soil-plant Systems and Their Relation to Movement and Concentration of Trace Elements in Plants. Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems. Academic Press. New York. Pp 109.

15. Machicol, R. D. and P. H. T Beckett. 1985. Critical Tissue Concentrations of Potentially Toxic Elements. *Plant Soil*. 85. Pp. 107.
16. Μήτσιος, Ι.Κ.2004. Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα
17. Moore, D. P. 1972. Mechanisms of Micronutrient Uptake by Plants in J. J. Mortvent , P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in Agriculture*. pp 17. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA.
18. Mustafa, G., B., Singh and R. S. Kookana,2004. Cadmium desorption from goethite in the presence of desferrioxamine B and oxalic. *SuperSoil 2004*
19. Norvell, W. A. 1991., in *Micronutrients in Agriculture*. eds. Mordvedt, J. J., P. Giordano, and W. L. Lindsay, *Sil Sci. Soc. of America*. Madison. Chap. 6.
20. Olsen, S. R. 1972. Micronutrient Interactions in *Micronutrients in Agriculture*. Mortvedt, J. J., Giordano, P. M. and Lindsay, W. L. eds. *Soil Sci. Science Soc. America*. Madison. Wis. pp 243.
21. Pardo, M. T. 1997. Influence Of Electrolyte On Cadmium Interaction With Selected Andisols And Alfisols. *Soil Science*. 162(10):733-740
22. Prince, C. A., H. E. Clark and E. A. Funkhouser. 1972. Functions of Micronutrients in Plants, in J. J. Mortvent , P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in Agriculture*. pp 231. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA.
23. Saurbeck, D. R. and P. Styperek. 1985., in *Chemical Methods for Assessing Bio-Available Metals in Sludges and Soils*. Eds. Leschber, R. , R. D Davis,. and P. L' Hermite. Elsevier. London. Pp. 49.
24. Stevenson, F. J. and M. S. Ardakani. 1991. , in J. J. Mortvent , P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in Agriculture*. Chap. 5. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA.
25. Ulrik Palmqvist, Elisabet Ahlberg, Lars Lovgren, and Staffan Sjoberg, 1997. In Situ Voltammetric Determinations of Metal Ions in Goethite Suspensions: Single Metal Ion Systems
26. Tiller K, Gerth J And Brummer, G. 1984. The Relative Affinities Of Cd, Ni And Zn For Different Soil Clay Fractions And Goethite. *Geoderma*, 34 17--35
27. Verloo, M. 1979., in *Essential and non-Essencial Trace Elements in the System Soil-Water-Plant*. Ed. Cottenie. A. State University. Gent. Pp. 7.

