



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ  
ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

« Μελέτη της προσρόφησης των αμμωνιακών ιόντων από  
εδαφικά συστατικά (Ζεόλιθο-Γκαιοίτη-Μπετονίτη και  
Ζεόλιθο-Γκαιοίτη).»



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΓΑΤΣΟΣ ΕΥΣΤΑΘΙΟΣ

Επιβλέπων: Δημήτρου Ανθούλα

Βόλος, 2012

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ  
& ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
Αριθμ. Πρωτοκ. 408  
Ημερομηνία 10-10-12



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

Αριθ. Εισ.: 11213/1  
Ημερ. Εισ.: 11-12-2012  
Δωρεά: Συγγραφέα  
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ - ΦΠΑΠ  
2012  
ΓΑΤ

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

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ: ΓΑΤΣΟΣ ΕΥΣΤΑΘΙΟΣ

**« Μελέτη της προσρόφησης των αμμωνιακών ιόντων από  
εδαφικά συστατικά (Ζεόλιθο-Γκαιοίτη-Μπετονίτη και  
Ζεόλιθο-Γκαιοίτη).»**

**Η Τριμελής επιτροπή αποτελείται από:**

Την κ. Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια.

Τον κ. Βασίλειο Αντωνιάδη, Λέκτορα Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος.

Την κ. Μαρία Σακελαρίου-Μακραντωνάκη, Καθηγήτρια και Πρόεδρο του τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του Εργαστηρίου Γεωργικής Υδραυλικής.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω θερμά:

- Την επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου κ. Ανθούλα Δημήρκου, 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.
- Τον κ. Βασίλειο Αντωνιάδη, Λέκτορα Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή και την βοήθεια που μου παρείχε κατά την διάρκεια εκτέλεσης του πειραματικού μέρους της διατριβής.
- Την κ. Μαρία Σακελαρίου-Μακραντωνάκη, Καθηγήτρια και Πρόεδρο του τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του Εργαστηρίου Γεωργικής Υδραυλικής για την συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή και την βοήθεια που μου παρείχε κατά την διάρκεια των σπουδών μου.
- Την Αικατερίνη Μόλλα, Υποψήφια Διδάκτορα του τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, για τη βοήθεια και τη συμπαράστασή της κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της διατριβής.
- Τους συμφοιτητές μου Μιχάλη Μπαλτά και Θανάση Μπουνίτση για την πολύτιμη βοήθεια και συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια εκτέλεσης του πειραματικού μέρους της διατριβής.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	7
1.1 Μπετονίτης.....	7
1.1.1 Χρήσεις.....	11
1.2 Ζεόλιθος.....	14
1.2.1 Δομή.....	15
1.2.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	16
1.2.3 Χημισμός.....	17
1.2.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο.....	18
1.2.5 Ζεόλιθοι ανά την Ελλάδα.....	18
1.2.6 Χρήσεις ζεόλιθων.....	21
1.3 Γκαιτίτης.....	26
1.4 Αμμωνιακά.....	29
1.4.1 Άζωτο – Γενικά.....	29
1.4.2 Ιδιότητες.....	29
1.4.3 Παραγωγή – Χρήσεις.....	30
1.4.4 Ενώσεις του αζώτου.....	31
1.4.5 Βιολογική σημασία – Κύκλος του αζώτου.....	32
1.4.6 Μη βιολογική δέσμευση του αζώτου.....	34
1.4.7 Βιολογική δέσμευση του αζώτου.....	35
1.4.8 Μη συμβιωτική αζωτοδέσμευση.....	36
1.4.9 Συμβιωτική αζωτοδέσμευση.....	36
1.4.10 Η δυναμική του αζώτου στο έδαφος – Ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου.....	38
1.4.11 Εισροές και εκροές αζώτου στο έδαφος – Οι δυσμενείς επιπτώσεις του αζώτου στο περιβάλλον.....	40
1.5 Ισόθερμες και Μοντέλα Προσρόφησης.....	42
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	49
2.1 Υλικά προσρόφησης.....	49
2.1.1 Ζεόλιθος.....	49
2.1.2 Μπετονίτης.....	49
2.1.3 Γκαιτίτης.....	49

2.1.4 Σύστημα Z-GY.....	50
2.1.5 Σύστημα Z-GR.....	50
2.2 Πειράματα εργαστηρίου.....	51
2.2.1 Πειράματα προσρόφησης αμμωνιακών ιόντων από εδαφοβελτιωτικά.....	51
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	52
3.1 Αποτελέσματα Προσρόφησης Αμμωνιακών Ιόντων.....	52
3.2 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρό- φησης αμμωνιακών στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.....	59
3.2.1 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσ- ρόφησης αμμωνιακών από τον ζεόλιθο στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.....	59
3.2.2 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρό- φησης αμμωνιακών από τον μπετονίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.....	63
3.2.3 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρό- φησης αμμωνιακών από τον γκαιτίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.....	66
3.2.4 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρό- φησης αμμωνιακών από το σύστημα Z-GY στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.....	69
3.2.5 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρό- φησης αμμωνιακών από το σύστημα Z-GR στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.....	72
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	75
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	76

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη της προσρόφησης των αμμωνιακών από τον ζεόλιθο, τον μπετονίτη, τον γκαιτίτη και τα συστήματα Z-GY και Z-GR σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες ( 25, 40 και 60°C).

Από την μελέτη αυτή προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα. Ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης, ο γκαιτίτης και τα συστήματα Z-GY και Z-GR, παρουσιάζουν την καλύτερη προσρόφηση των αμμωνιακών (σε mg/kg) στην θερμοκρασία των 25°C, και την μικρότερη προσρόφηση στην θερμοκρασία των 60°C.

Η προσρόφηση των αμμωνιακών (mg/kg) από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν (ζεόλιθος , μπετονίτης, γκαιτίτης και συστήματα Z-GY και Z-GR) και σε όλες τις θερμοκρασίες αυξάνεται γραμμικά καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση και η συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισορροπία .

Στους 40°C η μέγιστη προσρόφηση των αμμωνιακών από τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν η ακόλουθη, γκαιτίτης 50000 mg/kg, συστήματα Z-GR και Z-GY 33333,3 mg/kg, ζεόλιθος 20000 mg/kg και μπετονίτης 14285,7 mg/kg.

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

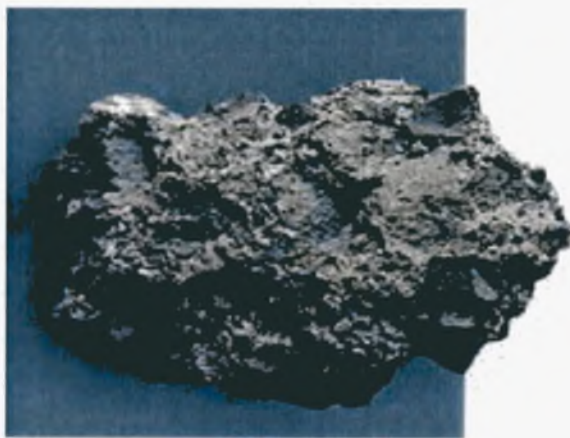
Προσδιορίστηκαν οι σταθερές a και b των ισοθέμων Freundlich και Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες. Αυτό σημαίνει ότι γνωρίζοντας την συγκέντρωση ισορροπίας μπορούμε να προσδιορίσουμε την ποσότητα των αμμωνιακών που μπορεί να προσροφηθεί από κάθε υλικό.

## 1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

### 1.1 ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ

Ο μπετονίτης (εικόνα 1.1) είναι πλαστική άργιλος που προέρχεται από την *in situ* μετατροπή ηφαιστειακής τέφρας. Ο μπετονίτης είναι ένα αργλικό πέτρωμα με κύριο συστατικό το ορυκτό μοντμοριλλονίτη ( $\text{AlO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80 %.

Όταν η περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη είναι μικρότερη (60–80 %), το υλικό χαρακτηρίζεται ως μπετονιτική άργιλος. Ο μπετονίτης πήρε το όνομά του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Yoming των Η.Π.Α., όπου πρωτοανακαλύφθηκε και άρχισε να εξορύσσεται.



Εικόνα 1.1. Το ορυκτό μπετονίτης

Η ευρεία χρήση του ακατέργαστου ή κατεργασμένου μπετονίτης οφείλεται στις παρακάτω χαρακτηριστικές του ιδιότητες:

- μεγάλη προσροφητική ικανότητα,
- υψηλή πλαστικότητα,
- δυνατότητα ιοντοανταλλαγής,
- θιξοτροπία σε ιξώδη αιωρήματα,
- δυνατότητα να δρα σαν συνδετικό υλικό, κ.λ.π.

(<http://www.isocon.gr/showprod.php?id=45>).



Τις ιδιότητες του αυτές τις οφείλει κύρια στο βασικό ορυκτολογικό του συστατικό τον μοντμοριλλονίτη όπως και στα άλλα συνυπάρχοντα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών μπαϊντελλίτη (beidellite), νοντρονίτη (nontronite), εκτορίτη (Li-hectorite) και σαπονίτη (saponite).

Ο μοντμοριλλονίτης και τα ορυκτά της ομάδας του χαρακτηρίζονται ως ορυκτά δομής 2:1. Αποτελούνται δηλαδή από δύο φύλλα τετραέδρων  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  τα οποία εμπεριέχουν μια στρώση κατιόντων  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ή  $\text{Fe}^{2+}$  σε οκταεδρική διάταξη.

Όταν το  $\text{Si}^{4+}$  του κέντρου των τετραέδρων υποκατασταθεί από ιόντα μικρότερου σθένους π.χ. από  $\text{Al}^{3+}$  ή όταν το  $\text{Al}^{3+}$  των οκταέδρων υποκατασταθεί από δισθενή κατιόντα π.χ.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , τότε δημιουργείται περίσσεια αρνητικών φορτίων τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση άλλων κατιόντων υπό ανταλλάξιμη μορφή προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία (California Earth Minerals Corp., 2003).

Έτσι, ο μοντμοριλλονίτης αποκτά την τάση να προσροφά και να συγκρατεί κατιόντα (κυρίως  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), ανάλογα με την παρουσία τους στο περιβάλλον του.

Ο μοντμοριλλονίτης προσροφά πολλά μόρια νερού τόσο στην επιφάνειά του όσο κυρίως και στο διαστρωματικό του χώρο (interlayer space) λόγω των ασθενών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυστάλλων του. Έτσι, τα μόρια του νερού τα οποία εισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων προκαλούν την απομάκρυνση των κρυστάλλων αυτών μέχρι την πλήρη διασπορά τους σε ιζώδες αιώρημα.

**Πίνακας 1.1.** Χημικές αναλύσεις μοντμοριλλονίτη.

	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	53.98	51.14	51.52	49.90	51.90	59.75
TiO <sub>2</sub>	0.08	-	0.48	-	0.23	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.97	19.76	17.15	20.23	18.61	24.41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95	0.83	5.65	1.23	2.81	3.73
FeO	0.19	-	0.32	0.21	0.95	-
MnO	0.06	-	-	-	0.03	-
MgO	4.47	3.22	2.80	2.20	3.29	3.10
CaO	2.30	1.62	1.72	2.41	3.52	3.36
Na <sub>2</sub> O	0.13	0.11	0.15	0.25	0.64	-
K <sub>2</sub> O	0.12	0.04	0.85	0.06	1.59	1.44
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	9.12	7.99	8.55	8.84	6.05	3.93
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	13.06	14.81	11.22	14.58	10.40	-
Total	100.43	99.52	100.41	99.91	100.02	99.82

Όπως φαίνεται από διάφορες χημικές αναλύσεις (πίνακας 6.1), ο μοντμοριλλονίτης εκτός από το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και το SiO<sub>2</sub>, περιέχει Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και MgO, εξ' αιτίας των υποκαταστάσεων που συμβαίνουν στο πλέγμα του. Περιέχει επίσης και K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O και CaO, δεδομένου ότι προσροφά τα αντίστοιχα κατιόντα προκειμένου να εξουδετερωθεί η περίσσεια των αρνητικών φορτίων και να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία (Mitchell and Soga, 2005).

Οι φυσικοί μπετονίτες ανάλογα με το εάν το υπό ανταλλάξιμη μορφή επικρατούν κατιόν στο μοντμοριλλονίτη είναι το Ca<sup>2+</sup> ή το Na<sup>+</sup> χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- Τους νατριούχους μπετονίτες ή ισχυρά διογκούμενους μπετονίτες ή «Wyoming type», οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι και το 20-πλάσιο του αρχικού ξηρού όγκου τους. Σε περίσσεια H<sub>2</sub>O οι μπετονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα.
- Τους ασβεστούχους μπετονίτες (εδώ ανήκουν και οι καλιούχοι μπετονίτες) ή «μη διογκούμενους μπετονίτες» ή «μεταμπετονίτες», οι οποίοι προσροφούν περισσότερο νερό από άλλες αργίλους. Δε διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν γρήγορα στο H<sub>2</sub>O.

**Πίνακας 1.2.** Χημικές αναλύσεις φυσικών μπετονιτών διαφόρων προελεύσεων

Σε ξηρό δείγμα	Η.Π.Α. Wyoming	Η.Π.Α. Mississippi	Ιταλία Ponze	Γερμανία Mossburg	Μήλος (Κώμια)	Μήλος (Τροναλάς)
SiO <sub>2</sub>	64.32	64.00	67.42	59.42	67.46	69.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.74	17.10	15.83	19.08	16.10	17.09
FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.49	4.70	0.88	4.64	3.60	2.16
TiO <sub>2</sub>	0.14	-	-	0.26	0.26	0.20
CaO	0.52	1.50	2.64	2.14	2.62	0.96
MgO	2.30	3.80	1.09	4.72	1.40	2.18
Na <sub>2</sub> O	2.59	0.20	0.30	0.08	0.72	0.44
H <sub>2</sub> O	0.39	0.50	0.79	0.36	0.87	0.44
P <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.01	-	-	ίχνη	ίχνη	ίχνη
SO <sub>3</sub>	0.35	-	0.01	ίχνη	0.32	0.87
Απώλεια Πύρωσης	5.14	8.00	10.88	9.04	6.40	5.05
Σύνολο	99.99	99.80	99.84	99.74	99.75	100.09

Στον πίνακα 1.2 δίνονται οι χημικές αναλύσεις διαφόρων τύπων μπετονίτη. Ο πρώτος τύπος, μπετονίτης «Wyoming» των Η.Π.Α. χαρακτηρίζεται ως νατριούχος μπετονίτης (Na<sub>2</sub>O=2.59 %, CaO=0.52 %) ενώ όλοι οι άλλοι είναι ασβεστούχοι μπετονίτες (CaO: 0.96-2.64 %, Na<sub>2</sub>O: 0.08-0.72 %).

Οι μπετονίτες των οποίων η περιεκτικότητα σε Ca, κυρίως, αλλά και σε ανταλλάξιμο Mg, είναι υψηλή ενώ αντίθετα η περιεκτικότητά τους σε Na είναι χαμηλή χαρακτηρίζονται ως «μπετονίτες κατώτερης ποιότητας» (low-grade bentonites).

Η ορυκτολογική σύσταση του μπετονίτη προσδιορίζεται με πολωτικό μικροσκόπιο, με μεθόδους ακτίνων Χ, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, με διαφορική θερμική ανάλυση (D.T.A.), με χρωματογραφικές μεθόδους, κ.λ.π..

Ο βαθμός διόγκωσης εκτιμάται βάζοντας 2 gr ξηρού και κονιοποιημένου μπετονίτη σε 100 ml H<sub>2</sub>O σε ένα ειδικά βαθμολογημένο σωλήνα και διαβάζοντας τον όγκο μετά τη διόγκωση.

Το χρώμα του μπετονίτη είναι συνήθως κιτρινοπράσινο ή γκρι κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και οφείλεται στην ύπαρξη τρισθενούς σιδήρου (Fe<sup>3+</sup>) ενώ σε βάθος μεγαλύτερο από δέκα μέτρα το χρώμα γίνεται μπλε ή πράσινο και οφείλεται στο γεγονός ότι στα βαθύτερα στρώματα ο σίδηρος εμφανίζεται ως δισθενής (Fe<sup>2+</sup>).

Επειδή η οξειδωση προχωρεί μέσω των ρωγμών του εδάφους είναι δυνατόν να συναντήσουμε και στα βαθύτερα στρώματα μπετονίτη με κίτρινο ή πράσινο χρώμα. Η αναλογία των ιοντοανταλλακτικών κατιόντων Na/Ca αυξάνεται από τον μπλε προς τον κίτρινο μπετονίτη όπως επίσης και η ποιότητά του.

Ο μπετονίτης συνήθως εξορύσσεται από υπαίθρια λατομεία. Αρκετές φορές εξορύσσεται και με υπόγεια έργα όπως στις Η.Π.Α, στην Αγγλία, κ.λ.π.. Στη συνέχεια, υφίσταται φρύξη στους 80 °C και κονιοποίηση. Ο κονιοποιημένος μπετονίτης μεταφέρεται σε πλαστικούς σάκους για να αποφευχθεί η απορρόφηση υγρασίας.

Η μεταφορά δια θαλάσσης του ελληνικού μπετονίτη στον ανατολικό Καναδά, όπου χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του σιδηρομεταλλεύματος σε «pellets» είναι οικονομικά περισσότερο συμφέρουσα από τη μεταφορά του σιδηροδρομικά από το πολύ πιο κοντινό Wyoming των Η.Π.Α.. Γι' αυτό σήμερα οι έρευνες για μπετονίτη γίνονται κοντά σε λιμάνια σε όλες τις ηπείρους.

### 1.1.1 Χρήσεις

Ο μπετονίτης είναι γνωστός από τις αρχές του αιώνα μας. Από το 1930 χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη δύλιση, στη διήθηση, στον καθαρισμό και στον αποχρωματισμό του πετρελαίου. Κύρια εφαρμογή βρίσκει στις γεωτρήσεις πετρελαίου, ειδικά ο νατριούχος μπετονίτης, ο οποίος αποτελείται κατά 70-90 % από υλικό με διάμετρο κόκκων μικρότερο των 0.0005 mm (0.5 μm). Αυτό το υλικό δημιουργεί με το νερό σταθερό αιώρημα με υψηλό ιξώδες και μεγάλη θιξοτροπία, εξ αιτίας του ότι σπάνε οι ασθενείς ηλεκτρικοί δεσμοί και δημιουργείται διασπορά. Το αιώρημα αυτό δρα σαν λειαντικό στα γεωτρήματα και στεγανοποιεί τα τοιχώματα της γεώτρησης.

Στις Η.Π.Α. το 1/3 της κατανάλωσης του νατριούχου μπετονίτη και το 10 % του ασβεστούχου μπετονίτη χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό. Το είδος του υλικού που χρησιμοποιείται για τον πολφό της γεώτρησης (drilling mud) εξαρτάται από το βάθος, τη γεωγραφική θέση όπως και το είδος του πετρώματος που συναντά η γεώτρηση. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιείται και βαρύτης προκειμένου να

αυξηθεί το ειδικό βάρος του πολφού ενώ σε πολύ βαθιές γεωτρήσεις ή σε γεωτρήσεις γεωθερμίας χρησιμοποιείται ο σηπίόλιθος ( $2\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ) επειδή το ορυκτό αυτό είναι σταθερό σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Επίσης, το ορυκτό μπετονίτης χρησιμοποιείται ευρέως και στη γεωργία για την αποκατάσταση των επιβαρυνμένων εδαφών με βαρέα μέταλλα (Cu, Zn, Cr, Cd, Mn, κ.α.). Ο μπετονίτης παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων λόγω της ιδιότητας του να παρουσιάζει ενεργή επιφάνεια και πορώδες στο οποίο μπορούν να προσροφηθούν κατιόντα και ανιόντα. Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του μπετονίτη είναι τα εναλλάξιμα κατιόντα τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα όπως βαρέα μέταλλα με ιοντοεναλλαγή.

Ο μπετονίτης χρησιμοποιείται και σε υδρογεωτρήσεις όπου εκτός από τη στεγανοποίηση συντελεί και στον καθαρισμό των τοιχωμάτων της γεώτρησης λόγω της θιξοτροπίας του. Ακόμα, χρησιμοποιείται ευρέως ως συνδετικό υλικό στη σφαιροποίηση κονιοποιημένου σιδηρομεταλλεύματος (τακονιτικού σιδηρομεταλλεύματος).

Επίσης, στη βιομηχανία χυτηρίων ο μπετονίτης χρησιμοποιείται σαν συνδετική ύλη για να προσδίδει πλαστικότητα σε άμμους χυτηρίων. Σ' αυτές τις περιπτώσεις πρέπει να πληρεί ορισμένες προδιαγραφές όσον αφορά την αντοχή στη συμπίεση καθώς και τη ρευστότητα και τη διαπερατότητα.

(<http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση του μπετονίτη στην απομάκρυνση των ραδιενεργών αποβλήτων (removal of radioactive waste). Λόγω της πυροσυσσώματωσης (sintering) που παρουσιάζει ο μοντιμορίλλονιτης κατά την πύρωση στους  $900\text{ }^\circ\text{C}$  –  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  χάνει την ιοντοανταλλακτική του ικανότητα και έτσι συγκρατεί σταθερά τα ραδιενεργά κατιόντα, τα οποία έχει προσλάβει λόγω ιοντοανταλλαγής σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Επιπλέον, ο μπετονίτης χρησιμοποιείται στην ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων. Αυτή η χρήση του οφείλεται κυρίως:

1. Στην πλαστική παραμόρφωση την οποία παρουσιάζει με την οποία εμποδίζεται η μετάδοση υπερβολικών πιέσεων στα δοχεία με τα ραδιενεργά απόβλητα.
2. Στην υδατοστεγανότητα του. Η υδατοστεγανότητα του μπετονίτη περιορίζει την προσβολή των δοχείων που περιέχουν τα ραδιενεργά απόβλητα από το

νερό για πάνω από 1000 χρόνια (η τοξικότητα των αποβλήτων ελαττώνεται στο 1 % της αρχικής τους τιμής).

3. Στην ιοντοανταλλακτική του ικανότητα. Λόγω της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας αυξάνεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε οι ραδιενεργές ουσίες να διασχίσουν το στρώμα του μπετονίτη (από 104 χρόνια σε 106 χρόνια). Έτσι, η τοξικότητα των περιεχομένων αποβλήτων μετά παρέλευση χρονικού διαστήματος 10000 ετών αντιστοιχεί σ' αυτή των φυσικών κοιτασμάτων.

Ο μπετονίτης επίσης χρησιμοποιείται:

- Στη στεγανοποίηση φραγμάτων με στεγανοποιητικές τσιμεντενέσεις,
- Στην παρασκευή διαυγαστικών και αποχρωστικών γαιών προκειμένου να προσροφά λίπη, έλαια και χρωστικές ουσίες με βάση την ικανότητα του μοντμοριλλονίτη να προσροφά οργανικά μόρια μεταξύ των στρωμάτων του.
- Στη χαρτοποιία.
- Στη σταθεροποίηση γαλακτωμάτων στα καλλυντικά και σε προϊόντα οικιακής χρήσης, σε ηλεκτρικά κεραμικά και
- Ως μαλακτικό σε απολυμαντικά
- Στην κεραμική δε μπορούν να κατασκευαστούν προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε μπετονίτη λόγω της μεγάλης του πλαστικότητας. Σε ορισμένα ειδικά κεραμικά είναι δυνατόν η περιεκτικότητα σε μπετονίτη να φτάσει το 5 % προκειμένου να βελτιστοποιηθούν ορισμένες ιδιότητες τους. Ένα ποσοστό μπετονίτη περίπου 0,5 % προστιθέμενος σε βιοκεραμικά βελτιστοποιεί σημαντικά την πλαστικότητά και την αντοχή αυτών. Ακόμα, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα του κεραμικού σε μπετονίτη αλλοιώνει το χρώμα του δεδομένου ότι ο μπετονίτης περιέχει σίδηρο, ο οποίος σε υψηλή θερμοκρασία σχηματίζει σκούρα καφέ υαλώματα.
- Ως προσροφητικό για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες και για την προσρόφηση των προσθέτων στα προϊόντα.
- Ως καταλύτης σε χημικές αντιδράσεις.
- Ως σταθεροποιητικό του αναμορφωμένου εδάφους και ως πηγή αποθήκευσης των θρεπτικών συστατικών και της υγρασίας

(<http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>).

Η παγκόσμια παραγωγή του μπετονίτη το 2003 ήταν 12.000.000 τόνοι. Η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή μπετονίτη είναι οι Η.Π.Α. με την Ελλάδα να ακολουθεί. Η Ευρώπη έχει το 30,7 % της παγκόσμιας παραγωγής μπετονίτη με την Ελλάδα να παράγει το 32,5 % της συνολικής παραγωγής στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

## 1.2 ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Οι ζεόλιθοι (εικόνα 1.2) είναι αργιλλοπυριτικά ορυκτά μιας ευρείας ομάδας ένυδρων αργιλλοπυριτικών ορυκτών με στενές ομοιότητες στη χημική σύνθεση και τη βασική κρυσταλλική δομή. Χαρακτηρίζονται από ένα τρισδιάστατο αργιλλοπυριτικό πλέγμα, όπου υπάρχουν κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών κυρίως  $\text{Na}^+$  και  $\text{Ca}^{2+}$  καθώς και μεγάλες ποσότητες  $\text{H}_2\text{O}$  που εισέρχονται στα κενά του πλέγματος. Πολλοί ζεόλιθοι τήκονται με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου τους. Η ιδιότητα αυτή έγινε γνωστή από τον Σουηδό ορυκτολόγο Barol Axel Fredrick Cronstedt, ο οποίος ανακάλυψε το 1756 καλά σχηματισμένους κρυστάλλους και τους ονόμασε ζεόλιθους από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος», δηλαδή αναβράσουσες πέτρες. Κι αυτό γιατί όταν θερμαίνεται χάνει άμεσα όλο το νερό του υπό μορφή φυσαλίδων, δίνοντας έτσι την εντύπωση ότι βράζει.



Εικόνα 1.2 Το ορυκτό ζεόλιθος (υπό μορφή πούδρας)

### 1.2.1 Δομή

Το κύριο δομικό στοιχείο των ζεόλιθων είναι ένα τετράεδρο από τέσσερα οξυγόνα που περιστοιχίζουν ένα μικρό άτομο πυριτίου ή αργιλίου. Το δομικό πλέγμα των ζεόλιθων συνίσταται από τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$  έτσι ώστε κάθε οξυγόνο να βρίσκεται μεταξύ δύο τετραέδρων.

Η ατομική αναλογία του οξυγόνου προς τα άτομα του αργιλίου και του πυριτίου είναι ίση με δύο. Επειδή το αργίλιο έχει ένα λιγότερο αρνητικό φορτίο απ' ό τι το πυρίτιο το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθένος το οποίο εξισορροπείται από την ιονική ανταλλαγή. Κάθε ιόν  $\text{K}^+$  και  $\text{Na}^+$  μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν  $\text{Ca}^{2+}$  με δύο θετικά σθένη μπορεί να εξισορροπήσει δύο Al. Άστριοι και αστριοειδή έχουν παρόμοια δομικά πλέγματα αλλά η δομή τους είναι πιο συμπαγής από αυτή των ζεόλιθων (Gottardi G., 1985).

Οι δομές των ζεόλιθων ομαδοποιούνται ανάλογα με το είδος των συνδέσεων μεταξύ των τετραέδρων σε:

- Συνδέσεις που είναι σχεδόν συγκεντρωμένες σε μια κρυσταλλογραφική διεύθυνση.
- Συνδέσεις συγκεντρωμένες σε ένα επίπεδο.
- Συνδέσεις ομοιόμορφα κατανεμημένες προς τις τρεις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

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

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι ευλανδίτης, ο σωλβίτης και ο brewsterite. Πρέπει επίσης, να αναφερθεί ότι στο πλέγμα των ζεόλιθων υπάρχουν κενοί χώροι, «κανάλια», μέσα στα οποία εισέρχονται τα μόρια νερού και τα κατιόντα που συγκρατούνται ασθενώς στο πλέγμα με αποτέλεσμα να μπορούν να αποσπασθούν και να αντικατασταθούν από άλλα ιόντα, χωρίς διάρρηξη των δεσμών του πλέγματος (Gottardi G., 1985).



### 1.2.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι όταν είναι καθαροί είναι άχρωμοι ή λευκοί. Συχνά όμως λόγω της παρουσίας σε λεπτομερή διασπορά οξειδίων του σιδήρου και άλλων προσμίξεων παρουσιάζονται έγχρωμοι. Η πυκνότητά τους ποικίλει από 2 έως 2,3  $\text{gr cm}^{-3}$  εκτός των πλουσίων σε Βα ζεόλιθων στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 2,8  $\text{gr cm}^{-3}$ . Ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1,47 και 1,52.

Ο ζεόλιθος είναι ένα πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοανταλλακτική ικανότητα και λόγω αυτής, μπορεί να φιλτράρει το νερό δεσμεύοντας μέταλλα και οργανικές ενώσεις.

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

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

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

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

### 1.2.3 Χημισμός

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

Αν και το κάλιο περιέχεται σε πολλούς ζεόλιθους γενικά δεν είναι υψηλής ενέργειας κατιόν ίσως λόγω του μεγάλου σχετικά μεγέθους του. Ο κανονικός αριθμός των  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  ατόμων στο σχηματισμό των ζεόλιθων πρέπει να σχετίζεται με το λόγο Si/Al και προκύπτει από τη σχέση:  $K + Na + Ca = Al$ .

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

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

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

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

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

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

#### 1.2.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο

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

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

**Κούβα:** έχουν βρεθεί μεγάλα αποθέματα ζεόλιθων. Το μέταλλευμα αποτελείται από κλινοπτινόλιθο, ευλανδίτη, μορντενίτη, ανάκλιμο. Τα στρώματα μεταλλεύματος έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Ca και χαμηλή περιεκτικότητα σε Na. Στην Κούβα οι ζεόλιθοι χρησιμοποιείται στη γεωργία και στην κτηνοτροφία (Kuzvart M., 1984).

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

#### 1.2.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα η συστηματική κοιτασματολογική έρευνα για ανεύρεση ζεόλιθων άρχισε να εκτελείται από το ΙΓΜΕ περίπου πριν μια δεκαετία. Η έρευνα αυτή είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι οι ζεόλιθοι βρίσκουν εφαρμογές σε πολυάριθμους

τομείς που καθημερινά αυξάνουν και έχουν καταστεί από τα πολυτιμότερα μη μεταλλικά ορυκτά (Κοσιάρης Γ., 1991).

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο υποδιαιρούνται:

- Με βάση τα πετρώματα που συναντώνται.
- Με βάση τον τρόπο γέννησής τους.

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο διακρίνονται:

1. **Ζεόλιθοι μέσα σε βαλσατικά πετρώματα.** Μέσα σε αμυγδαλοειδή και διάκενα βαλσατικών και ανδεσιτικών λαβών αναπτύσσονται καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι φυσικών ζεόλιθων. Οι γνωστότερες περιοχές εύρεσης ζεόλιθων σε ανδεσιτικές λαβές είναι:

- Το όρος Όρθρυς, όπου απαντώνται τα ορυκτά λομοντίνης, στυλβίτης και νατρόλιθος.
- Η Δυτική Θράκη (Βυρίνη), όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι στυλβίτη και λαβμονίτη.
- Η Λήμνος, όπου απαντώνται κρύσταλλοι νατρόλιθου και δομσονίτη.
- Η Μυτιλήνη και
- Η Σάμος, όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι νατρόλιθου και αναλκίμου.

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

- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας (ανοιχτού υδρολογικού συστήματος). Σε αυτό το μοντέλο ανήκουν οι περιοχές: Δυτική Θράκη, Μεταξάδες, Πεντάλοφος, Λευκίμη, Κίρκη και Φερρές όπου τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο κλινοπτινόλιθος και ο μορδενίτης. Αυτά τα ορυκτά περιέχουν σε μικρές ποσότητες καλιούχους αστρίους, χαλαζίες, βιοτίτες και σε ασήμαντη αναλογία αργιλικά ορυκτά (χλωρίτες, ιλλίτες, βερμικουλίτη).
- Ζεόλιθοι ανοιχτού υδρολογικού συστήματος. Απαντώνται στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη, Πολύαιγος. Σε αυτές τις περιοχές έχουμε όξινης σύσταση τοφφίτες πράσινου χρώματος. Τα τοφφικά υλικά εμφανίζονται πάρα πολύ λεπτομερή με αποτέλεσμα η μικροκρυσταλλική τους μάζα μερικές φορές στο μικροσκόπιο να φαίνεται άμορφη. Το μέγεθός της είναι μικρότερο από 0,02 mm. Τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο μορντενίτης και ο κλινοπτινόλιθος που συνοδεύεται από σεμκτίτη.

- Αποθέσεις αλκαλικών αλμυρών λιμνών. Το μοντέλο αυτό συναντάται στη δυτική λεκάνη της Σάμου, στο Καρλόβασι, όπου έχουμε τραχειτικής σύστασης πετρώματα με χρώματα γκρι, καφέ, πράσινα πολύ λεπτομερή, τα οποία κατατάσσονται στην ηφαιστειακή στάχτη. Τα πετρώματα αυτά έχει βρεθεί ότι περιέχουν κλινοπτινόλιθο, ανάλκιμο καθώς και σε μικρότερες ποσότητες μορντενίτη, οπάλιο C, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και μεγάλες ποσότητες αυθιγενούς K – άστριου και σμεκτίτη.
- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε υδροθερμική εξαλλοίωση. Τέτοιο μοντέλο συναντάμε στα ερείπια της Βυρίνης και στα «άσπρα χώματα» Φερρών. Τα ζεολιθικά ορυκτά που συναντάμε είναι μορδενίτης, σιλβίτης και κλινοπτινόλιθος, τα οποία περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες χαλαζία, άστριους και θραύσματα ασβεστίτη. Η υδροθερμική ζεολιθίωση στις περιοχές αυτές είναι νεότερη του Πριαμπονίου γιατί τα φλεβίδια του σιλβίτη διαπερνούν τους ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμούς Πριαμπονίου.
- Ζεόλιθοι σε ιζηματογενή πετρώματα. Μοντέλο σχηματισμού είναι σε λιμναίο ή θαλάσσιο περιβάλλον χωρίς απευθείας μαρτύριο για ύπαρξη αρχικού ηφαιστειακού υλικού. Οι περιοχές που ισχύει αυτό το μοντέλο είναι: η Λευκάδα, η Ζάκυνθος και η Κεφαλονιά. Το μοναδικό ζεολιθικό ορυκτό, το οποίο προσδιορίζεται μετά την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών των δειγμάτων είναι ο κλινοπτινόλιθος. Τα πετρώματα στα οποία φιλοξενείται είναι μάργες πορσελανίτες (πλούσια σε χαλκηδόνιο και οπάλιο CT). Ο κλινοπτινόλιθος προκύπτει από την υδρόλυση του βιογενούς πυριτίου. Με τον όρο βιογενές πυρίτιο εννοούμε το πυρίτιο που προέκυψε στη φύση από την αποσύνθεση των ζωντανών οργανισμών όπως είναι τα ακτινόζωα, τα διάτομα, οι βελόνες και οι σπόγγοι.

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

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

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

### 1.2.6 Χρήσεις ζεόλιθων

Σκοπός κάθε επιστημονικής έρευνας είναι η άντληση χρήσιμων για τον άνθρωπο πληροφοριών. Χρήσιμο λοιπόν είναι να αναφερθούμε λεπτομερώς στη χρήση των ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τον Dyer A. (1984),:

- **Ως προσθετικά χορτομάζας.** Οι ζεόλιθοι χρησιμεύουν σαν προσθετικά μάζας στην Ιαπωνία γιατί δεν υπάρχουν στη χώρα άλλα πληρωτικά όπως π.χ. ο καολίνης. Στην αγορά της Ιαπωνίας χρησιμοποιείται η μεγαλύτερη ποσότητα φυσικών ζεόλιθων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται περίπου 44.000 τόνοι το χρόνο. Η ποιότητα που χρησιμοποιείται είναι τόφφοι με κλινοπτινόλιθο. Αυτό το υλικό επεξεργασμένο αυξάνει και το πάχος του χαρτιού.
- **Ως εδαφοβελτιωτικό.** Περίπου 5.000 – 6.000 τόνοι ζεόλιθων χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά εδαφών στην Ιαπωνία. Η χρήση αυτών των ζεόλιθων και κυρίως του κλινοπτινόλιθου είναι πολλαπλή. Συγκεκριμένα, οι ζεόλιθοι με σωστό μέγεθος δεν χρησιμοποιούνται μόνο για τον αερισμό των εδαφών και για την εξουδετέρωση των όξινων εδαφών αλλά ελέγχουν αποτελεσματικά την ελευθέρωση του αμμωνίου, του αζώτου και του καλίου από τα λιπάσματα. Έτσι, η λίπανση που συνήθως ξεπλένεται από τα επιφανειακά νερά ή από τον ήλιο παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στο έδαφος. Ο ζεόλιθος βρίσκεται στα λιπάσματα είτε ακατέργαστος είτε εμπλουτισμένος από ιόντα αμμωνίου και καλίου. Επίσης, είναι δυνατόν με τη βοήθεια του ζεόλιθου να απομακρυνθούν και κάποια άλλα στοιχεία – βαρέα μέταλλα από το έδαφος όπως π.χ. το κάδμιο, ο χαλκός, το μαγγάνιο και ο ψευδάργυρος. Η χρήση του ακατέργαστου ζεόλιθου προτιμάται λόγω χαμηλότερου κόστους.
- **Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά.** Η χρήση του ζεόλιθου στον τομέα των απορρυπαντικών έχει συζητηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια όχι μόνο ως αποσκληρυντικό του νερού αλλά και ως απορροφητικό των βαφών των χρωστικών ουσιών. Επίσης, ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται και ως υπόστρωμα για

την απόθεση των ελάχιστα διαλυτών αλάτων. Η κύρια τάση σε αυτή την εφαρμογή αφορά την αντικατάσταση του νατριούχου τριφωσφορικού άλατος το οποίο χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό του νερού. Οι υπερβολικές ποσότητες όμως του φωσφορικού άλατος προκαλούν σημαντική ρύπανση με αποτέλεσμα την ανάγκη αντικατάστασής του από άλλο συστατικό. Ο ζεόλιθος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν προσδίδει λευκό χρώμα στα απορρυπαντικά όπως το φωσφορικό άλας. Αν όμως μελλοντικά υπάρξει κάποια νομοθετική ρύθμιση τότε οι ζεόλιθοι θα είναι αυτοί που θα αντικαταστήσουν το φωσφορικό άλας. Βέβαια πρέπει να γίνει μελέτη για το μέγεθος και το μοριακό σχήμα που θα πρέπει να έχουν οι ζεόλιθοι ώστε να μην δημιουργούν πρόβλημα στην πλύση των ρούχων. Έτσι, οι ζεόλιθοι μπορούν να αποτελέσουν μια πολύ επικερδή αγορά.

- Με την προσθήκη του ζεόλιθου στο πλύσιμο - σε κατάλληλη μορφή - μπορεί να μειώσει την ποσότητα του απορρυπαντικού έως και 70 % και να εξαλείφει την ανάγκη μαλακτικού (Herries et al., 1992).
- **Ο ζεόλιθος αυξάνει τη διάρκεια ζωής των υφασμάτων και μειώνει τις πιθανές αλλεργίες που προκαλούν οι χημικές ουσίες των απορρυπαντικών.**
- **Στην κτηνοτροφία.** Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) ως προσθετικό στην τροφή για τις κότες, τα χοιρινά και τα βοοειδή. Με τη χρήση του ζεόλιθου ως προσθετικό στην τροφή παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων των πεπτικών οργάνων ελλατώθηκαν ενώ η ίδια η ζωοτροφή προστατεύεται από το μούχλιασμα. Σε γενικές γραμμές, ο ζεόλιθος, εμφανίζεται να λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα στο στομάχι των μυρμηκαστικών, όπου εξαιτίας της εκλεκτικότητας στο ιόν του αμμωνίου το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  που προέρχονται από το σάλιο που εισέρχεται στο στομάχι. Έτσι, το όφελος είναι μεγαλύτερο λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του ζώου. Πρέπει βέβαια να μελετηθεί η αναλογία των ζεόλιθων στις ζωοτροφές για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα. Τέλος, στις κτηνοτροφικές μονάδες εφαρμόζοντας το ζεόλιθο στο δάπεδο σε ποσότητες 2 - 3 κιλά ανά τ.μ., αφενός

απορροφά την αμμωνία μειώνοντας και τις επιβλαβείς αναθυμιάσεις και αφετέρου μετά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα (Willis M., 2002).

- **Στις ιχθυοκαλλιέργειες.** Κυρίως ο κλινοπτινόλιθος και λιγότερο ο μοντερνίτης χρησιμοποιούνται στον χώρο της ιχθυοκαλλιέργειας. Στα ιχθυοτροφεία, όπου ο χώρος είναι κλειστός και δεν υπάρχει παρατεταμένη ανανέωση των υδάτων η αποβολή αμμωνίας από το ίδιο το ψάρι μπορεί να φτάσει σε τοξικά επίπεδα. Η παρουσία του ζεόλιθου στο νερό μειώνει την περιεκτικότητα της αμμωνίας και έτσι μειώνεται η θνησιμότητα των ιχθύων. Η εφαρμογή αυτή παρουσιάζει ένα αδύνατο σημείο γιατί ο ζεόλιθος στο θαλάσσιο νερό έχει την προτίμηση να συγκρατεί τα ιόντα  $\text{Na}^+$  αντί του αμμωνίου. Αυτή η δυσκολία μπορεί να ξεπεραστεί με τη χρήση μεμβράνης «φίλτρου» που θα επιτρέπει στα ιόντα του αμμωνίου να διαπερνούν μέσα από αυτή, σε καθαρό νερό χαμηλότερου pH, αφήνοντας πίσω τα ιόντα του  $\text{Na}^+$ . Επίσης, ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα σημαντικό στοιχείο διατροφής που θα βοηθήσει την ανάπτυξη των φυτών.
- **Στον έλεγχο της ρύπανσης.** Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν τη ρύπανση. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεόλιθων να ανταλλάσσουν εκλεκτικά κατιόντα σε ένυδρα διαλύματα. Σημαντικά πεδία εφαρμογών αποτελούν τα ραδιενεργά κατάλοιπα, οι ακαθαρσίες των υπονόμων, τα απόβλητα από τις γεωργικές εργασίες, η απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$  από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού και διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των ραδιενεργών καισίου και στροντίου από τα χαμηλού βαθμού απόβλητα των πυρηνικών εγκαταστάσεων. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Πολλοί προβλέπουν ότι οι ζεόλιθοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρυτίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα. Επίσης, η απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$  και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεόλιθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό μερικοί μοντερνίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν περισσότερα από 200 mg  $\text{SO}_2/\text{gr}$  ζεόλιθου διευκολύνοντας έτσι την απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$ . Η χρήση



των ζεόλιθων σε αυτή την εφαρμογή είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει σε γαιάνθρακες με υψηλό περιεχόμενο σε S να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Τέλος, στη βιομηχανία ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται στα φίλτρα για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων βλαβερών ενώσεων. Ακόμα, ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται στο φιλτράρισμα των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων δεσμεύοντας διάφορα τοξικά και ραδιενεργά ιόντα και στην ανακύκλωση των νερών που προέρχονται από την βιομηχανική δραστηριότητα.

- **Για τον καθαρισμό των υγρών.** Οι φυσικοί ζεόλιθοι και κυρίως ο κλινοπτινόλιθος χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό και την επεξεργασία των λυμάτων από τις βιομηχανίες και τα ξενοδοχεία στην Ιαπωνία και τις Η.Π.Α. με εντυπωσιακά αποτελέσματα.
- **Στα οικοδομικά υλικά.** Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως συστατικό στο τσιμέντο και ως συστατικό χαμηλής αντοχής στα μονωτικά υλικά. Επίσης, οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος διοξειδίου του άνθρακα από ορισμένα φυσικά αέρια για την παραγωγή μεγαλύτερης θερμότητας κατά τη καύση τους. Ακόμα, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του αζώτου και του οξυγόνου στον αέρα. Ο αέρας μετά από το διαχωρισμό αυτό περιέχει 95 % οξυγόνο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα νοσοκομεία, στην επεξεργασία του νερού που θα χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό των μετάλλων και στον αποχρωματισμό του χαρτοπολτού.
- **Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να δεσμεύουν με ιονταλλαγή τα ιόντα των βαρέων μετάλλων** όπως π.χ. του μόλυβδου, του χρωμίου, του χαλκού, του καδμίου, του μαγγανίου και να απομακρύνουν τους ρυπαντές αυτούς από βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα. Μπορούν, επίσης, να δεσμεύουν πολύτιμα και ημιπολύτιμα μέταλλα όπως ο χρυσός και ο άργυρος.
- **Βοηθάει στη συγκράτηση της υγρασίας ιδιαίτερα στα αμμώδη εδάφη.** Ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται σε ποσότητες από 500 έως 1.000 κιλά το στρέμμα στις υπαίθριες καλλιέργειες και σε ποσοστό 5 % έως 10% στα μείγματα της ανθοκομίας.
- **Ως συνεργηστικό υλικό των χημικών λιπασμάτων** για την βραδεία αποδέσμευσή τους.

- Αναμεμιγμένος με άμμο στα δοχεία των μικρών κατοικίδιων ο ζεόλιθος **απορροφά τις οσμές.**
- Η προσθήκη ζεόλιθου σε λίμνες αλλά και σε άλλους υδάτινους όγκους μπορεί να εμπλουτίσει το νερό σε οξυγόνο και **μειώνει το φαινόμενο του ευτροφισμού.**
- **Ως βελτιωτικό της διαύγειας του νερού.**
- **Στην ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό πολλών υδρόβιων οργανισμών** (Εφημερίδα Καθημερινή, 08/04/06).

Να σημειωθεί ότι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από τον καθηγητή Γεωλογίας του Α.Π.Θ. Ανέστη Φιλιππίδη έδειξαν ότι η εφαρμογή του ορυκτού ζεόλιθου στον αγροτικό κάμπο της Θεσσαλονίκης είχε ευεργετικές ιδιότητες. Και αυτό γιατί τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την προσθήκη του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ) στα γεωργικά εδάφη βελτιώνεται το ριζικό σύστημα των φυτών και αυξάνεται η παραγωγή κατά 29 έως 57 % στο σιτάρι, κατά 34 % στο ρύζι, κατά 50 % στο καλαμπόκι και κατά 52 % στην ντομάτα. Μάλιστα, στην ντομάτα βελτιώθηκαν και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της κατά 4 % στα διαλυτά στερεά, κατά 26 % στη βιταμίνη C και κατά 46 % στη συνεκτικότητα.

Ακόμη, με τη χρήση του ζεόλιθου παρατηρήθηκε ότι μειώθηκε η χρήση λιπασμάτων κατά 56 έως 100 % και η χρήση ύδατος άρδευσης κατά 33 έως 67%. Επίσης, αποτράπηκε η έκπλυση επιβλαβών ουσιών από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, μειώθηκε ο ευτροφισμός των υδάτων και προστατεύτηκε η ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Στην Ελλάδα, σε αντίθεση με άλλες χώρες όπως ΗΠΑ, Καναδάς, Ρουμανία, υπολογίζεται ότι χρησιμοποιούνται μόνο περί 20.000 τόνους ζεόλιθου το χρόνο ως εδαφοβελτιωτικό για γεωργική χρήση. Ο ζεόλιθος, σύμφωνα με τους επιστήμονες, είναι ένα πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοανταλλακτική ικανότητα. Εξαιτίας της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας έχει τη δυνατότητα να φιλτράρει το νερό «κρατώντας» μέταλλα και οργανικές ενώσεις γι' αυτό και τοποθετείται ευρέως σε φίλτρα καθαρισμού νερού.

Να σημειωθεί ότι αν ο ζεόλιθος βρεθεί σε υδάτινο περιβάλλον, μπορεί μέσα σε λίγο χρονικό διάστημα να μετατρέψει το pH σε ουδέτερο. Σε πειράματα που έγιναν στο παρελθόν διαπιστώθηκε ότι εάν ο ζεόλιθος είχε χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση της Κορώνειας τότε η λίμνη θα σωζόταν.

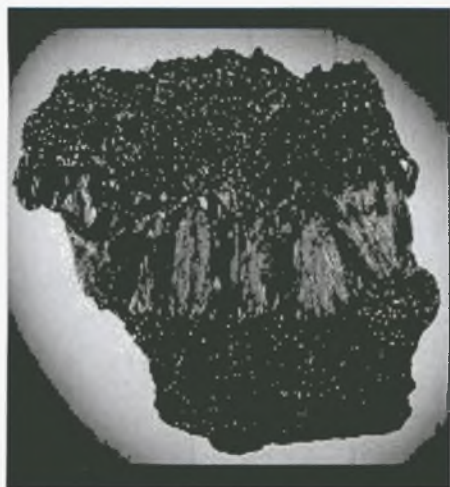
Μεταξύ άλλων η έρευνα κατέληξε ότι με τη χρήση του ζεόλιθου θα δεσμεύονταν οι επιβλαβείς ουσίες, οι αέριες φάσεις και τα βακτηρίδια. Επιπλέον θα βελτιωνόταν η διαύγεια του νερού, θα ρυθμιζόταν η τιμή του pH του νερού σε ουδέτερο, θα εμπλουτιζόταν σε οξυγόνο το νερό και θα βελτιωνόταν κατά συνέπεια η διαβίωση των οργανισμών στο υδάτινο οικοσύστημα. Ο ζεόλιθος θα μπορούσε να επαναφέρει στο φυσιολογικό την οξύτητα του νερού της λίμνης, η οποία είναι πλέον έντονα αλκαλική.

Σε ό,τι αφορά την παραλίμνια ζώνη επρόκειτο να επέλθει βελτίωση των συνθηκών διαβίωσης και ανάπτυξης των οργανισμών και φυτών της ενώ σε περίπτωση που γινόταν κατεργασία των αστικών λυμάτων και των υγρών αποβλήτων με ζεόλιθο τότε τα νερά θα ήταν καθαρότερα πριν εισρεύσουν στη λίμνη.

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

### 1.3 ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ

Ο γκαιτίτης (εικόνα 1.3.1, 1.3.2) είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο  $\alpha\text{-FeOOH}$  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 (<http://www.mindat.org>).



Εικόνες 1.3.1, 1.3.2: 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 g/cm<sup>3</sup>. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνιοι, πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις. Είναι προϊόν αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών ενώ αποτελεί μέταλλευμα σιδήρου. Συναφή ορυκτά με τον γκαιτίτη βάση της κατάταξης του Strunz (<http://www.mindat.org>) είναι τα παρακάτω:

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

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

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 H<sub>2</sub>O. Για τις περισσότερες προσμίξεις δεν έχει γίνει συστηματική έρευνα και δεν είναι γνωστό για τα περισσότερα στοιχεία με ποιο ακριβώς τρόπο συκρατούνται 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 οξείδια 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.

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

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

## 1.4 ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ

### 1.4.1 ΑΖΩΤΟ – ΓΕΝΙΚΑ

Το **άζωτο** είναι χημικό στοιχείο που ανήκει στα αμέταλλα, έχει σύμβολο το N και ατομικό αριθμό 7. Στη συνηθισμένη στοιχειακή του μορφή και κάτω από Κανονικές συνθήκες είναι διατομικό αέριο, άχρωμο, άοσμο, άγευστο και σχετικά αδρανές. Η λέξη **άζωτο** προέρχεται ετυμολογικά από τις λέξεις «α-» (στερητικό) και «ζωή». Έχει την έννοια ότι δεν υποστηρίζει τη ζωή, όπως το οξυγόνο.

Είναι το πιο διαδεδομένο χημικό στοιχείο του ατμοσφαιρικού αέρα της Γης, αποτελώντας το 78% του όγκου του και απαραίτητο συστατικό όλων των ζωντανών οργανισμών. Θεωρείται το πέμπτο πιο διαδεδομένο συστατικό του σύμπαντος.

Ελεύθερο άζωτο («**διάζωτο**», εφόσον αποτελείται από διατομικά μόρια) έχει βρεθεί σε μετεωρίτες, στον ήλιο και άλλα άστρα και νεφελώματα, ενώ είναι βασικό συστατικό της ατμόσφαιρας του Τιτάνα. Ενωμένο βρίσκεται σε όλους τους ζωντανούς ιστούς με τη μορφή πρωτεϊνών, αμινοξέων και άλλων χημικών ενώσεων. Επίσης, στην ατμόσφαιρα, στο νερό της βροχής και των θαλασσών, στο έδαφος και στα περιττώματα των ζώων με τη μορφή οξειδίων, αμμωνίας, νιτρικού οξέος, νιτρικών και αμμωνιακών αλάτων.

Σχηματίζει πολλές σημαντικές βιομηχανικά, βιοχημικά χημικές ενώσεις, όπως (εκτός από τις αναφερόμενες παραπάνω) νιτροενώσεις, αμίνες, αμινοξέα, νιτρίλια, νουκλεϊκά οξέα, καθώς και πλήθος άλλων ανόργανων και οργανικών ενώσεων. Η νανοτεχνολογία ερευνά εφαρμογές σε διάφορες τεχνητές αλλοτροπικές μορφές και χημικές ενώσεις μοριακού μεγέθους της τάξης των νανομέτρων.

### 1.4.2 Ιδιότητες

Το άζωτο είναι αέριο, άχρωμο, άοσμο, άγευστο, ελαφρότερο του αέρα. Ο τριπλός δεσμός ανάμεσα στα δύο άτομα που αποτελούν το μόριο του αζώτου (N<sub>2</sub>) θεωρείται από τους ισχυρότερους στη φύση, με αποτέλεσμα να είναι αδρανές αέριο, ιδιαίτερα σε συνηθισμένες θερμοκρασίες. Διαλύεται ελάχιστα στο νερό, δεν είναι δηλητηριώδες, αλλά ασφυκτικό. Δεν καίγεται, αλλά έχει παρατηρηθεί ότι ορισμένα στοιχεία μπορούν να “καούν” σε άζωτο, όπως το μαγνήσιο στους 300 °C και το λίθιο

ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, παράγοντας κρυσταλλικά μεταλλικά νιτρίδια. Όταν θερμανθεί υπό πίεση με το υδρογόνο παρουσία καταλύτη, σχηματίζεται αμμωνία.

Το φυσικό άζωτο στη Γη αποτελείται από μείγμα δύο σταθερών ισωτόπων του, το  $^{14}\text{N}$  (99,63%) και το  $^{15}\text{N}$  (0,37%). Από τα υπόλοιπα γνωστά ραδιενεργά ισότοπα, το  $^{13}\text{N}$  έχει χρόνο ημιζωής περίπου δέκα λεπτά ενώ τα υπόλοιπα λίγα δευτερόλεπτα ή και λιγότερο.

Το μόριο του αζώτου δεν έχει διπολική ροπή και έτσι είναι διάφανο στην υπέρυθη και ορατή ακτινοβολία. Αντίθετα, σημαντική απορρόφηση υπεριώδους φωτός παρουσιάζεται σε μήκος κύματος περίπου 100 nm.

### 1.4.3 Παραγωγή - Χρήσεις

Το άζωτο παρασκευάζεται σχεδόν αποκλειστικά με κλασματική απόσταξη υγροποιημένου αέρα. Το άζωτο έχει χαμηλότερο σημείο βρασμού από το οξυγόνο ( $-195,8^\circ\text{C}$  και  $-183,0^\circ\text{C}$  αντίστοιχα) με αποτέλεσμα να αποστάζει πρώτο. Σε μικρότερη κλίμακα παρασκευάζεται με μηχανικά μέσα από αέρα (μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης ή προσρόφηση με εναλλαγή πίεσης (pressure swing adsorption)), με θέρμανση νιτρώδους αμμωνίου ( $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ) ή αζωτούχου βαρίου ( $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ ).

Στη μέθοδο της κλασματικής απόσταξης του υγροποιημένου αέρα, ο αέρας αρχικά φιλτράρεται για την απομάκρυνση σωματιδίων και στη συνέχεια συμπιέζεται περίπου στα 5,3 bar. Ακολουθεί ένας οξειδωτικός θάλαμος, στον οποίο μετατρέπονται τα ίχνη υδρογονανθράκων σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Ο αέρας κατόπιν διέρχεται από ένα διαχωριστή νερού, όπου μέρος του νερού απομακρύνεται ενώ το υπόλοιπο νερό και το διοξείδιο του άνθρακα διαχωρίζονται σε στερεά μορφή σε έναν εναλλάκτη θερμότητας, ο οποίος μειώνει τη θερμοκρασία του αέρα στους  $-168^\circ\text{C}$  υπό πίεση 5 bar. Με περαιτέρω ψύξη από μια βαλβίδα εκτόνωσης, ο αέρας εισέρχεται στη στήλη κλασματικής απόσταξης (ύψους περίπου 30 μέτρων), όπου το πιο πτητικό άζωτο απομακρύνεται από την κορυφή της στήλης ως αέριο και το οξυγόνο (με ένα μικρό ποσοστό αργού) ως υγρό από τη βάση.

Εξαιτίας της αδράνειάς του, το αέριο άζωτο χρησιμοποιείται ευρέως από τη χημική βιομηχανία ως αδρανές "κάλυμμα" για την προστασία μίας ουσίας από

ανεπιθύμητη επαφή με το οξυγόνο και την υγρασία. Έτσι, χρησιμοποιείται για τη διατήρηση τροφών, ως ασφαλές κάλυμμα υγρών εκρηκτικών, στην παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και ανοξειδωτού χάλυβα.

Η χαμηλή θερμοκρασία και η αδράνεια του αζώτου στην *υγρή* κατάσταση, το καθιστά κατάλληλο ως ψυκτικό για μια πλειάδα χρήσεων όπως για τη μεταφορά τροφίμων και άλλων προϊόντων, για τα οποία υπάρχει κίνδυνος αλλοίωσης τους, για τη διατήρηση βιολογικών δειγμάτων, αίματος και αναπαραγωγικών κυττάρων (σπέρματος και ωαρίων), στην έρευνα στον τομέα της κρυογονικής και άλλα.

#### 1.4.4 Ενώσεις του αζώτου

Το μεγαλύτερο μέρος του στοιχειακού αζώτου καταναλώνεται για την παραγωγή σημαντικών βιομηχανικών ενώσεων του.

Έτσι, μεγάλες ποσότητες αζώτου χρησιμοποιούνται μαζί με υδρογόνο για την συνθετική παραγωγή **αμμωνίας**, μίας από τις δύο σημαντικότερες εμπορικές αζωτούχες ενώσεις. Στη συνέχεια μέρος της αμμωνίας χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή νιτρικού οξέος, νιτρικών αλάτων και ανθρακικής σόδας. Επίσης, από αμμωνία παρασκευάζεται η **υδραζίνη**,  $N_2H_4$ , ένα άχρωμο υγρό που χρησιμοποιείται ως καύσιμο πυραύλων και σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές.

Η δεύτερη σημαντικότερη αζωτούχος ένωση είναι το **νιτρικό οξύ**, ένα εξαιρετικά διαβρωτικό υγρό, που βρίσκει εφαρμογή στην παραγωγή λιπασμάτων, χρωμάτων, φαρμάκων και εκρηκτικών. Το νιτρικό αμμώνιο,  $NH_4NO_3$ , είναι η πιο συνηθισμένη αζωτούχος ένωση των συνθετικών λιπασμάτων.

Το άζωτο επίσης μπορεί να ενωθεί με το οξυγόνο δίνοντας διάφορα οξείδια του αζώτου: α) Το υποξείδιο του αζώτου ή αέριο του γέλωτος (laughing gas),  $N_2O$ , το οποίο χρησιμοποιείται ως αναισθητικό, β) Το μονοξείδιο του αζώτου,  $NO$ , το οποίο αντιδρά ταχύτατα με οξυγόνο προς διοξείδιο του αζώτου και είναι σημαντικός ατμοσφαιρικός ρύπος, γ) Το διοξείδιο του αζώτου,  $NO_2$ , ενδιάμεσο στην παραγωγή του νιτρικού οξέος και ισχυρό οξειδωτικό. Άλλα δύο οξείδια, το τριοξείδιο του διαζώτου ( $N_2O_3$ ) και το πεντοξείδιο του διαζώτου ( $N_2O_5$ ), είναι πολύ ασταθή και εκρηκτικά.



Τα αζίδια, ανόργανα ή οργανικά, είναι ενώσεις που περιέχουν μία ομάδα τριών ατόμων αζώτου ( $-N_3$ ) και είναι εξαιρετικά ευαίσθητα σε δονήσεις και ασταθή. Κάποια από αυτά, όπως το αζίδιο του μολύβδου ή αζωτούχος μολύβδος,  $Pb(N_3)_2$ , χρησιμοποιούνται ως πυροκροτητές.

Τέλος, μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων έχουν ως βασικό συστατικό το άζωτο, όπως είναι τα αμινοξέα, οι αμίνες και τα αμίδια, και η νιτρογλυκερίνη.

#### 1.4.5 Βιολογική σημασία – Κύκλος του αζώτου

Το άζωτο είναι ένα από τα 27 απαραίτητα χημικά στοιχεία για τη ζωή. Μαζί με τον άνθρακα, το υδρογόνο και το οξυγόνο αποτελούν, σε ποσοστό, το 96% (κατά βάρος) των ζωντανών οργανισμών. Ειδικότερα, το άζωτο είναι απαραίτητο για τη ζωή καθώς αποτελεί βασικό συστατικό των αμινοξέων και νουκλεϊκών οξέων, δομικά στοιχεία των πρωτεϊνών.

Πολλά συστατικά των ζωντανών κυττάρων περιέχουν άζωτο, όπως πρωτεΐνες, αμινοξέα, νουκλεϊκά οξέα, πουρίνες, πυριμιδίνες, πορφυρίνες, αλκαλοειδή και βιταμίνες. Τα άτομα του αζώτου, αυτών των ενώσεων προκύπτουν από τον κύκλο του αζώτου, ο οποίος έχει ως βάση τα αποθέματα της ατμόσφαιρας. Το άζωτο αφαιρείται από την ατμόσφαιρα με τη διεργασία της αζωτοδέσμευσης και επιστρέφει στην ατμόσφαιρα με την απονιτροποίηση.

Εκτιμάται ότι  $25 \cdot 10^6$  t αζώτου αφαιρούνται ετησίως από τα εδάφη των Η.Π.Α. με τα συγκομιζόμενα προϊόντα και με την έκπλυση των εδαφών. Για τη λίπανση των καλλιεργειών  $3 \cdot 10^6$  t αζώτου προστίθενται κάθε χρόνο με τη μορφή λιπασμάτων (κοπριά, ούρα, λιπάσματα). Επίσης μια ισοδύναμη ποσότητα αζώτου προστίθεται με τη βροχόπτωση με την ενυδάτωση των οξειδίων του αζώτου που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από τις ηλεκτρικές εκκενώσεις. Το πιο σημαντικό τμήμα ( $10 \cdot 10^6$  t αζώτου) επιστρέφει με τη βιολογική δέσμευση του αζώτου. Διάφορες ανόργανες και πάρα πολλές οργανικές ενώσεις αζώτου μπορεί να θεωρηθούν ως συστατικά του κύκλου του αζώτου:  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NH_2OH$ .

Η μεγάλη πλειονότητα των ζωντανών οργανισμών δεν μπορεί να χρησιμοποιήσει το μοριακό άζωτο που βρίσκεται άφθονο στην ατμόσφαιρα, και έτσι αυτό πρέπει να μετατραπεί σε κάποια άλλη πιο “εύχρηστη” μορφή. Η διαδικασία αυτή, που είναι

γνωστή ως αζωτοδέσμευση, πραγματοποιείται είτε με φυσικό είτε με βιολογικό τρόπο.

Στη *φυσική αζωτοδέσμευση*, το άζωτο της ατμόσφαιρας ενώνεται με το οξυγόνο ή το υδρογόνο των υδρατμών, με την απορρόφηση ενέργειας που προσφέρεται από κεραυνούς ή άλλες ηλεκτρικές εκκενώσεις, σχηματίζοντας νιτρικά ιόντα ή αμμωνία αντίστοιχα. Αυτά, στη συνέχεια, μεταφέρονται με τη βοήθεια της βροχής στο έδαφος.

Η *βιολογική αζωτοδέσμευση*, αποτελεί τον κύριο τρόπο μετατροπής του ελεύθερου αζώτου σε χρήσιμες, για τους οργανισμούς, χημικές ενώσεις. Πραγματοποιείται με τη βοήθεια μικροοργανισμών του εδάφους, τα αζωτοδεσμευτικά βακτήρια, τα οποία είτε ζουν ελεύθερα είτε συνηθέστερα συμβιώνουν (π.χ. *Rhizobium*) στις ρίζες ορισμένων φυτών όπως τα ψυχανθή (όσπρια, κουκιά κλπ.). Εκεί, τα βακτήρια μετατρέπουν το ατμοσφαιρικό άζωτο σε νιτρικά ιόντα, μέρος των οποίων μεταφέρονται στα φυτά. Ως μέρος αυτής της συμβίωσης τα φυτά μετατρέπουν τα νιτρικά ιόντα σε οξείδια του αζώτου και αμινοξέα για τη δημιουργία πρωτεϊνών και άλλων βιολογικά χρήσιμων μορίων, και σε αντάλλαγμα παράγουν σάκχαρα, τα οποία χρειάζονται τα βακτήρια.

Το άζωτο στη φύση μπορεί να βρίσκεται είτε σε πολύ οξειδωμένη μορφή ( $\text{NO}_3^-$ ) ή σε μορφή αζώτου στην κατάσταση αναγωγής. Η βιολογική δέσμευση αζώτου έχει μελετηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια και βρέθηκε ότι το ενζυμικό σύμπλοκο της νιτρογενάσης είναι άφθονο στη φύση. Το άζωτο είναι θεμελιώδες συστατικό των πρωτεϊνών και είναι για τα φυτά, όσο και για τον άνθρωπο ο πιο κοινός περιοριστικός παράγοντας της αύξησης. Το άζωτο αν και αποτελεί το 79% του ατμοσφαιρικού αέρα είναι θρεπτικό στοιχείο που συνήθως βρίσκεται σε ανεπαρκείς ποσότητες για τις καλλιέργειες.

Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η μορφή του αζώτου στην ατμόσφαιρα είναι αδρανής και μη χρήσιμη για την πλειοψηφία των έμβιων όντων. Το άζωτο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί από οργανισμούς μόνο αφού έχει δεσμευθεί ή ενωθεί με άλλα στοιχεία, όπως το οξυγόνο ή το υδρογόνο. Σήμερα, η δέσμευση πραγματοποιείται στις βιομηχανίες με σύνθεση της αμμωνίας από υδρογόνο και ατμοσφαιρικό άζωτο.

Στη συνέχεια, το άζωτο που είναι δεσμευμένο στην οργανική ύλη, ανακυκλώνεται κλείνοντας έτσι τον *κύκλο του αζώτου* και διατηρώντας την ισορροπία στην ατμόσφαιρα. Αυτό πραγματοποιείται σε δύο στάδια: Οι πρωτεΐνες διασπώνται με τη βοήθεια μικροοργανισμών σε αμμωνία και αυτή από άλλους μικροοργανισμούς (νιτροποιητικοί) σε νιτρικά ιόντα. Μέρος αυτών μετατρέπονται από βακτήρια (απονιτροποιητικά) σε μοριακό άζωτο, που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα.

Τέλος, τα ζώα προσλαμβάνουν από τα φυτά τα αζωτούχα αμινοξέα, τα οποία χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παρασκευή πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων.

Η παραπάνω ισορροπία πολλές φορές διαταράσσεται από διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως είναι κυρίως η χρήση φυσικών και βιομηχανικών λιπασμάτων σε τεράστιες ποσότητες. Ένα μεγάλο μέρος αυτών των λιπασμάτων παρασύρεται από τα νερά της βροχής και καταλήγει σε λίμνες, ποτάμια ή τη θάλασσα. Εκεί προκαλείται το φαινόμενο του ευτροφισμού, όπου η υπερβολική ανάπτυξη των βακτηρίων λόγω της παρουσίας του αζώτου εξαντλεί το οξυγόνο των νερών, με αποτέλεσμα το θάνατο των ανώτερων οργανισμών.

Αποφασιστικός είναι ο ρόλος του αζώτου και μέσα στον ατμοσφαιρικό αέρα. Διατηρεί σχετικά χαμηλή τη συγκέντρωση του οξυγόνου σε αυτή μειώνοντας έτσι τη δραστηριότητά του, με αποτέλεσμα όλες οι οξειδώσεις στη φύση, η καύση και η σήψη να προχωρούν με τη γνωστή μικρή φυσική τους ταχύτητα.

Στη φύση, η αζωτοδέσμευση γίνεται από μερικά γένη βακτηρίων. Τα ανώτερα φυτά δεν έχουν την ικανότητα για αζωτοδέσμευση, αν και μερικά συμμετέχουν έμμεσα με συμβίωση με τα βακτήρια ( για παράδειγμα τα ψυχανθή με τα βακτήρια του γένους *Rhizobium*). Άλλα βακτήρια συμβιώνουν με άλλους ξενιστές και άλλα ζουν ελεύθερα στο έδαφος ή το ύδωρ. Μερικά είναι φωτοσυνθετικά, άλλα χρειάζονται οξυγόνο, ενώ άλλα ζουν σε αναερόβιες συνθήκες. Όλοι οι παραπάνω οργανισμοί δίνουν ως αρχικό προϊόν αμμωνία και έχουν ως κοινό ένζυμο τη νιτρογενάση. Η αζωτοδέσμευση μπορεί να είναι μη βιολογική με τη βοήθεια των ηλεκτρικών εκκενώσεων ή της μεθόδου Haber και βιολογική με τη βοήθεια μικροοργανισμών.

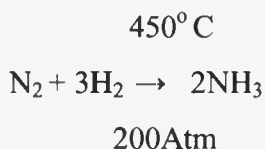
#### 1.4.6 Μη βιολογική δέσμευση του αζώτου

Ο όρος αζωτοδέσμευση ερμηνεύεται ως η μετατροπή του μοριακού αζώτου σε μια από τις ανόργανες μορφές. Η μεγάλη σημασία αυτής της λειτουργίας είναι ο διαχωρισμός των δύο ατόμων του αζώτου που συνδέονται με τριπλό δεσμό. Το άζωτο είναι πάρα πολύ σταθερό γραμμομόριο.

Η αζωτοδέσμευση είναι μια δυσχερής διεργασία, οι δε συνθήκες για τη δέσμευση του αζώτου παρουσιάζονται με τη διεργασία Haber. Η διεργασία αυτή αφορά την

αντίδραση του  $N_2$  και του  $H_2$  σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση για σχηματισμό  $NH_3$ . Στη συνέχεια η αμμωνία οξειδώνεται σε  $HNO_3$ . Η αντίδραση Haber χρησιμοποιείται σήμερα για τη δέσμευση του αζώτου στις βιομηχανίες των αζωτούχων λιπασμάτων.

Το ατμοσφαιρικό  $N_2$  ενώνεται με  $H_2$  σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση και παρουσία σιδήρου ως καταλύτη. ( $\Delta H = -24 \text{ kcal}$ )



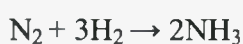
Ένας δεύτερος τρόπος με τον οποίο το ατμοσφαιρικό άζωτο μπορεί να δεσμευτεί είναι διαμέσου των ηλεκτρικών εκκενώσεων που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια καταιγίδων. Κατά τη διάρκεια των ηλεκτρικών εκκενώσεων σχηματίζονται οξειδία αζώτου που στη συνέχεια ενυδατώνονται με υδρατμούς και πέφτουν στο έδαφος ως νιτρώδη και νιτρικά ιόντα.



Αν και αυτές οι διεργασίες είναι σημαντικές, μεγάλες ποσότητες αζώτου δεσμεύονται από ζωντανούς οργανισμούς.

#### 1.4.7 Βιολογική δέσμευση του αζώτου

Σε αντίθεση με τη χημική δέσμευση του αζώτου, η βιολογική δέσμευση λαμβάνει χώρα σε  $25^\circ \text{C}$  και  $1 \text{Atm}$  πίεση, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η βιολογική δέσμευση του αζώτου πραγματοποιείται είτε με μη συμβιωτικούς μικροοργανισμούς που ζουν ελεύθερα ή με ορισμένα βακτήρια, που συμβιών με τα ανώτερα φυτά. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει αερόβιους μικροοργανισμούς του εδάφους (*Azotobacter*), αναερόβιους μικροοργανισμούς (*Clostridium* sp.), φωτοσυνθετικά βακτήρια (*Rhodospirillum rubrum*) και φύκη (*Mycophyceae*).

#### 1.4.8 Μη συμβιωτική αζωτοδέσμευση

Πολλά κυανοβακτήρια δεσμεύουν ατμοσφαιρικό άζωτο, ζώντας ελεύθερα στην επιφάνεια υδάτων. Σε πολλές περιπτώσεις τα κυανοπράσινα φύκη είναι πρόβλημα γιατί το οργανικό άζωτο που απελευθερώνεται από τα νεκρά φύκη προάγει την αύξηση υδροχαρών φυτών (ευτροφισμός).

Τα φύκη όμως αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα ή ζωοτροφή. Επίσης πολλά ελευθέρως ζώντα βακτήρια, έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν άζωτο. Εδώ υπάγονται είδη του γένους *Clostridium* που είναι αναερόβια. Επίσης, είδη του γένους *Klebsiella* αναπτύσσονται με ή χωρίς  $O_2$  και απαντώνται ως ελευθέρως ζώντα ή ως συμβιωτικά. Τέλος, υπάρχει το γένος *Azotobacter*, που είναι αερόβια βακτήρια. Η συμβολή στην αζωτοδέσμευση των ελευθέρως ζώντων βακτηρίων σε παγκόσμια κλίμακα είναι μέτρια.

#### 1.4.9 Συμβιωτική αζωτοδέσμευση

Τα ψυχανθή μπορούν να εφοδιάσουν το έδαφος με άζωτο εξαιτίας της αζωτοδέσμευσης, με τη βοήθεια του γένους *Rhizobium* που σχηματίζει φυμάτια στις ρίζες. Σήμερα χρησιμοποιούνται εμπορικά σκευάσματα με μόλυσμα από *Rhizobium* για αύξηση της παραγωγικότητας.

Τα ψυχανθή συνήθως καλλιεργούνται σε αμειψισπορά με μη ψυχανθή. Με τον τρόπο αυτό αζωτούχες ενώσεις από το προηγούμενο έτος βοηθούν στη λίπανση της καλλιέργειας του επόμενου έτους.

Το *Rhizobium* εισέρχεται στις ρίζες των ψυχανθών διαμέσου των ριζικών τριχιδίων. Το κυτταρικό τοίχωμα των ριζικών τριχιδίων σχηματίζει μια κλωστή μόλυνσης που περιέχει πολλά κύτταρα *Rhizobium*. Αυτές οι κλωστές μόλυνσης αναπτύσσονται και εισέρχονται στα κύτταρα του φλοιώδους παρεγχύματος της ρίζας. Η κορυφή της κλωστής του μολύσματος θραύεται και απελευθερώνονται τα βακτήρια στο φλοιώδες παρέγχυμα, όπου σχηματίζουν μια βολβοειδή προεξοχή αποκαλούμενη φυμάτιο.

Το φυμάτιο αποτελείται από μεγάλα φυτικά κύτταρα συμπιεσμένα με βακτήρια. Η αμμωνία που παράγεται από τα βακτήρια ενώνεται με ενώσεις του άνθρακα από τη φωτοσύνθεση και δίνει αμινοξέα που στη συνέχεια δίνουν πρωτεΐνη. Η εισαγωγή του

Rhizobium μοιάζει με τη διεργασία μόλυνσης από ασθένειες. Το φυτό όμως διαθέτει τρόπους που του επιτρέπουν να αναγνωρίζει το συμβιωτικό βακτήριο από τα παθογόνα βακτήρια.

Κάθε ψυχανθές συνεργάζεται με ορισμένο είδος Rhizobium. Η εξειδίκευση αυτή βασίζεται σε ορισμένη πρωτεΐνη του ψυχανθούς που είναι συμβατή και ενώνεται με το κατάλληλο γένος Rhizobium.

Τα ψυχανθή δεν είναι τα μόνα ανώτερα φυτά που δεσμεύουν άζωτο συμβιωτικά. Υπάρχουν τουλάχιστον 190 είδη θάμνων και δέντρων που δεσμεύουν άζωτο και ανήκουν σε άλλες οικογένειες εκτός της οικογένειας των ψυχανθών. Πολλά από αυτά σχηματίζουν φυμάτια στις ρίζες όπως τα φυτά των οικογενειών Myricaceae, Betulaceae, Elaeagnaceae, Rosaceae και Ulmaceae.

Τα φυμάτια σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση του φυτού-ξενιστή και του βακτηρίου. Τόσο το φυτό – ξενιστής, όσο και το βακτήριο δεν μπορούν να δεσμεύσουν άζωτο όταν αναπτύσσονται το ένα χωριστά από το άλλο. Τα φυμάτια περιέχουν μια χρωστική (leghemoglobine) που είναι παρόμοια με την αιμογλοβίνη. Η συμβίωση μεταξύ ψυχανθών και Rhizobium είναι το πιο εξελιγμένο και πλέον πολύπλοκο σύστημα για τη βιολογική δέσμευση του αζώτου, δεν είναι όμως και το μοναδικό.

Για παράδειγμα το δέντρο Alder, ένα είδος ξυλώδες και κοινό στις Η.Π.Α., περικλείει σε φυμάτια των ριζών αζωτοδεσμευτικά βακτήρια, παρόμοια με αυτά των ψυχανθών. Μια άλλη συμβίωση περιλαμβάνει το υδροχαρές πτεριδόφυτο Azolla και ένα κυανοβακτήριο που δεσμεύει τόσο το άζωτο όσο και το διοξείδιο του άνθρακα (φωτοσύνθεση). Στα φύλλα των φυτών βρίσκονται κοιλότητες όπου ζει το βακτήριο και εφοδιάζει με θρεπτικά στοιχεία απαραίτητα για τον πολλαπλασιασμό και ανάπτυξη της Azolla.

Στο Βιετνάμ οι ορυζοπαραγωγοί αφήνουν την Azolla να αναπτυχθεί σε πλημμυρισμένους ορυζώνες. Επίσης η Azolla μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πλούσιο σε άζωτο οργανικό υλικό. Στη Βραζιλία βρέθηκαν συμβιωτικά βακτήρια στις ρίζες τροπικών ποωδών φυτών. Έτσι το φυτό Digitaria φιλοξενεί πληθυσμούς του βακτηρίου Spirillum lipoferum, που είναι γνωστό ότι δεσμεύει άζωτο. Τα βακτήρια αυτά δεν σχηματίζουν φυμάτια αλλά αναπτύσσονται στην επιφάνεια των ριζών. Αξίζει να σημειωθεί ότι αξιόλογα καλλιεργούμενα είδη, όπως το σιτάρι και το καλαμπόκι, έχουν προέλθει γενετικά από τροπικά φυτά.

Πρόσφατα παρατηρήθηκε ότι μερικά φυτά από πληθυσμό καλαμποκιού που καλλιεργούνται σε περιοχή με έλλειψη αζώτου, ήταν υψηλότερα από τα υπόλοιπα. Στα φυτά αυτά βρέθηκε στις ρίζες το βακτήριο *Spirillum lipoferum*. Αν τέτοια συμβίωση επιτευχθεί τότε το καλαμπόκι θα μπορεί να καλλιεργείται χωρίς αζωτούχο λίπανση. Μεταξύ των πλέον συνήθων συμβιώσεων είναι και αυτή που περιλαμβάνει αζωτοδεσμευτικά βακτήρια, που αποικούν σε τερμίτες. Τα είδη αυτά διατρέφονται από το ξύλο και φέρουν μικροοργανισμούς που εκκρίνουν ένζυμα για τη διάσπαση της κυτταρίνης.

Το ξύλο είναι φτωχό σε άζωτο και τα βακτήρια που ζουν στο πεπτικό σύστημα των τερμιτών παρέχουν επιπλέον άζωτο, που προέρχεται από την ατμόσφαιρα. Η αντίδραση αζωτοδέσμευσης είναι η ίδια είτε επιτυγχάνεται με τη μέθοδο Haber είτε γίνεται από τους ζωντανούς οργανισμούς.

#### **1.4.10 Η δυναμική του αζώτου στο έδαφος - Ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου**

Η οργανική ουσία του εδάφους αποτελείται από:

- Οργανικές ενώσεις που εύκολα διασπώνται
- Το χούμο που είναι το τμήμα της οργανικής ουσίας που είναι ανθεκτικό σε περαιτέρω ταχεία αποσύνθεση

Αν στην οργανική ουσία υφίσταται σχέση  $C/N > 30$ , τότε παρατηρείται ακινητοποίηση του εδαφικού αζώτου.

Αν υφίσταται σχέση  $C/N = 20-30$ , τότε το άζωτο ούτε ακινητοποιείται ούτε απελευθερώνεται.

Αν υφίσταται σχέση  $C/N < 20$ , τότε το άζωτο απελευθερώνεται με διάσπαση της οργανικής ουσίας.

Η ανοργανοποίηση των αζωτούχων ενώσεων γίνεται σε τρία στάδια: την αμινοποίηση, την αμμωνιοποίηση και τη νιτροποίηση. Κατά την αμινοποίηση, οι πρωτεΐνες υδρολύονται και απελευθερώνονται αμίνες και αμινοξέα. Κατά την αμινοποίηση η υδρόλυση των πρωτεϊνών γίνεται με τη βοήθεια των ετερότροφων οργανισμών.

Το δεύτερο στάδιο είναι η αμμωνιοποίηση, δηλαδή ο σχηματισμός αμμωνίας από το αμινικό άζωτο, με ετερότροφους μικροοργανισμούς. Στη συνέχεια η αμμωνιακή

μορφή του αζώτου νιτροποιείται, δηλαδή μετατρέπεται σε  $\text{NO}_3$  και  $\text{NO}_2$ , που απορροφούνται από τα φυτά ή δεσμεύονται από τα ορυκτά της αργίλου.

Παρά το γεγονός ότι το αμμωνιακό ιόν είναι η μορφή του αζώτου που προστίθεται στο έδαφος, ελάχιστη αμμωνιακή μορφή αζώτου βρίσκεται σε αυτό. Η αμμωνιακή μορφή του αζώτου γρήγορα οξειδώνεται σε νιτρική μορφή. Η μορφή αυτή αντιπροσωπεύει την κύρια πηγή αζώτου για τους μη αζωτοδεσμευτικούς οργανισμούς. Η νιτροποίηση απαιτεί μοριακό οξυγόνο. Επίσης κατά τη νιτροποίηση απελευθερώνονται  $\text{H}^+$  με αποτέλεσμα να οξινίζει το έδαφος(εφαρμογή αμμωνιακού αζώτου).

Η νιτροποίηση επηρεάζεται από τους εξής παράγοντες:

- **Υγρασία εδάφους:** Η νιτροποίηση μειώνεται σε συνθήκες υπερβολικής υγρασίας. Επίσης οι χαμηλές υγρασίες μειώνουν τη νιτροποίηση.
- **Θερμοκρασία εδάφους:** Σε θερμοκρασία περίπου  $9-10^\circ \text{C}$  παρατηρείται πλήρης νιτροποίηση 9 εβδομάδων. Η νιτροποίηση αναστέλλεται σε θερμοκρασία  $45^\circ \text{C}$ .
- **pH:** Νιτροποίηση παρατηρείται σε  $\text{pH}= 5,5-10$ , με άριστο  $\text{pH}=8,5$ . Αναφέρθηκε όμως νιτροποίηση σε  $\text{pH}=4,5$  ή ακόμη και σε  $\text{pH}=3,8$ .
- **Ύπαρξη  $\text{NH}_4$  στο έδαφος και νιτροποιητικών βακτηρίων**
- **Επαρκής εφοδιασμός του εδάφους σε Ca, P, Fe, Mn και Cu.**

Στα περισσότερα γεωργικά εδάφη ο εφοδιασμός του ανόργανου αζώτου εξαρτάται από την ταχύτητα ανοργανοποίησης, εκτός από την περίπτωση που παρατηρείται συμβιωτική ή μη συμβιωτική αζωτοδέσμευση. Στα περισσότερα εδάφη το ανόργανο άζωτο σχηματίζεται συνεχώς από το οργανικό άζωτο με ανοργανοποίηση. Στη συνέχεια, ποσότητα από το ανόργανο άζωτο δεσμεύεται και μετατρέπεται σε οργανικό από τους μικροοργανισμούς( immobilization).

Είναι φυσικό η ποσότητα του ανόργανου αζώτου που βρίσκεται στο έδαφος και είναι διαθέσιμη στα φυτά να εξαρτάται τόσο από την ανοργανοποίηση, όσο και από την ακινητοποίηση του αζώτου. Ανοργανοποίηση συμβαίνει μόνο όταν το βιολογικό περιβάλλον είναι ευνοϊκό.

Η νιτροποίηση αναστέλλεται σε θερμοκρασία  $45^\circ \text{C}$ , ενώ η αμμωνιοποίηση έχει ταχύτερους ρυθμούς σε θερμοκρασία  $50-70^\circ \text{C}$ . Σε χαμηλές θερμοκρασίες η νιτροποίηση καθυστερεί περισσότερο από ότι η αμμωνιοποίηση.



Σε κορεσμένα εδάφη με ύδωρ (αναερόβιες συνθήκες) η νιτροποίηση παρεμποδίζεται σημαντικά, η αμμωνιοποίηση όμως επηρεάζεται λιγότερο. Η νιτροποίηση συμβαίνει μόνο όταν το pH κυμαίνεται από 5,5 μέχρι 10 με άριστο pH=8,5, αντίθετα όμως η αμμωνιοποίηση είναι λιγότερο ευαίσθητη.

Στα περισσότερα καλλιεργούμενα εδάφη στην εύκρατη ζώνη δεν παρατηρείται αμμωνιοποίηση και νιτροποίηση κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών, ενώ και οι δύο διεργασίες προχωρούν πολύ γρήγορα το καλοκαίρι, με συνέπεια τα υψηλά επίπεδα  $\text{NO}_3^-$ . Η νιτροποίηση μπορεί να γίνεται για βραδεία περίοδο την άνοιξη και το φθινόπωρο. Στην εύκρατη ζώνη νιτροποίηση δεν γίνεται σε πολύ όξινα εδάφη, ενώ σε τροπικά εδάφη η νιτροποίηση προχωρεί με ταχείς ρυθμούς όλο το έτος.

Σε πολλά εδάφη και κάτω από ορισμένη βλάστηση τα επίπεδα νιτρικών ιόντων ( $\text{NO}_3^-$ ) είναι χαμηλά, διότι η νιτροποίηση αναστέλλεται. Επίσης έχει δειχθεί ότι οι ταννίνες σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε πολλά είδη φυτών, καθώς και τα φαινολικά οξέα και φαινολικά γλυκοσίδια, που παράγονται από φυτά, δρουν ανασταλτικά στη νιτροποίηση.

#### **1.4.11 Εισροές και εκροές αζώτου στο έδαφος – Οι δυσμενείς επιπτώσεις του αζώτου στο περιβάλλον**

Αναφέρεται ότι η βιολογική δέσμευση του αζώτου προσθέτει στο έδαφος ποσότητες αζώτου που ανέρχονται σε  $90-140 * 10^6$  t αζώτου το χρόνο, ενώ παράλληλα οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες προσθέτουν στο έδαφος και την ατμόσφαιρα  $140 * 10^6$  t αζώτου κάθε χρόνο (IFA, 1998). Στις δραστηριότητες αυτές εκτός από την καύση των γαιανθράκων, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας συμπεριλαμβάνεται και η γεωργία με την παραγωγή ζωικής κόπρου των κτηνοτροφικών αποβλήτων και τη χρησιμοποίηση αυτής και τέλος με την παραγωγή και χρησιμοποίηση των ανόργανων αζωτούχων λιπασμάτων.

Οι απώλειες αζώτου με απονιτροποίηση παρατηρούνται με την παρουσία μικροοργανισμών *Pseudomonas*, *Achromobacter* και *Micrococcus* σε pH = 4,9–5,6 (απώλεια ως  $\text{N}_2\text{O}$ ) ή pH=7,3 – 7,9 ( $\text{N}_2$ ). Το άζωτο επίσης μπορεί να εξαερωθεί με τη μορφή αμμωνίας.

Τα μεγάλα προβλήματα στο περιβάλλον τα δημιουργούν η περίσσεια του αζώτου στο αγροτικό οικοσύστημα, οι εκπομπές αμμωνίας και αερίων οξειδίων του αζώτου

στην ατμόσφαιρα καθώς και οι απώλειες του N- NO<sub>3</sub> και διαφυγή των νιτρικών με έκπλυση στους υπεδάφιους υδροφόρους ορίζοντες και λοιπούς υδάτινους αποδέκτες (λίμνες, ποτάμια, πηγές, θάλασσες). Η περίσσεια του αζώτου στο έδαφος επηρεάζει αρνητικά τη βιοποικιλότητα της χλωρίδας ως και την ποσότητα των αγροτικών προϊόντων.

Η εξαέρωση και ο εμπλουτισμός της ατμόσφαιρας με αμμωνία έχουν σαν αποτέλεσμα την οξίνιση του εδάφους κατά την επαναφορά και απόθεση της αμμωνίας με τις βροχοπτώσεις και τη νιτροποίηση του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος. Ακόμη, δημιουργείται όξινη βροχή με την αντίδραση της αμμωνίας στην ατμόσφαιρα με οξειδία του θείου (παράγεται θειική αμμωνία). Τέλος, το εδαφικό ύδωρ επιβαρύνεται με N- NO<sub>3</sub> με αποτέλεσμα την έμμεση συμβολή του στο φαινόμενο του ευτροφισμού.

Η οξεογόνος επίδραση της αέριας αμμωνίας στο έδαφος και το ύδωρ θεωρείται ότι προκάλεσαν μεγάλες καταστροφές στα δάση της Κεντρικής Ευρώπης κατά τη δεκαετία 1980.

Οι εκπομπές οξειδίων N στην ατμόσφαιρα είναι το αποτέλεσμα των δραστηριοτήτων των μικροοργανισμών του εδάφους. Τα εδάφη είτε σε φυσική κατάσταση, είτε καλλιεργούμενα είναι η κύρια πηγή του N<sub>2</sub>O με συμμετοχή σε ποσοστό 65% στο σύνολο των εκπομπών (Prather et al., 1995). Η συγκέντρωση του N<sub>2</sub>O στην ατμόσφαιρα αυξάνει με βραδείς ρυθμούς, από 288 ppbv (μέρη ανά δισεκατομμύριο κατά όγκο) το 1900, σε 290 ppbv το 1950 και στα 310 ppbv το 1993 (Bockman, 1994).

Η αυξημένη ατμοσφαιρική συγκέντρωση του N<sub>2</sub>O συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς και στην καταστροφή του όζοντος της στρατόσφαιρας, σύμφωνα με τους Prather et al., (1995).

Η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του N<sub>2</sub>O είναι μικρή, η συμβολή του όμως στη θέρμανση της ατμόσφαιρας είναι σημαντική εξαιτίας της μεγάλης διάρκειας ζωής του στην ατμόσφαιρα που φτάνει τα 150 χρόνια. Το NO είναι πολύ δραστικό αέριο με βραχεία διάρκεια ατμοσφαιρικής ζωής (ημέρες ή μερικές ώρες). Το NO είναι ένας από τους κύριους παράγοντες της όξινης βροχής επειδή σχηματίζει νιτρικό οξύ στην ατμόσφαιρα.

Η χρήση αζωτούχων λιπασμάτων ευνοεί τη δημιουργία υποστρώματος νιτροποίησης – απονιτροποίησης στα εδάφη και επομένως συμβάλλει άμεσα και έμμεσα στην παραγωγή και στην εκπομπή στην ατμόσφαιρα των οξειδίων του αζώτου.

Οι ετήσιες εκπομπές  $N_2O$  από τα καλλιεργούμενα εδάφη ανέρχονται σε  $3,5 * 10^6$  N t, το 1/3 δε της ποσότητας αυτής προέρχεται ευθέως από τα αζωτούχα λιπάσματα (Smith et al., 1997). Οι ίδιοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι  $0,5$  και  $5,0 * 10^6$  t N το χρόνο είναι εκπομπές NO που προέρχονται από τα αζωτούχα λιπάσματα.

Η συμβολή στις εκπομπές  $N_2O$  και των κτηνοτροφικών ζώων ελεύθερης βοσκής διαμέσου των οποίων το άζωτο της χλωρής νομής μεταφέρεται στα υγρά και στερεά απεκκρίματα των ζώων που παραμένουν στους λειμώνες αποτελούν εστίες εκπομπής του  $N_2O$ . Από τα περιορισμένα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι ποσοστό 0,1 μέχρι 0,7 του αζώτου των στερεών απεκκριμάτων και 0,1 μέχρι 3,8% του αζώτου των υγρών εκλύεται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή  $N_2O$ . Η σημασία των μεγεθών αυτών είναι προφανής αν ληφθεί υπόψη ότι το 20% της στερεής επιφάνειας της γης καλύπτεται με καλλιεργούμενους λειμώνες και επιπλέον ένα 30% με ορεινές δασολιβαδικές εκτάσεις. Με βάση τα δεδομένα αυτά υπολογίζεται ότι η συνολική συμμετοχή των ζώων βοσκής στο ισοζύγιο  $N_2O$  της υδρογείου ανέρχεται σε  $1,55 * 10^6$  t  $N_2O$  -N, ποσότητα που υπερβαίνει τις εκπομπές τις προερχόμενες από τα ανόργανα λιπάσματα.

## 1.5 Ισόθερμες και Μοντέλα Προσρόφησης

Η προσρόφηση ιόντων σε ανόργανα κolloειδή (φυσικά ή όχι) επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Πιο σημαντικοί θεωρούνται η συγκέντρωση του προσροφημένου ιόντος, το pH του διαλύματος, η ιοντική ισχύς του διαλύματος, η θερμοκρασία, η φύση του προσροφημένου ιόντος και του ηλεκτρολύτη.

### A. Συγκέντρωση προσροφημένου ιόντος

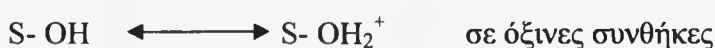
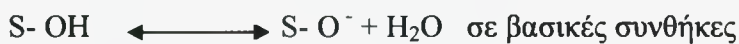
Γενικά αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος, την προσρόφηση του οποίου μελετάμε, στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης του. Η αύξηση όμως αυτή, δεν ακολουθεί τον ίδιο ρυθμό σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιούνται.

### B. pH του διαλύματος

Το pH του διαλύματος είναι ένας από τους πλέον σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν και ρυθμίζουν την προσρόφηση. Τα στερεά που χρησιμοποιούνται στις

μελέτες προσρόφησης φέρουν στις επιφάνειες τους εκτός από το μόνιμο αρνητικό φορτίο λόγω δομής, και φορτία το είδος των οποίων εξαρτάται από το pH του διαλύματος.

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



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

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

### Γ. Ιοντική ισχύς του διαλύματος

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

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

Αύξηση όμως της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, στα πραγματικά συστήματα, 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  $\text{PO}_4^{-3}$  προσροφώνται σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση και πιο ισχυρά από τα  $\text{SO}_4^{-2}$  αλλά και από τα αλογόνα. Από τα αλογόνα, το ιώδιο λόγω του μεγάλου μεγέθους του προσροφάται πιο δύσκολα από τα άλλα.

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

#### **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:

$$(\text{Προσροφημένη ουσία}) K_d / K_a (\text{Μη προσροφημένη ουσία})$$

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 Α προσροφάται πάνω σε μια επιφάνεια S σύμφωνα με τη σχέση:

$$A + S \frac{K_d}{K_a} A \dots S$$

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

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

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

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

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

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

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

Όπου  $\Delta H_a$  είναι η θερμότητα προσρόφησης.

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

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

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  $V = V_m K P$ . Αυτή η εξίσωση είναι γνωστή ως ισόθερμος Henry.

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

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

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

- Ισχύει με την προϋπόθεση ότι σχηματίζεται μονομοριακό στρώμα προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια.
- Ισχύει με την προϋπόθεση ότι η θερμότητα προσρόφησης  $\Delta H_a$  διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου και είναι ανεξάρτητη από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από προσροφημένη ουσία.
- Δεν λαμβάνει υπόψη τυχόν μετατροπές της προσροφημένης ουσίας, συνέπεια αντιδράσεων, πάνω στην επιφάνεια.
- Η προσρόφηση περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές της επιφάνειας (εντοπισμένη προσρόφηση).

Μορφές ισόθερμης Langmuir που περιγράφει την προσρόφηση υγρού από στερεό υπόστρωμα.

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

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

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

Κάνοντας μετατροπές στην παραπάνω εξίσωση, προκύπτει:

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

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

### Εξίσωση Freundlich

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

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή:

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

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

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



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

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

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

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

#### **Εξίσωση Temkin**

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

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

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

## **2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ**

### **2.1 Υλικά Προσρόφησης**

#### **2.1.1 Ζεόλιθος**

Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αγοράστηκε έτοιμος από την εταιρεία Argilometalic Lot και προήλθε από το ορυκτό κλινοπτινόλιθο. Είχε χρώμα γκρι-γαλάζιο και ήταν σε μορφή πούδρας.

#### **2.1.2 Μπετονίτης**

Ο μπετονίτης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αγοράστηκε έτοιμος από την εταιρεία Argilometalic Lot.

#### **2.1.3 Γκαιτίτης**

##### **Παρασκευή γκαιτίτη από συστήματα $Fe^{3+}$**

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

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

- B) 5M ΚΟΗ

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

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

#### 2.1.4 Σύστημα Z-GY

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

#### 2.1.5 Σύστημα Z-GR

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

## 2.2 Πειράματα Εργαστηρίου

### 2.2.1 Πειράματα προσρόφησης αμμωνιακών ιόντων από εδαφοβελτιωτικά

#### Διαλύματα

Στην μελέτη της προσρόφησης του αμμωνιακού αζώτου από τα διάφορα βελτιωτικά χρησιμοποιήθηκαν οκτώ διαλύματα αμμωνιακού αζώτου συγκέντρωσης 1, 5, 50, 100, 150, 200, 300 και 1000 mg L<sup>-1</sup>. Για την παρασκευή του διαλύματος συγκέντρωσης 1000 mg L<sup>-1</sup> αμμωνιακού αζώτου μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου 4,7164g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> και η φιάλη συμπληρώθηκε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό. Τα διαλύματα 1, 5, 50, 100, 150, 200 και 300 mg L<sup>-1</sup> παρασκευάστηκαν λαμβάνοντας 1, 5, 50, 100, 150, 200 και 300ml αντίστοιχα από το διάλυμα συγκέντρωσης 1000 mg L<sup>-1</sup> αμμωνιακού αζώτου σε ογκομετρικές φιάλες του ενός λίτρου και προστέθηκε απεσταγμένο νερό μέχρι όγκου ενός λίτρου.

#### Διαδικασία πειράματος.

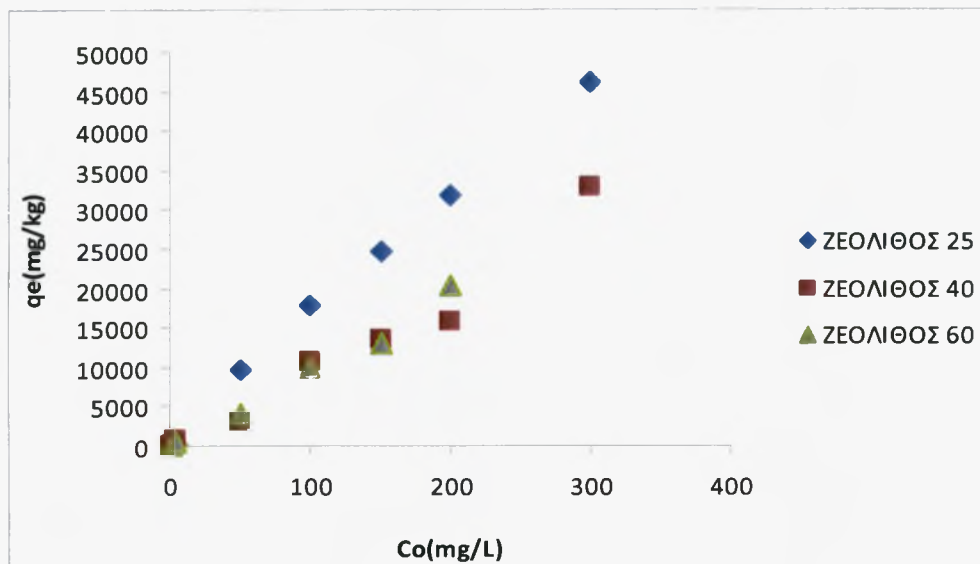
Για την μελέτη της προσρόφησης του αμμωνιακού αζώτου από τα διάφορα βελτιωτικά τοποθετήθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια των 100 ml 0,2g ζεόλιθου, 0,2g μπετονίτη, 0,2g ζεόλιθου – μπετονίτη σε τρεις διαφορετικές αναλογίες, 0,2g γκαιτίτη και 0,2g των συστημάτων Z-GR και Z-GY αντίστοιχα. Στην συνέχεια προστέθηκαν 40ml από διαλύματα συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου 1, 5, 50, 100, 150, 200 και 300 ppm .

Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε μηχανικό ηλεκτροκινητήρα για 24 ώρες και σε θερμοκρασία 25°C ± 1. Μετά το πέρας της ανακίνησης τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 στροφές/λεπτό για 10 λεπτά και στην συνέχεια διηθήθηκαν. Στο διήθημα προσδιορίστηκε η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου με την χρήση φασματοφωτομέτρου μοριακής απορρόφησης UV-VIS -120 – 01 τύπου Shimadzu.

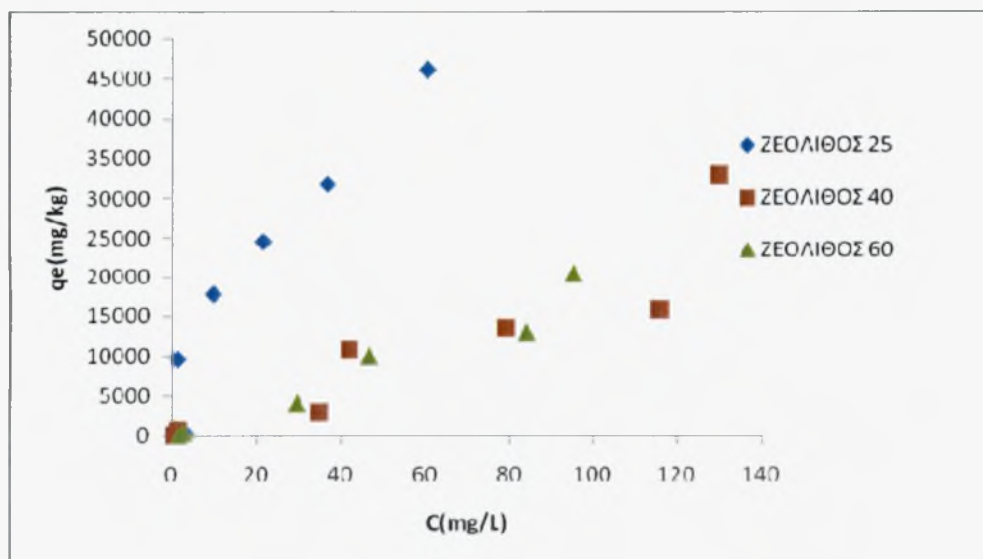
Το ποσό του αμμωνιακού αζώτου από κάθε υλικό υπολογίστηκε από τη διαφορά της αρχικής συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου στο διάλυμα και της συγκέντρωσης αυτού στην κατάσταση ισορροπίας.

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

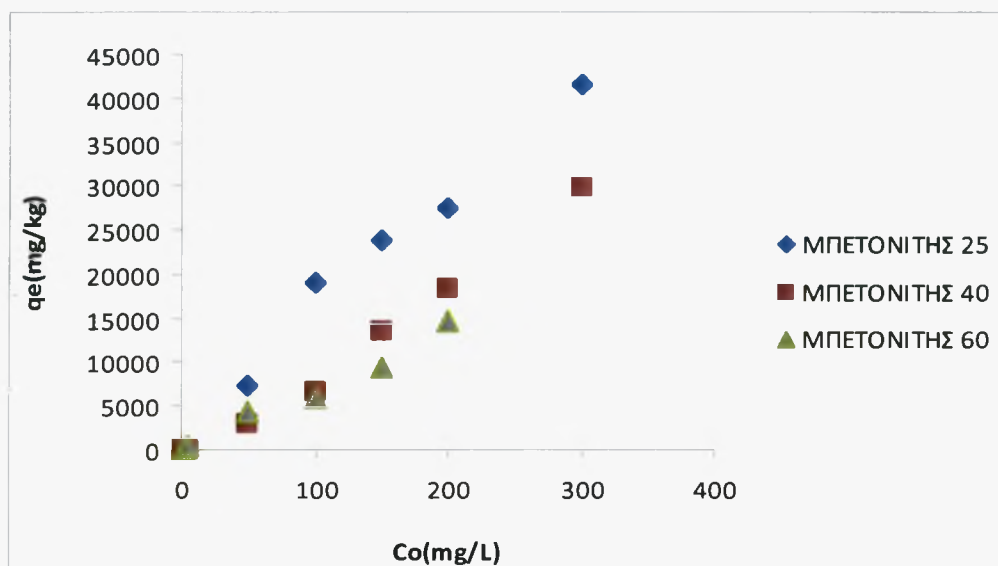
#### 3.1 Αποτελέσματα προσρόφησης αμμωνιακών ιόντων



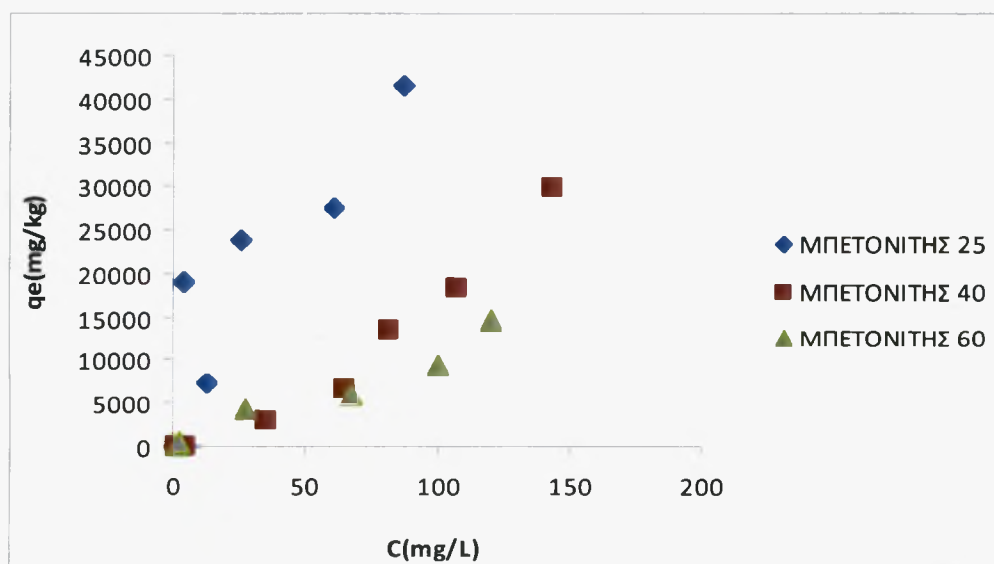
Διάγραμμα 1. Η προσρόφηση των αμμωνιακών (mg/kg) από τον ζεόλιθο σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των αμμωνιακών (mg/l) στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60°C.



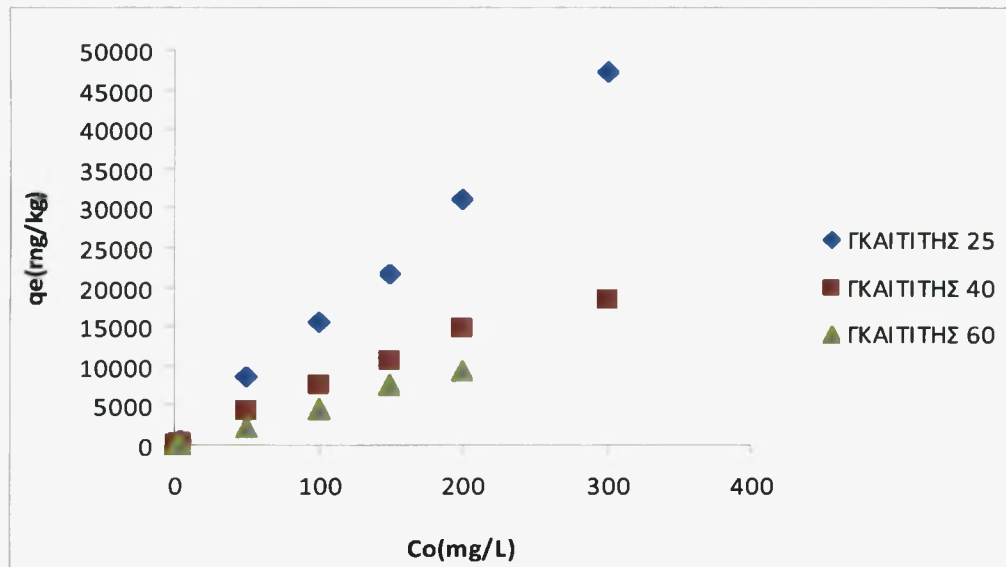
Διάγραμμα 2. Η προσρόφηση των αμμωνιακών (mg/kg) από τον ζεόλιθο σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των αμμωνιακών (mg/l) στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60°C.



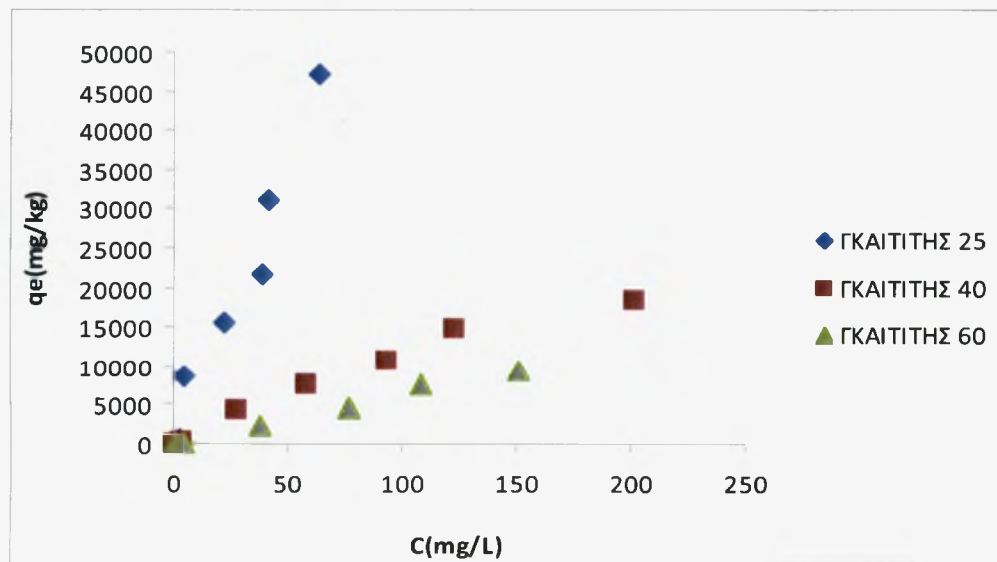
Διάγραμμα 3. Η προσρόφηση των αμμωνιακών (mg/kg) από τον μπετονίτη σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των αμμωνιακών (mg/l) στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60°C.



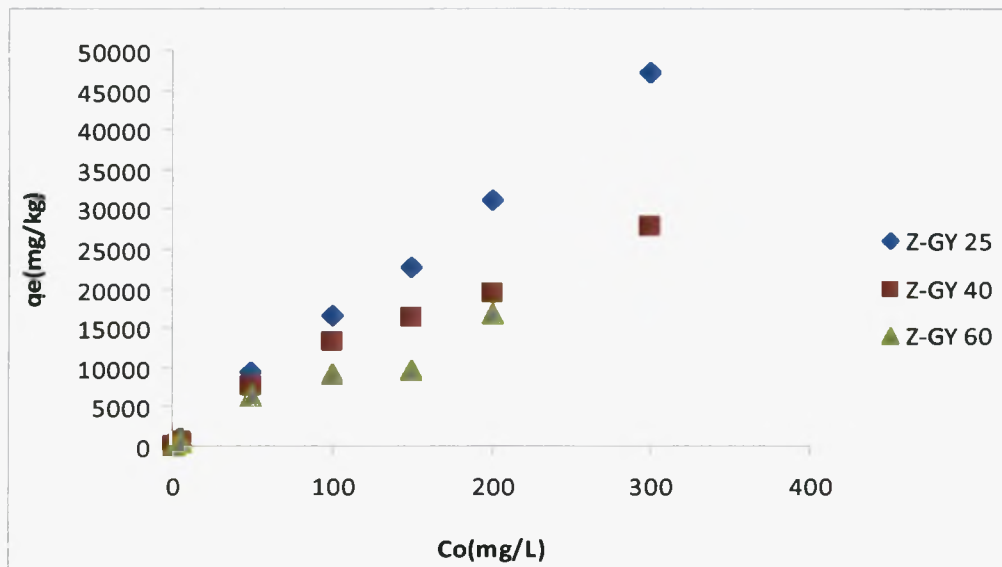
Διάγραμμα 4. Η προσρόφηση των αμμωνιακών (mg/kg) από τον μπετονίτη σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των αμμωνιακών (mg/l) στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60°C.



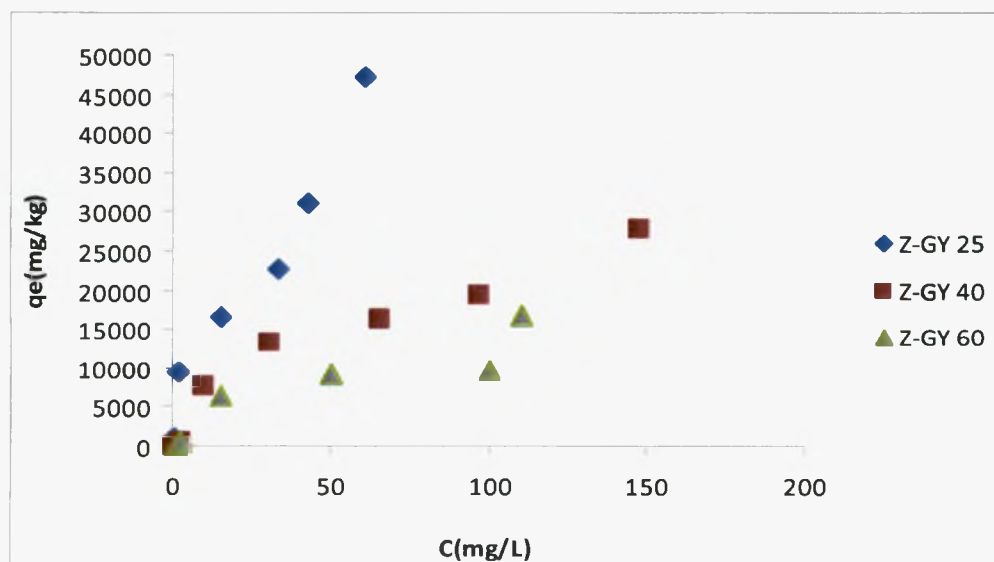
Διάγραμμα 5. Η προσρόφηση των αμμωνιακών (mg/kg) από τον γκαϊτίτη σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των αμμωνιακών (mg/l) στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60°C.



Διάγραμμα 6. Η προσρόφηση των αμμωνιακών (mg/kg) από τον γκαϊτίτη σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των αμμωνιακών (mg/l) στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60°C.

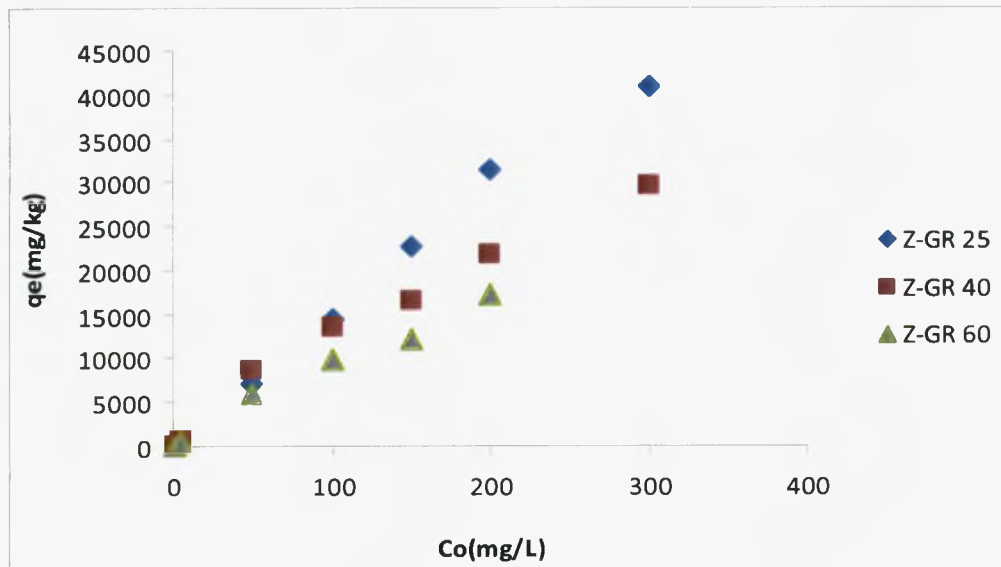


Διάγραμμα 7. Η προσρόφηση των αμμωνιακών (mg/kg) από το σύστημα Z-GY σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των αμμωνιακών (mg/l) στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60°C.

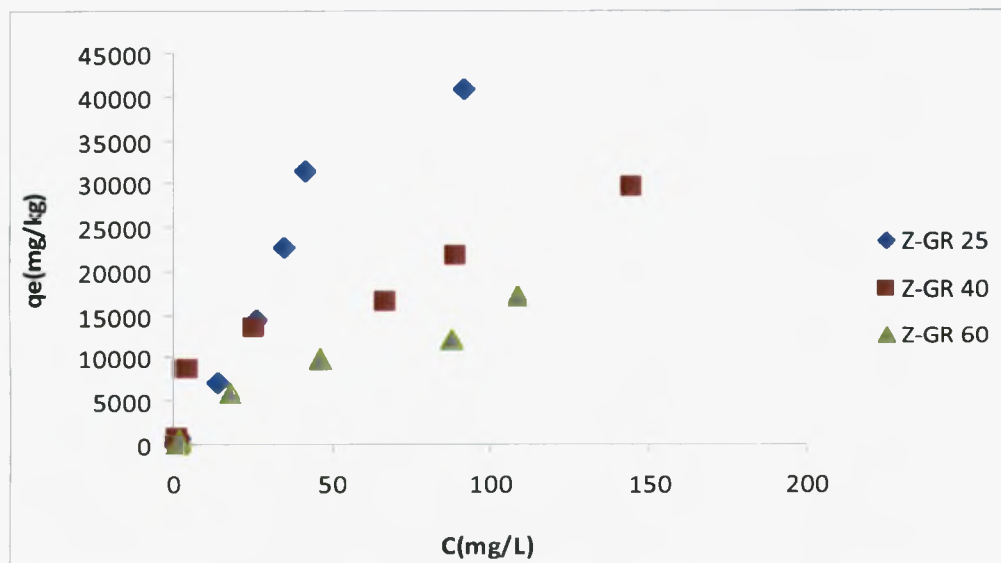


Διάγραμμα 8. Η προσρόφηση των αμμωνιακών (mg/kg) από το σύστημα Z-GY σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των αμμωνιακών (mg/l) στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60°C.





Διάγραμμα 9. Η προσρόφηση των αμμωνιακών (mg/kg) από το σύστημα Z-GR σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των αμμωνιακών (mg/l) στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60°C.



Διάγραμμα 10. Η προσρόφηση των αμμωνιακών (mg/kg) από το σύστημα Z-GR σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των αμμωνιακών (mg/l) στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60°C.

Από τα διαγράμματα 1,3,5,7,και 9 παρατηρούμε ότι ο ζεόλιθος, μπετονίτης, γκαιτίτης και συστήματα Z-GY,Z-GR, παρουσιάζουν την καλύτερη προσρόφηση (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των αμμωνιακών (mg/l) στην θερμοκρασία των 25°C, στην συνέχεια ακολουθεί η θερμοκρασία των 40°C και τέλος την μικρότερη προσρόφηση στην θερμοκρασία των 60°C.

Από τα διαγράμματα 2,4,6,8,και 10 παρατηρούμε ότι ο ζεόλιθος, μπετονίτης, γκαιτίτης και συστήματα Z-GY,Z-GR, παρουσιάζουν την καλύτερη προσρόφηση (σε mg/kg) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των αμμωνιακών (mg/l) στην ισορροπία στην θερμοκρασία των 25°C, στην συνέχεια ακολουθεί η θερμοκρασία των 40°C και τέλος την μικρότερη προσρόφηση στην θερμοκρασία των 60°C.

**Πίνακας 1. Υλικά προσρόφησης, εξίσωση προσρόφησης των αμμωνιακών (qe mg/kg) από το υλικά προσρόφησης σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των αμμωνιακών (Co mg/l) στις θερμοκρασίες 25°C,40°C και 60°C και συντελεστής γραμμικής συσχέτισης (R<sup>2</sup>)**

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 25 °C		
ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ $q_e = a + bC_o$	R <sup>2</sup>
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$q_e = 154,3C_o + 884,8$	0,995
ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ	$q_e = 139,6C_o + 999,9$	0,979
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$q_e = 155,3C_o - 82,99$	0,997
Z-GY	$q_e = 154,7C_o + 451,1$	0,997
Z-GR	$q_e = 142,2C_o + 380,4$	0,991

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 40 °C		
ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ $q_e = a + bC_o$	R <sup>2</sup>
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$q_e = 103,4C_o - 919,1$	0,963
ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ	$q_e = 100,6C_o - 1369$	0,988
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$q_e = 63,62C_o + 659,4$	0,98
Z-GY	$q_e = 91,38C_o + 1590$	0,972
Z-GR	$q_e = 97,82C_o + 1757$	0,976

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 60 °C		
ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ $q_e = a + bC_o$	R <sup>2</sup>
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$q_e = 98,90C_o - 356,3$	0,987
ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ	$q_e = 68,95C_o + 27,59$	0,978
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$q_e = 48,92C_o - 130,2$	0,994
Z-GY	$q_e = 76,32C_o + 626,6$	0,937
Z-GR	$q_e = 83,69C_o + 580,4$	0,984

**Πίνακας 2.** Υλικά προσρόφησης, εξίσωση προσρόφησης των αμμωνιακών ( $q_e$  mg/kg) από το υλικά προσρόφησης σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισορροπία ( $C_e$  mg/l) στις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60°C και συντελεστής γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ )

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 25 °C		
ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ $q_e = a + bC_e$	$R^2$
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$q_e = 722,2C_e + 4778$	0,915
ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ	$q_e = 408,7C_e + 5624$	0,778
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$q_e = C_e 690,3 + 609,6$	0,96
Z-GY	$q_e = 698,6C_e + 2676$	0,959
Z-GR	$q_e = 473,5C_e + 2463$	0,902

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 40 °C		
ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ $q_e = a + bC_e$	$R^2$
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$q_e = 204,4C_e - 791,1$	0,844
ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ	$q_e = 204C_e - 2589$	0,946
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$q_e = 94,90C_e + 1069$	0,958
Z-GY	$q_e = 174,2C_e + 3282$	0,91
Z-GR	$q_e = 186,8C_e + 4074$	0,896

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 60 °C		
ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ $q_e = a + bC_e$	$R^2$
ΖΕΟΛΙΘΟΣ	$q_e = 195,3C_e - 480,7$	0,945
ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ	$q_e = 107,3C_e + 127,7$	0,943
ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	$q_e = 65,85C_e - 173,3$	0,989
Z-GY	$q_e = 117,4C_e + 1583$	0,816
Z-GR	$q_e = 144,3C_e + 1283$	0,94

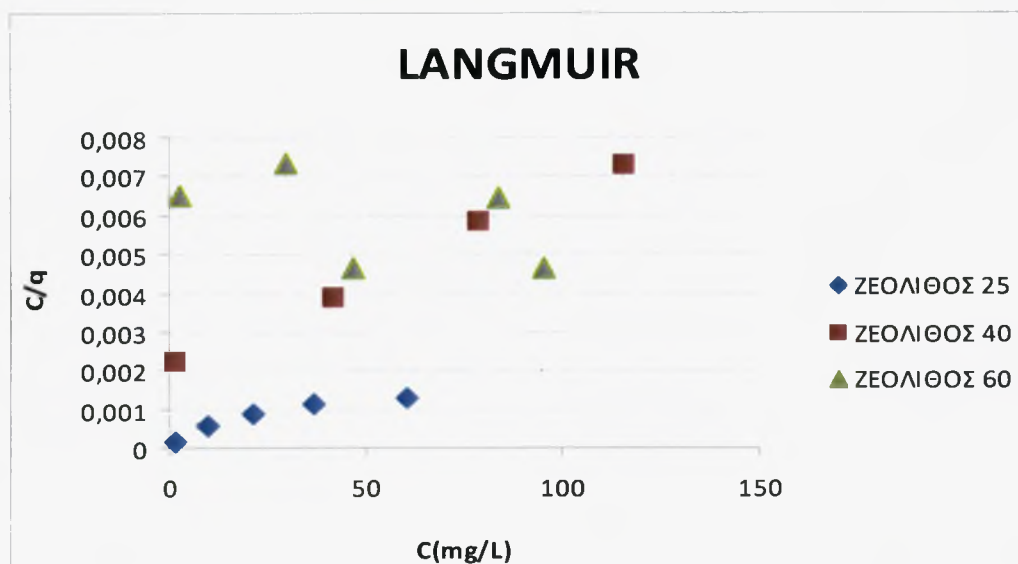
Από τις τιμές του  $R^2$  του πίνακα 1 προκύπτει ότι η προσρόφησης των αμμωνιακών (mg/kg) από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν και σε όλες τις θερμοκρασίες αυξάνεται γραμμικά καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση των αμμωνιακών στο διάλυμα. Οι εξισώσεις που περιγράφουν την προσρόφηση σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση δίδονται στον ίδιο πίνακα. Όπου:  $q_e$ , το ποσό των αμμωνιακών που προσροφάτε σε mg/kg υλικού  $C_0$ , η αρχική συγκέντρωση των αμμωνιακών στο διάλυμα σε mg/l.

Από τις τιμές του  $R^2$  του πίνακα 2 προκύπτει ότι η προσρόφησης των αμμωνιακών (mg/kg) από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν και σε όλες τις θερμοκρασίες αυξάνεται γραμμικά καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισορροπία. Οι εξισώσεις που περιγράφουν την προσρόφηση σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση δίδονται στον ίδιο πίνακα. Όπου:  $q_e$ , το ποσό των

αμμωνιακών που προσροφάτε σε mg/kg υλικού και C, η συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισορροπία σε mg/l.

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

#### 3.2.1 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης αμμωνιακών από τον ζεόλιθο στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.



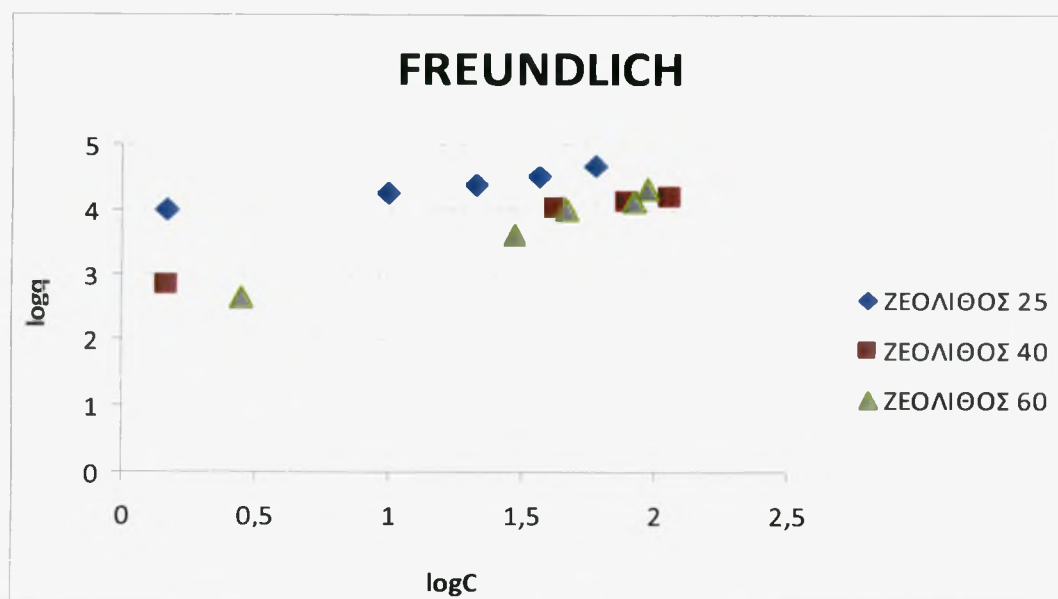
Διάγραμμα 11. Η συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισοροπία C (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των αμμωνιακών στην ισορροπία C(mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων αμμωνιακών qe(mg/kg) από τον ζεόλιθο στις θερμοκρασίες 25°C, 40 °C, και 60 °C

Το διάγραμμα 11 παριστάνει την συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισοροπία C (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των αμμωνιακών στην ισοροπία C (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων αμμωνιακών qe ( mg/kg) από το ζεόλιθο (Z) στις θερμοκρασία των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a, από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b ,ενώ η τιμή του R<sup>2</sup> εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Langmuir.

**Πίνακας 3. Οι συντελεστές γραμμικότητας της συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφησης των αμμωνιακών όπως προσδιορίστηκαν με την ισόθερμη του Langmuir για το Ζεόλιθο, Μπετονίτη, Γκαιτίτη και τα συστήματα Z-GY, Z-GR στις τρεις θερμοκρασίες.**

LANGMUIR									
ΥΛΙΚΑ	$q_{max}$			$K_L$			$R^2_L$		
	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C
Zeolite	50000	20000	50000	0,0066	0,025	0,0033	0,879	0,997	0,246
Bentonite	0	14285,7	33333,3	0	0,0053	0,005	0,133	0,83	0,384
Geothite	100000	50000	100000	0	0,0033	0,0058	0,378	0,931	0,179
Z-GR	20000	33333,3	25000	0,05	0,03	0,013	0,169	0,869	0,836
Z-GY	50000	33333,3	33333,3	0	0,03	0,0075	0,713	0,895	0,283

Ο πίνακας 3. παριστάνει τις τιμές της μέγιστης προσρόφησης  $q_{max}$  των αμμωνιακών από το Ζεόλιθο στις θερμοκρασίες των 25°C, 40 °C, και 60 °C οι οποίες υπολογίστηκαν από την εξίσωση της ισόθερμης Langmuir ( $b=1/q_{max}$ ), τις τιμές της σταθεράς  $K_L$  ( $\alpha=1/K * q_{max}$ ) και  $R^2$ . Από τον πίνακα προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση των αμμωνιακών παρατηρείται στην θερμοκρασία των 25 και 60 °C και είναι 50000 mg/kg και η μικρότερη στους 40 °C και είναι 20000 mg/kg. Η τιμή της  $K_L$  αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 25°C στους 40°C και στην συνέχεια μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 40°C στους 60°C. Η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Langmuir στους 40 °C από ότι στους 25 °C. Οι τιμές του  $R^2$  για την θερμοκρασία των 60°C αποδεικνύει ότι στους 60°C τα πειραματικά δεδομένα δεν μπορούν να προσαρμοστούν στην ισόθερμη Langmuir επομένως τόσο η τιμή της  $q_{max}$  όσο και της  $K_L$  δεν είναι αξιόπιστες στην θερμοκρασία των 60°C.



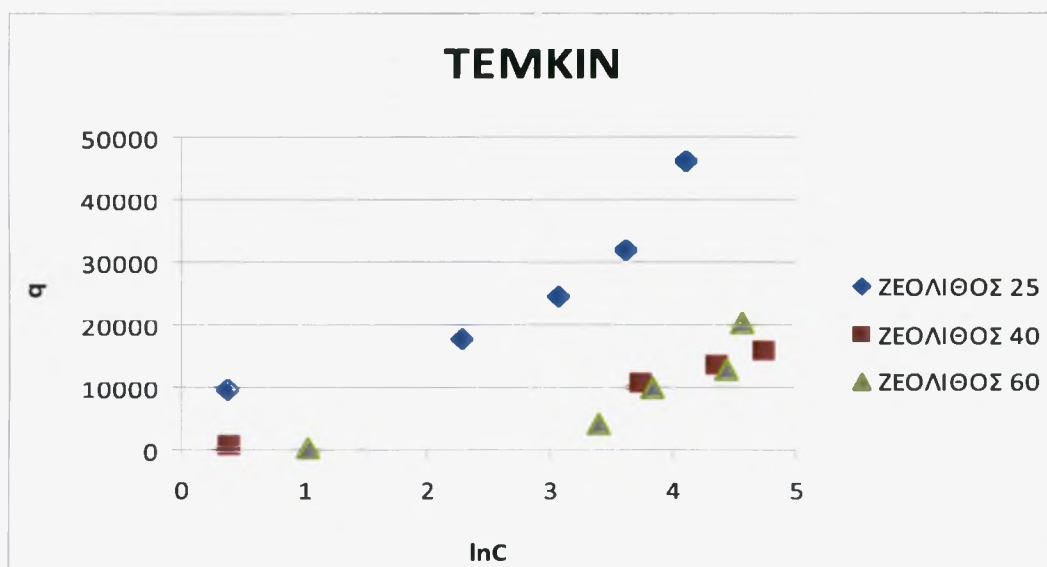
**Διάγραμμα 12. Ο log της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας των αμμωνιακών από τον ζεόλιθο .**

Το διάγραμμα 12 παριστάνει τον log της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) σε συναρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας των αμμωνιακών (q) από τον ζεόλιθο στις θερμοκρασίες των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a, από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b, ενώ η τιμή του  $R_f^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Freundlich.

**Πίνακας 4. Οι συντελεστές γραμμικότητας της συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφησης των αμμωνιακών όπως προσδιορίστηκαν με την ισόθερμη Freundlich για το Ζεόλιθο, Μπετονίτη, Γκαιτίτη και τα συστήματα Z-GY, Z-GR στις τρεις θερμοκρασίες.**

FREUNDLICH									
ΥΛΙΚΑ	a			b			$R_f^2$		
	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C
Zeolite	3,887	2,721	2,139	0,403	0,749	1,063	0,973	0,989	0,984
Bentonite	0,263	0,813	2,271	2,519	1,7	0,879	0,909	0,982	0,977
Geothite	3,466	2,541	1,67	0,61	0,758	1,066	0,89	0,989	0,985
Z-GR	2,8	3,109	2,579	0,97	0,656	0,825	0,908	0,851	0,97
Z-GY	3,399	3,419	2,377	0,696	0,454	0,905	0,904	0,975	0,868

Ο πίνακας 4. παριστάνει τις τιμές του a, b, και  $R^2$  της προσρόφησης  $q_{max}$  των αμμωνιακών από το Ζεόλιθο στις θερμοκρασίες των 25°C, 40 °C, και 60 °C οι οποίες υπολογίστηκαν από την εξίσωση της ισόθερμης Freundlich . Η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundlich και στις τρεις θερμοκρασίες .Η τιμή των a και b αυξάνετε καθώς αυξάνετε η θερμοκρασία από τους 25°C στους 60°C .



Διάγραμμα 13. Ο  $\ln$  της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των αμμωνιακών από τον ζεόλιθο.

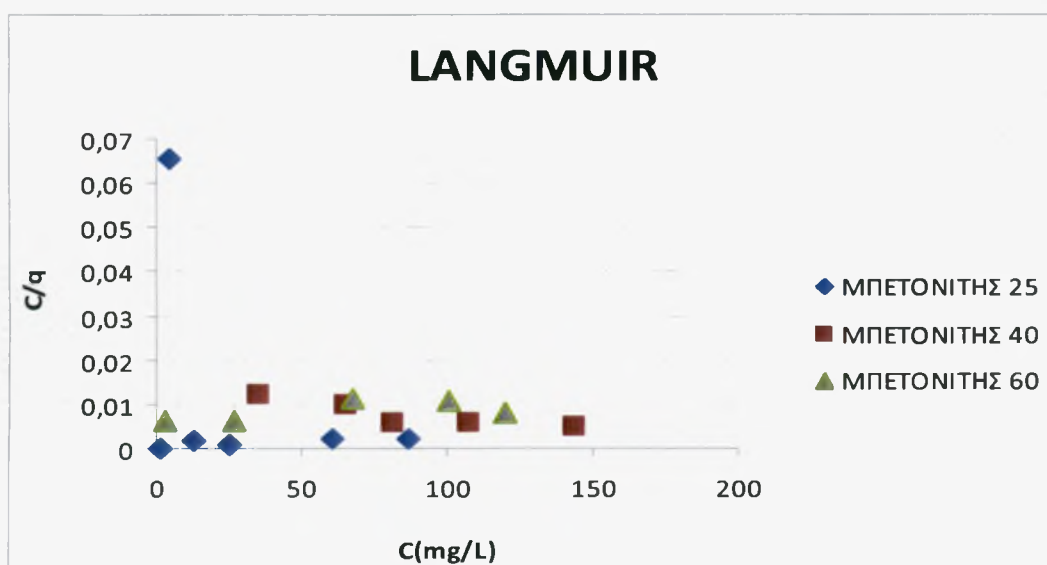
Το διάγραμμα 13 παριστάνει τον  $\ln$  της συγκέντρωσης ισορροπίας ( $C$ ) σε συναρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των αμμωνιακών από τον ζεόλιθο στις θερμοκρασία των  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  και  $60^{\circ}\text{C}$ . Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα  $y$  προκύπτει η τιμή του  $a$ , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του  $b$ , ενώ η τιμή του  $R_T^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Temkin.

Πίνακας 5. Οι συντελεστές γραμμικότητας της συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφησης των αμμωνιακών όπως προσδιορίστηκαν με την ισόθερμη Temkin για το Ζεόλιθο, Μπετονίτη, Γκαιτίτη και συστήματα τα Z-GY, Z-GR στις τρεις θερμοκρασίες.

TEMKIN									
ΥΛΙΚΑ	a			b			$R_T^2$		
	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C
Zeolite	2373	862,3	6407	8781	3352	4633	0,84	0,988	0,721
Bentonite	8815	67029	3802	9546	18658	3014	0,843	0,88	0,745
Geothite	15998	20941	17327	12566	7269	5273	0,705	0,961	0,951
Z-GR	44636	674,9	3059	19176	5101	3685	0,951	0,9	0,895
Z-GY	3509	9495	3486	7557	6753	3518	0,791	0,893	0,82

Ο πίνακας 5. παριστάνει τις τιμές του  $a$ ,  $b$ , και  $R^2$  της προσρόφησης  $q_{max}$  των αμμωνιακών από το Ζεόλιθο στις θερμοκρασίες των  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ , και  $60^{\circ}\text{C}$  οι οποίες υπολογίστηκαν από την εξίσωση της ισόθερμης Temkin, Η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες. Η τιμή των  $a$  και  $b$  μειώνεται καθώς αυξάνετε η θερμοκρασία από τους  $25^{\circ}\text{C}$  στους  $40^{\circ}\text{C}$  ενώ αυξάνετε καθώς αυξάνετε η θερμοκρασία από τους  $40^{\circ}\text{C}$  στους  $60^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.2 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης αμμωνιακών από τον μπετονίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin

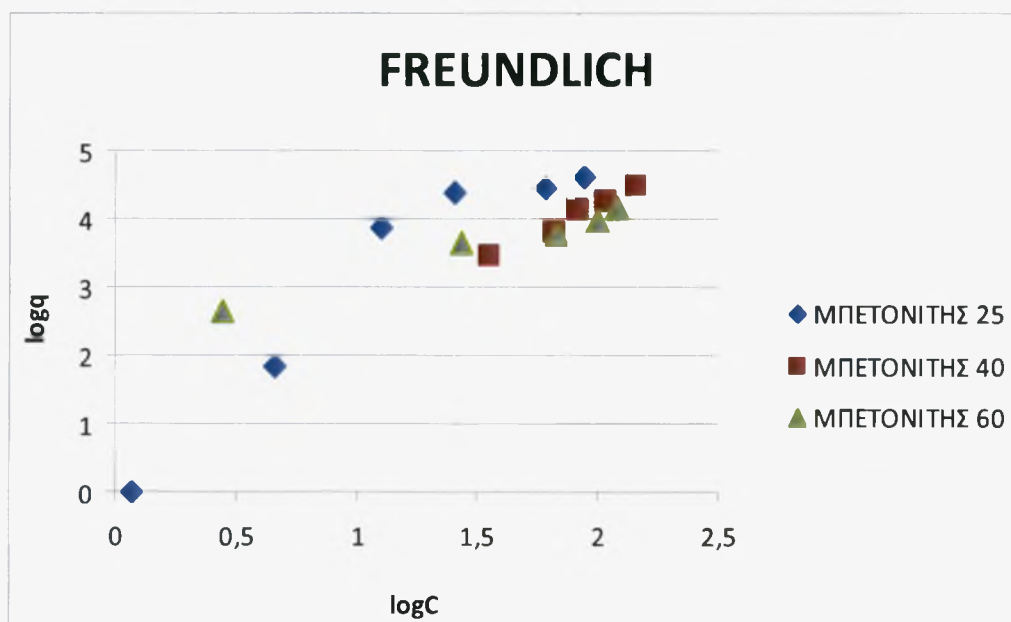


Διάγραμμα 14. Η συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$  (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$  (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων αμμωνιακών  $q_e$  (mg/kg) από τον μπετονίτη στις θερμοκρασίες  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ , και  $60^{\circ}\text{C}$ .

Το διάγραμμα 14 παριστάνει την συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$  (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$  (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων αμμωνιακών  $q_e$  (mg/kg) από τον μπετονίτη (B) στις θερμοκρασία των  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  και  $60^{\circ}\text{C}$ . Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα  $y$  προκύπτει η τιμή του  $a$ , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του  $b$ , ενώ η τιμή του  $R^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Langmuir.



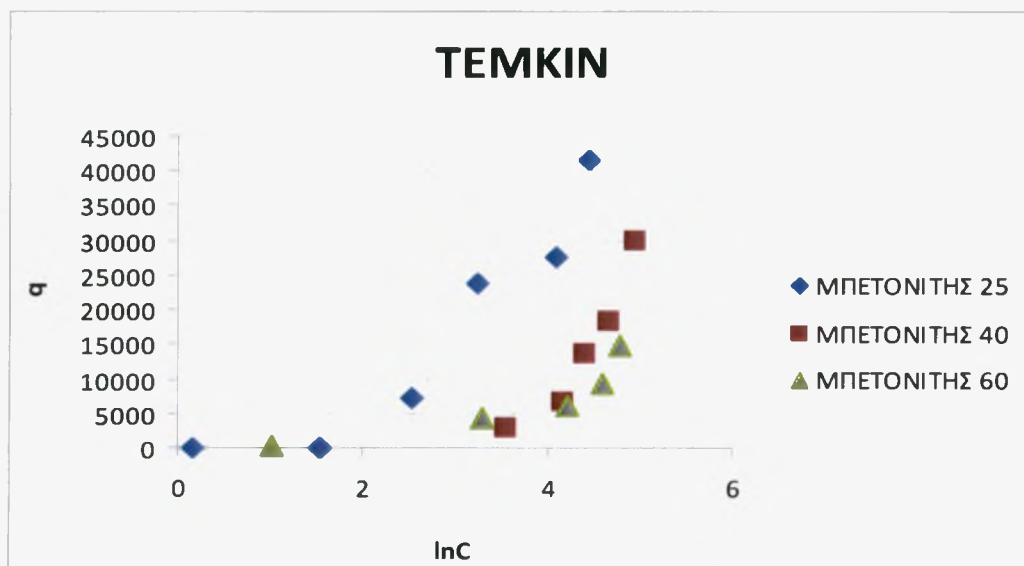
Από τον πίνακα 3 προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση των αμμωνιακών από τον μπετονίτη (B) στην θερμοκρασία των 40°C και είναι 14286 mg/kg. Η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Langmuir μόνο στους 40°C. Οι τιμές του  $R^2$  για τις θερμοκρασίες των 25°C και των 60°C αποδεικνύουν ότι στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες τα πειραματικά δεδομένα δεν μπορούν να προσαρμοστούν στην ισόθερμο Langmuir επομένως τόσο η τιμή της  $q_{max}$  όσο και της  $K_L$  δεν είναι αξιόπιστες στις θερμοκρασίες των 25°C και 60°C.



**Διάγραμμα 15.** Ο log της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας των αμμωνιακών από τον μπετονίτη.

Το διάγραμμα 15 παριστάνει τον log της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας των αμμωνιακών (q) από τον μπετονίτη στις θερμοκρασίες των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a, από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b, ενώ η τιμή του  $R_f^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Freundlich.

Από τον πίνακα 4 προκύπτει ότι η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Freundlich και στις τρεις θερμοκρασίες. Η τιμή του a αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 25°C στους 60°C, ενώ η τιμή του b μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 25°C στους 60°C.

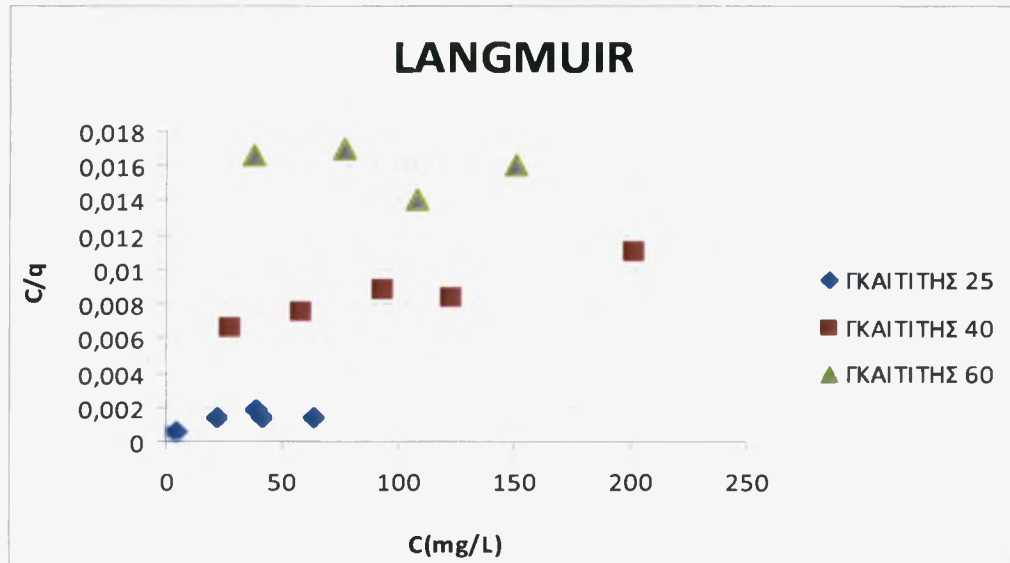


Διάγραμμα 16. Ο  $\ln$  της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των αμμωνιακών από τον μπετονίτη.

Το διάγραμμα 16 παριστάνει τον  $\ln$  της συγκέντρωσης ισορροπίας ( $C$ ) σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των αμμωνιακών από τον μπετονίτη στις θερμοκρασίες των  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  και  $60^{\circ}\text{C}$ . Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα  $y$  προκύπτει η τιμή του  $a$ , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του  $b$ , ενώ η τιμή του  $R_T^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Temkin.

Από τον πίνακα 5 προκύπτει ότι η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες. Η τιμή των  $a$  και  $b$  αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $25^{\circ}\text{C}$  στους  $40^{\circ}\text{C}$  ενώ μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $40^{\circ}\text{C}$  στους  $60^{\circ}\text{C}$ .

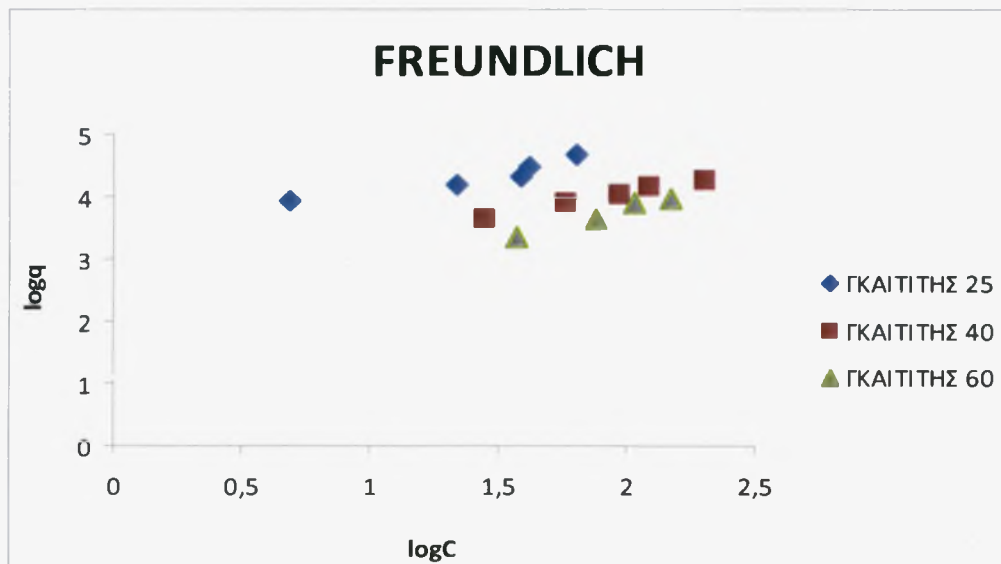
### 3.2.3 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης αμμωνιακών από τον γκαιτίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.



Διάγραμμα 17. Η συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$  (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$  (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων αμμωνιακών  $q_e$  (mg/kg) από τον γκαιτίτη στις θερμοκρασίες 25°C, 40°C, και 60°C.

Το διάγραμμα 17 παριστάνει την συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$  (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$  (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων αμμωνιακών  $q_e$  (mg/kg) από τον γκαιτίτη (G) στις θερμοκρασία των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα  $y$  προκύπτει η τιμή του  $a$ , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του  $b$ , ενώ η τιμή του  $R^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Langmuir.

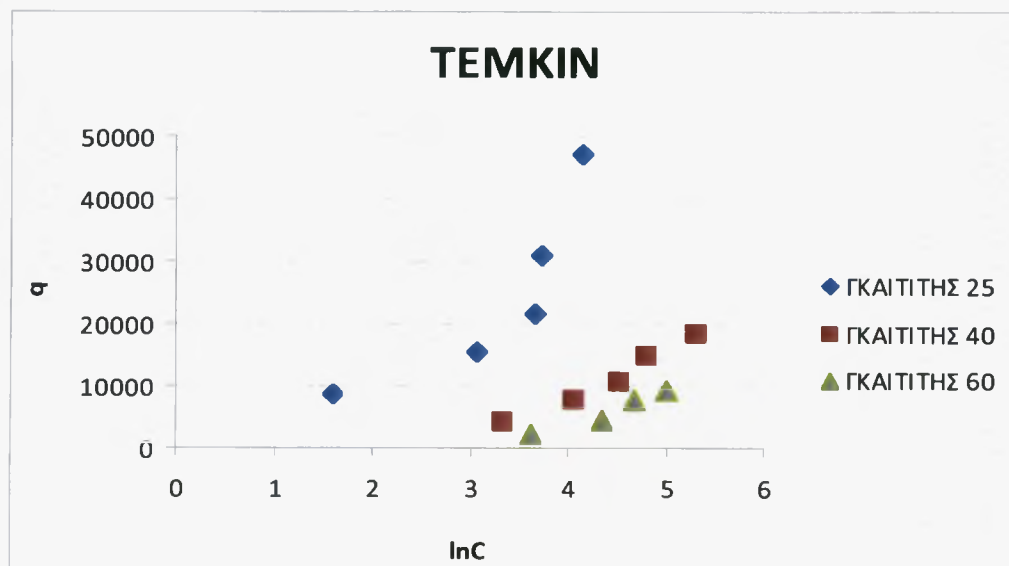
Από τον πίνακα 3 προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση των αμμωνιακών από τον γκαιτίτη (G) στους 40°C είναι 50000 mg/kg. Η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Langmuir στους 40°C. Οι τιμές του  $R^2$  για τις θερμοκρασίες των 25 και 60°C αποδεικνύουν ότι στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες τα πειραματικά δεδομένα δεν μπορούν να προσαρμοστούν στην ισόθερμο Langmuir επομένως τόσο η τιμή της  $q_{max}$  όσο και της  $K_L$  δεν είναι αξιόπιστες στις θερμοκρασίες των 25 και 60°C.



**Διάγραμμα 18.** Ο  $\log$  της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον  $\log$  της προσροφούμενης ποσότητας των αμμωνιακών από τον γκαιτίτη στις θερμοκρασίες 25°C, 40°C, και 60°C.

Το διάγραμμα 18 παριστάνει τον  $\log$  της συγκέντρωσης ισορροπίας ( $C$ ) σε συνάρτηση με τον  $\log$  της προσροφούμενης ποσότητας των αμμωνιακών ( $q$ ) από τον γκαιτίτη στις θερμοκρασίες των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα  $y$  προκύπτει η τιμή του  $a$ , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του  $b$ , ενώ η τιμή του  $R_f^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Freundlich.

Από τον πίνακα 4 προκύπτει ότι η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundlich και στις τρεις θερμοκρασίες. Η τιμή του  $a$  μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 25°C στους 60°C, ενώ η τιμή του  $b$  αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 25°C στους 60°C.

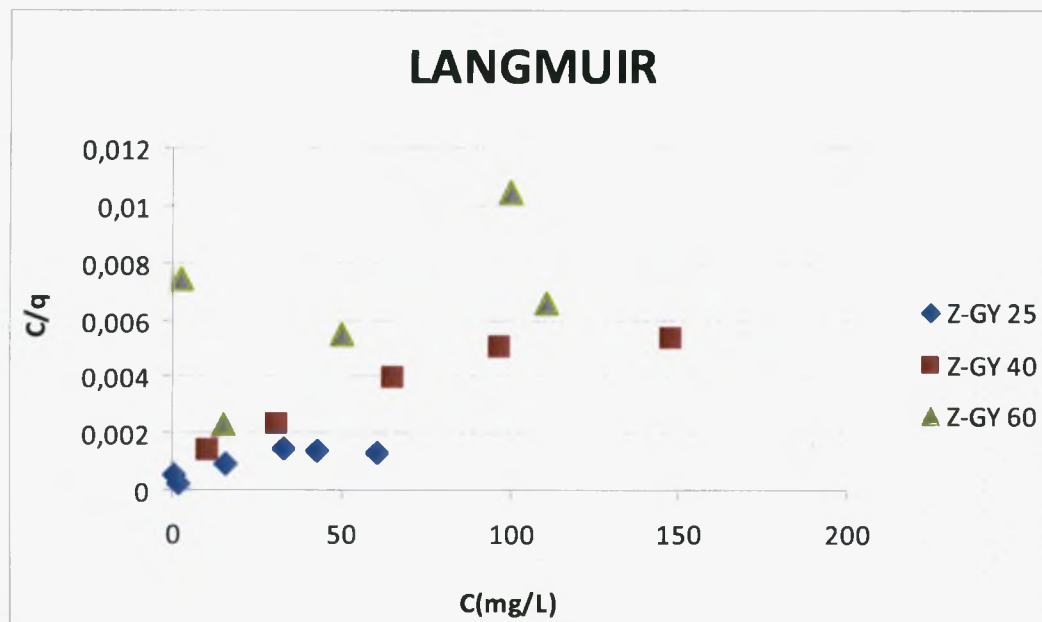


**Διάγραμμα 19.** Ο  $\ln$  της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των αμμωνιακών από τον γκαϊτίτη.

Το διάγραμμα 19 παριστάνει τον  $\ln$  της συγκέντρωσης ισορροπίας ( $C$ ) σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των αμμωνιακών από τον γκαϊτίτη στις θερμοκρασίες των  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  και  $60^{\circ}\text{C}$ . Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα  $y$  προκύπτει η τιμή του  $a$ , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του  $b$ , ενώ η τιμή του  $R_T^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Temkin.

Από τον πίνακα 5 προκύπτει ότι η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες. Η τιμή του  $a$  αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $25^{\circ}\text{C}$  στους  $40^{\circ}\text{C}$  ενώ μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $40^{\circ}\text{C}$  στους  $60^{\circ}\text{C}$ . Η τιμή του  $b$  μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $25^{\circ}\text{C}$  στους  $60^{\circ}\text{C}$ .

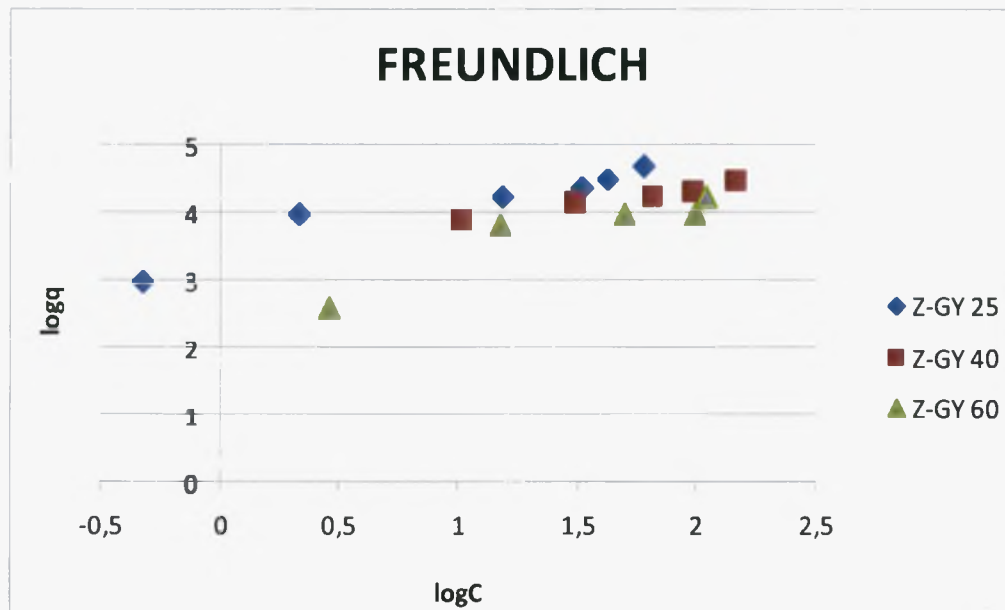
### 3.2.4 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης αμμωνιακών από το σύστημα Z-GY στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.



Διάγραμμα 20. Η συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$  (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$ (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων αμμωνιακών  $q_e$  ( mg/kg) από το Σύστημα Z-GY στις θερμοκρασίες 25°C, 40 °C, και 60 °C.

Το διάγραμμα 20 παριστάνει την συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$  (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$  (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων αμμωνιακών  $q_e$  ( mg/kg) από το Σύστημα Z-GY στις θερμοκρασία των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα  $y$  προκύπτει η τιμή του  $a$ , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του  $b$ , ενώ η τιμή του  $R^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Langmuir.

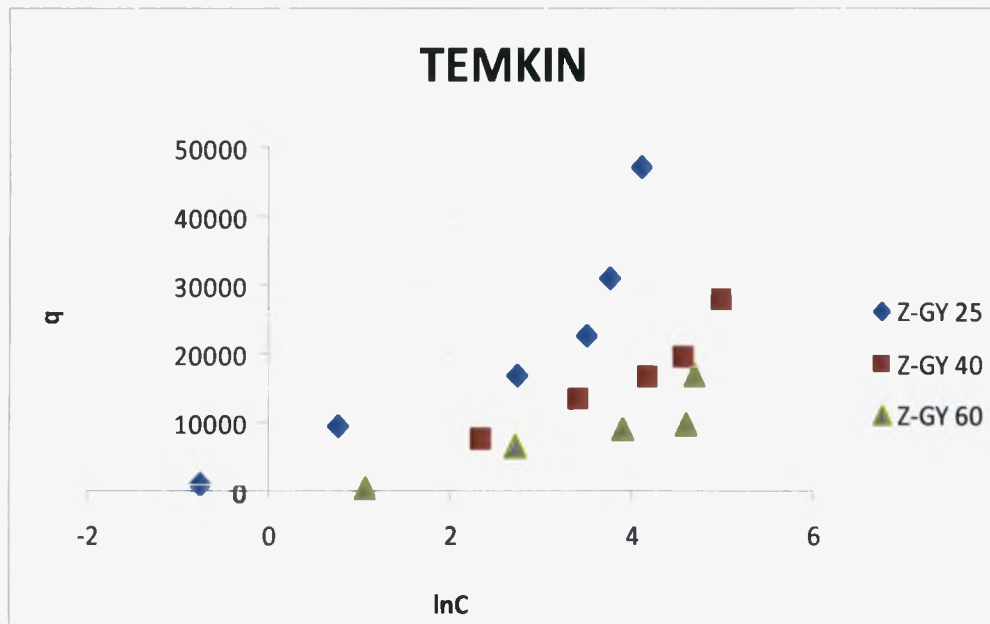
Από τον πίνακα 3 προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση των αμμωνιακών από το σύστημα Z-GY στην θερμοκρασία των 25°C είναι 50000 mg/kg και στους 40 °C και 33333,3 mg/kg. Η τιμή της  $K_L$  αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 25°C στους 40°C. Η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Langmuir στους 40°C από ότι στους 25°C. Η τιμή του  $R^2$  για την θερμοκρασία των 60°C αποδεικνύει ότι στους 60°C τα πειραματικά δεδομένα δεν μπορούν να προσαρμοστούν στην ισόθερμο Langmuir επομένως τόσο η τιμή της  $q_{max}$  όσο και της  $K_L$  δεν είναι αξιόπιστες στην θερμοκρασία των 60°C.



**Διάγραμμα 21.** Ο log της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας των αμμωνιακών από το Σύστημα Z-GY.

Το διάγραμμα 21 παριστάνει τον log της συγκέντρωσης ισορροπίας ( $C$ ) σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας των αμμωνιακών ( $q$ ) από το Σύστημα Z-GY στις θερμοκρασίες των  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  και  $60^{\circ}\text{C}$ . Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του  $a$ , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του  $b$ , ενώ η τιμή του  $R_f^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Freundlich.

Από τον πίνακα 4 προκύπτει ότι η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundlich και στις τρεις θερμοκρασίες. Η τιμή του  $a$  αυξάνεται ελάχιστα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $25^{\circ}\text{C}$  στους  $40^{\circ}\text{C}$  και στη συνέχεια μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $40^{\circ}\text{C}$  στους  $60^{\circ}\text{C}$ . Η τιμή του  $b$  μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $25^{\circ}\text{C}$  στους  $40^{\circ}\text{C}$  και στη συνέχεια αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $40^{\circ}\text{C}$  στους  $60^{\circ}\text{C}$ .



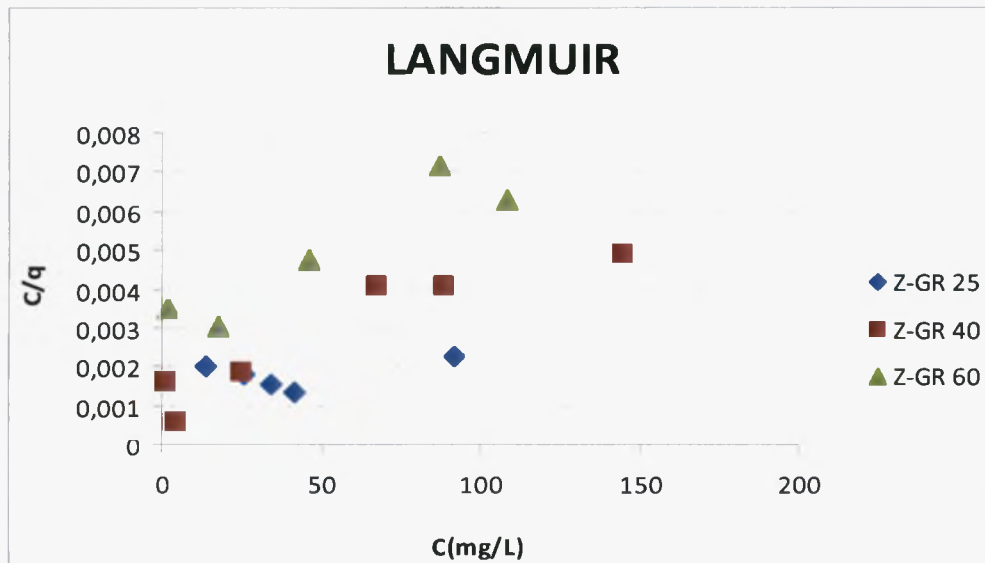
**Διάγραμμα 22.** Ο  $\ln$  της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφόμενη ποσότητα των αμμωνιακών από το σύστημα Z-GY .

Το διάγραμμα 22 παριστάνει τον  $\ln$  της συγκέντρωσης ισορροπίας ( $C$ ) σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των αμμωνιακών από το σύστημα Z-GY στις θερμοκρασίες των  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  και  $60^{\circ}\text{C}$ . Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα  $y$  προκύπτει η τιμή του  $a$ , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του  $b$ , ενώ η τιμή του  $R_1^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Temkin.

Από τον πίνακα 5 προκύπτει ότι η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες. Η τιμή του  $a$  αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $25^{\circ}\text{C}$  στους  $40^{\circ}\text{C}$  και στη συνέχεια μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $40^{\circ}\text{C}$  στους  $60^{\circ}\text{C}$ . Η τιμή του  $b$  μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $25^{\circ}\text{C}$  στους  $60^{\circ}\text{C}$ .



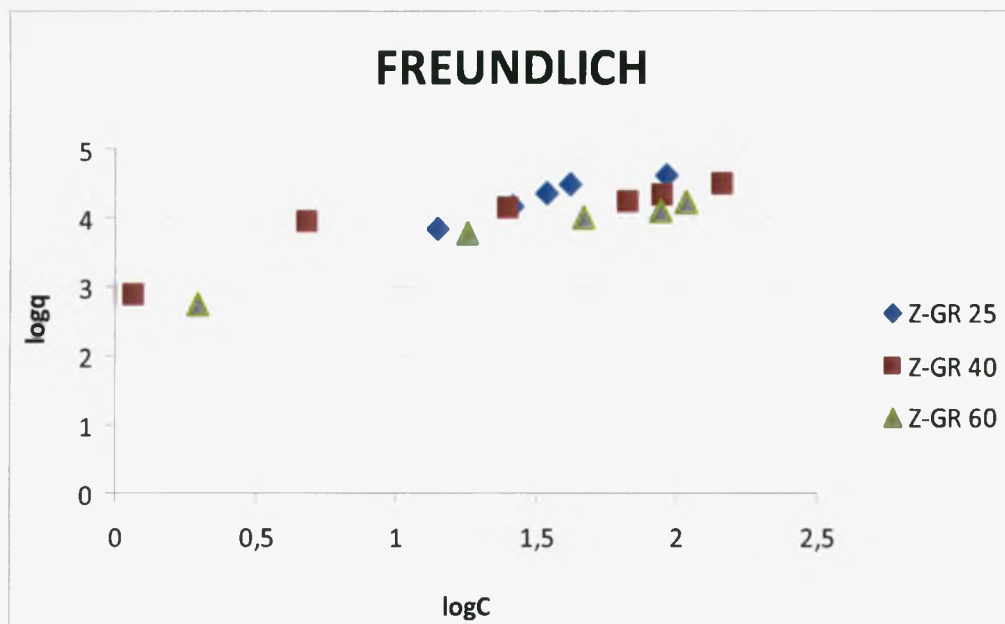
### 3.2.5 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης αμμωνιακών από το σύστημα Z-GR στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.



Διάγραμμα 23. Η συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$  (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$ (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων αμμωνιακών  $q_e$  (mg/kg) από το Σύστημα Z-GR στις θερμοκρασίες 25°C, 40°C, και 60°C.

Το διάγραμμα 23 παριστάνει την συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$ (mg/l) σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης των αμμωνιακών στην ισορροπία  $C$  (mg/l) προς το ποσό των προσροφούμενων αμμωνιακών  $q_e$  (mg/kg) από το Σύστημα Z-GR στις θερμοκρασία των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα  $y$  προκύπτει η τιμή του  $a$ , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του  $b$ , ενώ η τιμή του  $R^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Langmuir.

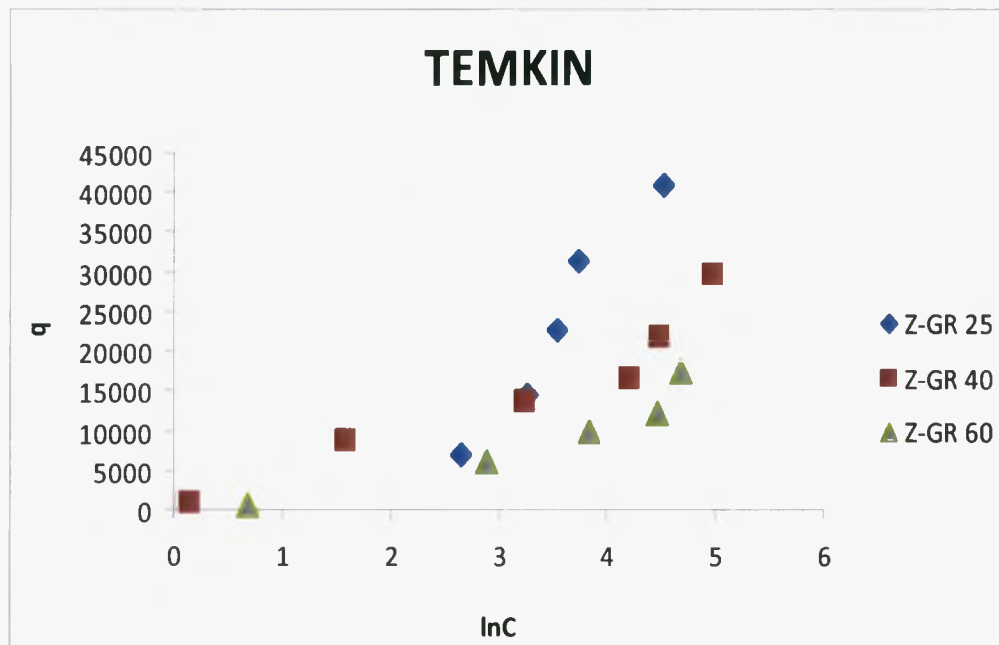
Από τον πίνακα 3 προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση των αμμωνιακών από το σύστημα Z-GR στην θερμοκρασία των 40°C είναι 33333,3 mg/kg και στους 60°C κ 25000 mg/kg. Η τιμή της  $K_L$  μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 40°C στους 60°C. Η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Langmuir στους 40°C και στους 60°C. Η τιμή του  $R^2$  για την θερμοκρασία των 25°C αποδεικνύει ότι στους 25°C τα πειραματικά δεδομένα δεν μπορούν να προσαρμοστούν στην ισόθερμο Langmuir επομένως τόσο η τιμή της  $q_{max}$  όσο και της  $K_L$  δεν είναι αξιόπιστες στην θερμοκρασία των 25°C.



**Διάγραμμα 24.** Ο log της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας των αμμωνιακών από το Σύστημα Z-GR.

Το διάγραμμα 24 παριστάνει τον log της συγκέντρωσης ισορροπίας (C) σε συνάρτηση με τον log της προσροφούμενης ποσότητας των αμμωνιακών (q) από το Σύστημα Z-GR στις θερμοκρασίες των 25°C, 40°C και 60°C. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y προκύπτει η τιμή του a, από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του b, ενώ η τιμή του  $R_f^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Freundlich.

Από τον πίνακα 4 προκύπτει ότι η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη Freundlich και στις τρεις θερμοκρασίες. Η τιμή του a αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 25°C στους 40°C και στη συνέχεια μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 40°C στους 60°C. Η τιμή του b μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 25°C στους 40°C και στη συνέχεια αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 40°C στους 60°C..



Διάγραμμα 25. Ο  $\ln$  της συγκέντρωσης ισορροπίας σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των αμμωνιακών από το Σύστημα Z-GR.

Το διάγραμμα 25 παριστάνει τον  $\ln$  της συγκέντρωσης ισορροπίας ( $C$ ) σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα των αμμωνιακών από το σύστημα Z-GYR στις θερμοκρασία των  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  και  $60^{\circ}\text{C}$ . Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα  $y$  προκύπτει η τιμή του  $a$ , από την κλίση της ευθείας προκύπτει η τιμή του  $b$ , ενώ η τιμή του  $R_T^2$  εκφράζει τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της ισόθερμης Temkin.

Από τον πίνακα 5 προκύπτει ότι η τιμή του  $R^2$  αποδεικνύει πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες. Η τιμή του  $a$  μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $25^{\circ}\text{C}$  στους  $40^{\circ}\text{C}$  και στη συνέχεια αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $40^{\circ}\text{C}$  στους  $60^{\circ}\text{C}$ . Η τιμή του  $b$  μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους  $25^{\circ}\text{C}$  στους  $60^{\circ}\text{C}$ .

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης, ο γκαιτίτης και τα συστήματα Z-GY και Z-GR, παρουσιάζουν την καλύτερη προσρόφηση των αμμωνιακών (σε mg/kg) στην θερμοκρασία των 25°C, και την μικρότερη προσρόφηση στην θερμοκρασία των 60°C.

Η προσρόφηση των αμμωνιακών (mg/kg) από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν (ζεόλιθος, μπετονίτης, γκαιτίτης και συστήματα Z-GY και Z-GR) και σε όλες τις θερμοκρασίες αυξάνεται γραμμικά καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση και η συγκέντρωση των αμμωνιακών στην ισορροπία.

Στους 40°C η μέγιστη προσρόφηση των αμμωνιακών από τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν η ακόλουθη, γκαιτίτης 50000 mg/kg, συστήματα Z-GR και Z-GY 33333,3 mg/kg, ζεόλιθος 20000 mg/kg και μπετονίτης 14285,7 mg/kg.

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

Προσδιορίστηκαν οι σταθερές a και b των ισοθέμων Freundlich και Temkin και στις τρεις θερμοκρασίες. Αυτό σημαίνει ότι γνωρίζοντας την συγκέντρωση ισορροπίας μπορούμε να προσδιορίσουμε την ποσότητα των αμμωνιακών που μπορεί να προσροφηθεί από κάθε υλικό.

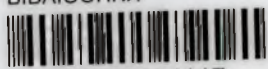
## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ✓ Αναλογίδης, Δ. 2000. Έδαφος, θρεπτικά στοιχεία και φυτική παραγωγή. Εκδόσεις Αγρότοπος Α.Ε. Αθήνα
- ✓ Bockman, O.C. 1994. Best Agricultural Practice for the Protection of Air. Proceedings No 360. The Fertilizer Society, Peterborough, U.K.
- ✓ California Earth Minerals Corp., 2003. California Earth Minerals, [www.calearthminerals.com](http://www.calearthminerals.com), 4p.
- ✓ Christidis, G. Physical and chemical properties of some bentonite deposits of Kimolos island, Greece. 1997
- ✓ Das, S., Hendry, M. Changes of crystal morphology of aged goethite over a range of pH (2-13) at 100°C. 2010
- ✓ Dutta, P., Bronic, J. Mechanism of zeolite formation. 1994
- ✓ Dyer, A. 1984. Uses of natural zeolites. Chemistry and Industry, 7: 241- 245p
- ✓ Gottardi, G. 1985. Natural zeolites. Minerals and Rocks, 18.
- ✓ Herries - Rees K., 1992. Minerals in detergents. Forever blowing bubbles. Ind. Miner, 11, 37-49.
- ✓ <http://www.aquahobby.gr>
- ✓ <http://www.cen-online.org>
- ✓ <http://el.wikipedia.org/wiki/N>
- ✓ <http://www.isocon.gr/showprod.php?id=45>
- ✓ <http://www.mindaf.org>
- ✓ <http://sites.google.com/site/papertil/Home>
- ✓ <http://www.sme.gr>
- ✓ <http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>
- ✓ <http://www.uigi.com/index.html>
- ✓ Ιωάννου Α. 2001. Σημειώσεις χημικής τεχνολογίας. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας.
- ✓ Κοσιάρης Γ. 1991. Τα ορυκτά των φυσικών ζεόλιθων και προστασία του περιβάλλοντος. Ξάνθη Ι.Γ.Μ.Ε 5p

- ✓ Kuzvart, M. 1984. Industrial Minerals and Rocks. Developments in Economic Geology. Elsevier. Amsterdam 454p
- ✓ Mitchell, R. L., 1964. Trace Elements in Soils, in F.E. Bear (ed), *Chemistry of the Soils*. pp 320-368. Reinhold. New York. USA.
- ✓ Μήτσιος, Ι.Κ. 2004. Γονιμότητα Εδαφών. Θρεπτικά στοιχεία φυτών και βαρέα μέταλλα. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα
- ✓ Μήτσιος, Ι.Κ. 2001. Εδαφολογία. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα
- ✓ Prather, M., R. Derwent, D. Ehhalt, P. Fraser, E. Sanhueza, and X. Zhou, 1995. Other trace gases and atmospheric chemistry.
- ✓ Smith, K.A., I.P. McTaggar, and H. Tsuruta, 1997. Emissions of N<sub>2</sub>O and NO associated with nitrogen fertilization in intensive agriculture and the potential for mitigation. *Soil Use and Management*.
- ✓ Ulrik Palmqvist, Elisabet Ahlberg, Lars Lovgren, and Staffan Sjoberg, 1997. *In Situ Voltammetric Determinations of Metal Ions in Goethite Suspensions: Single Metal Ion Systems*
- ✓ Villar, V., Lloret, A. Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite. 2007.
- ✓ Willis M., 2002. From the horse's mouth. *Ind. Miner*, 11, 34-39.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000114117