



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«ΧΡΗΣΗ ΒΙΟ-ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ
(BIOCHAR) ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ
ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΑ ΕΔΑΦΩΝ»**

ΠΕΛΛΕΡΑ ΦΡΑΝΤΣΕΣΚΑ – ΜΑΡΙΑ

ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής (επιβλέπων)

Νικόλαος Καλογεράκης, Καθηγητής

Νικόλαος Παρανυχιανάκης, Λέκτορας

ΧΑΝΙΑ 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την στήριξή του, την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση του θέματος και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον αντικείμενο.

Επίσης, ευχαριστώ τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον κ. Νικόλαο Καλογεράκη και τον κ. Νικόλαο Παρανυχιανάκη, για τον χρόνο που διέθεσαν στην αξιολόγηση της διατριβής μου.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα την Λέκτορα Δρ. Δέσποινα Πεντάρη από το Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για τις πολύτιμες συμβουλές της και τον χρόνο που διέθεσε για την διεξαγωγή των αναλύσεων μετάλλων με χρήση ατομικής απορρόφησης. Ακόμα ευχαριστών τα μέλη όλων των υπολοίπων εργαστηρίων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, στα οποία πραγματοποιήθηκαν αρκετές από τις αναλύσεις δειγμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή έγινε αξιολόγηση βιο-εξανθρακώματος (biochar) παραγόμενου μέσω πυρόλυσης πυρηνόξυλου, ως προς την ικανότητά του να λειτουργεί ως εδαφοβελτιωτικό για την ακινητοποίηση/σταθεροποίηση εν δυνάμει τοξικών μετάλλων στο έδαφος. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη biochar παραγόμενα σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, υπό συνθήκες περιορισμένης περιεκτικότητας σε οξυγόνο, στους 400 (BC400) και 700 °C (BC700), αντίστοιχα. Τα υλικά αυτά στη συνέχεια, υπέστησαν διεργασία έκπλυσης με τρία διαφορετικά διαλύματα (HCl 1 M, HCl 0.1 M, απιονισμένο νερό) και τα υλικά που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν ως προς τις βασικές ιδιότητές τους. Τα έξι αυτά υλικά, μετέπειτα χρησιμοποιήθηκαν σε μια σειρά διερευνητικών πειραμάτων όπου προστέθηκαν στο έδαφος σε αναλογία 5% και αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να ροφούν μέταλλα. Δύο από αυτά τα υλικά, επιλέχθηκαν για χρήση στη συνέχεια. Μετά την προσθήκη αυτών των δύο υλικών στο έδαφος σε τέσσερις διαφορετικές αναλογίες (5, 10, 15, 20%), μελετήθηκε η επίδρασή τους στην κινητικότητα και διαθεσιμότητα δύο μετάλλων, του καδμίου (Cd) και του νικελίου (Ni), μέσω της διεξαγωγής πειραμάτων ρόφησης και εκρόφησης διαλείποντος έργου. Συγκεκριμένα, έλαβαν χώρα τρεις σειρές πειραμάτων: i) πειράματα με μεταβαλλόμενο χρόνο ανάδευσης (15 min – 24 h), ii) πειράματα με μεταβαλλόμενη αρχική συγκέντρωση μετάλλων (100 – 3000 μ M) και iii) πειράματα με μεταβαλλόμενο pH εκρόφησης (2 – 7). Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης biochar στην αναστρεψιμότητα της ρόφησης των δύο μετάλλων.

Μέσω των πειραμάτων διερεύνησης καλύτερα αποδείχθηκαν τα υλικά που είχαν υποστεί έκπλυση με απιονισμένο νερό, επομένως χρησιμοποιήθηκαν και στη συνέχεια. Τα αποτελέσματα των υπολοίπων πειραμάτων έδειξαν ότι η προσθήκη των δύο biochar (BC400 και BC700) στο έδαφος προκαλεί την αύξηση του pH του εδάφους, με αποτέλεσμα να επηρεάζει κάποιες βασικές διεργασίες που καθορίζουν την κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος. Συγκεκριμένα, η παρουσία biochar στο έδαφος σε αυξανόμενες ποσότητες προκαλεί την αύξηση της ρόφησης των δύο μετάλλων και ταυτόχρονα την μείωση της εκρόφησης τους. Αυτό αποδόθηκε κυρίως στο γεγονός ότι, η αύξηση του pH, προκαλούμενη από την παρουσία των biochar, ενισχύει την προσρόφηση μετάλλων σε επιφάνειες του εδάφους, όπως ορυκτά ή οξείδια, μέσω της αύξησης της κατιονεναλλακτικής ικανότητας (CEC) του εδάφους, καθώς και την κατακρήμνιση των μετάλλων, με το τελευταίο να ισχύει ιδιαίτερα στην περίπτωση του καδμίου. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη BC400 και BC700 στο έδαφος μειώνει την αναστρεψιμότητα της ρόφησης αμφοτέρων των μετάλλων. Συγκεκριμένα, για το κάδμιο η μείωση αυτή παρατηρείται σε όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις (100 – 3000 μ M), ενώ για το νικέλιο κυρίως σε εύρος 500 – 1500 μ M. Η παρουσία biochar έδειξε επίσης να μειώνει την εκρόφηση των μετάλλων σε σχέση με το έδαφος, ακόμα και σε χαμηλές τιμές pH. Σε γενικές γραμμές, η παρουσία αμφοτέρων των biochar βελτιώνει την ικανότητα του εδάφους να ακινητοποιεί τα δύο εξεταζόμενα μέταλλα. Επιπλέον, μεγαλύτερη περιεκτικότητα του εδάφους σε biochar συνεπάγεται συνήθως καλύτερα αποτελέσματα, ενώ στην πλειοψηφία των περιπτώσεων τα μίγματα του BC700 υπερσχύουν των μιγμάτων του BC400, αφού με χρήση τους η ρόφηση καθίσταται περισσότερο μη-αναστρέψιμη.

ABSTRACT

The main purpose of this dissertation was the evaluation of olive pomace derived biochar regarding its ability to function as an amendment for metal immobilization in soil. Two kinds of biochar were produced through pyrolysis under oxygen-limited conditions, at 400 (BC400) and 700 °C (BC700), respectively. These materials were then submitted to a washing procedure, in which three different washing solutions were used (HCl 1 M, HCl 0.1 M, deionized water) and finally were characterized regarding their main properties. These six biochars were subsequently used in a series of preliminary experiments, in which they were mixed with soil at a rate of 5% and were evaluated towards their metal sorption ability. Two out of the six materials were used in the main experiments, in which they were added to soil at four different rates (5, 10, 15, 20%). The effect of biochar addition to soil on the mobility and availability of two metals, specifically cadmium (Cd) and nickel (Ni), was studied through batch sorption/desorption experiments. Three series of experiments were conducted, which comprised: i) experiments with varying agitation time (15 min – 24 h), ii) experiments with varying initial metal concentration in the solution (100 – 3000 µM) and iii) experiments with varying desorption pH (2 – 7). In addition, the effect of biochar on the reversibility of metal sorption was determined.

The preliminary experiments showed that the materials that had been washed with deionized water had the most potential to be used for the purpose of this study, therefore were used in the main experiments. From the main experiments it was concluded that the addition of both biochars (BC400 and BC700) to soil can cause the soil pH to rise, affecting some basic processes responsible for determining metal mobility and availability in soil. Specifically the presence of biochar in increasing rates caused an increase in the sorption of both metals, as well as a decrease in their desorption. This was attributed mainly to the fact that, increased soil pH, as a result of biochar addition, may enhance not only metal adsorption on soil surfaces, such as minerals or oxides, through its effect on soil cation exchange capacity, but also metal precipitation, especially for cadmium. It was also concluded that the addition of BC400 and BC700 to soil reduced sorption reversibility for both metals. More specifically, for cadmium this reduction can be noticed for all tested concentrations (100 – 3000 µM), while for nickel it was noticed mainly for concentrations in the range from 500 to 1500 µM. Moreover, amending soil with biochar resulted in a decreased metal desorption even at low pH values. In general, it was possible to conclude that both biochars can enhance the ability of soil to immobilize both Cd and Ni. In addition higher biochar amendment rate implies better results, while in most cases BC700 was proved to be more beneficial in comparison to BC400.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	I
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	II
ABSTRACT.....	III
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	IV
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	v
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	vi
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	viii
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	3
2.1 Μέταλλα στο έδαφος.....	3
2.1.1 Προέλευση και τύχη μετάλλων στο έδαφος	3
2.1.2 Συμπεριφορά συγκεκριμένων μετάλλων	10
2.1.2.1 Κάδμιο	10
2.1.2.2 Νικέλιο	12
2.1.2.3 Μόλυβδος.....	13
2.1.3 Μέθοδοι αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένων με μέταλλα	14
2.2 Σταθεροποίηση/ακινητοποίηση μετάλλων με χρήση εδαφοβελτιωτικών	15
2.2.1 Κύρια στοιχεία της μεθόδου	15
2.2.2 Biochar	19
2.2.2.1 Προέλευση και ιδιότητες.....	19
2.2.2.2 Χρησιμότητα	22
2.2.3 Πυρηνόζυλο.....	28
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	30
3.1 Υλικά.....	30
3.1.1 Προέλευση και επεξεργασία.....	30
3.1.1.1 Δείγμα εδάφους.....	30
3.1.1.2 Πυρηνόζυλο	30
3.1.1.3 Biochar.....	30
3.1.2 Χαρακτηρισμός υλικών	32
3.1.2.1 Επιμέρους ιδιότητες	32
3.1.2.2 Περιγραφή Μεθόδων	32
3.2 Πειράματα ρόφησης και εκρόφησης διαλείποντος έργου (batch)	36
3.2.1 Σύντομη περιγραφή	36
3.2.2 Πειράματα με μεταβαλλόμενο χρόνο ανάδευσης	37
3.2.3 Πειράματα με μεταβαλλόμενη αρχική συγκέντρωση μετάλλων	38
3.2.4 Πειράματα με μεταβαλλόμενο pH εκρόφησης	38

4. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	40
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	42
5.1 Χαρακτηρισμός υλικών	42
5.1.1 Έδαφος	42
5.1.2 Πυρηνόζυλο.....	42
5.1.3 Biochar	43
5.2 Πειράματα ρόφησης και εκρόφησης διαλείποντος έργου.....	48
5.2.1 Πειράματα διερεύνησης	48
5.2.2 Πειράματα με μεταβαλλόμενο χρόνο ανάδευσης	51
5.2.3 Πειράματα με μεταβαλλόμενη αρχική συγκέντρωση μετάλλων	53
5.2.4 Πειράματα με μεταβαλλόμενο pH εκρόφησης	76
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	80
6.1 Συμπεράσματα.....	80
6.2 Προτάσεις	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	83
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	89
A. Αναλύσεις XRD	89
B. Πειράματα διαλείποντος έργου	92

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Οριακές τιμές συγκέντρωσης μετάλλων στο έδαφος (86/278/EEC)	4
Πίνακας 2: Εύρη συνθηκών λειτουργίας για διεργασίες πυρόλυσης (Maschio et al., 1992) ..	20
Πίνακας 3 : Μέση σύσταση πυρηνόζυλου (μετά την εξαγωγή του πυρηνελαίου) (Κυριτσάκης, 1993)	29
Πίνακας 4: Κωδικοποιημένες ονομασίες biochar	31
Πίνακας 5: Συνθήκες πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch)	39
Πίνακας 6: Χαρακτηρισμός υλικών	46
Πίνακας 7: Μεταβολές σε pH και οργανικό υλικό εδάφους μετά την προσθήκη biochar	50
Πίνακας B. 1. Δεδομένα πειραμάτων διερεύνησης.....	92
Πίνακας B. 2. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενο χρόνο ανάδευσης	93
Πίνακας B. 3. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων – Cd, BC400	94
Πίνακας B. 4. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων – Cd, BC700	94

Πίνακας Β. 5. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων – Ni, BC400	95
Πίνακας Β. 6. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων – Ni, BC700	97
Πίνακας Β. 7. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων σε (mg/kg) – Cd.....	98
Πίνακας Β. 8. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων σε (mg/kg) – Ni.....	99
Πίνακας Β. 9. Συντελεστές ρόφησης, κατακράτησης και υστέρησης, για το Cd.....	100
Πίνακας Β. 10. Συντελεστές ρόφησης, κατακράτησης και υστέρησης, για το Cd.....	101
Πίνακας Β. 11. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενο pH εκρόφησης – Cd.....	102
Πίνακας Β. 12. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενο pH εκρόφησης – Ni	103

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Θερμοβαρυντομετρική ανάλυση (TGA) πυρηνόξυλου.....	43
Διάγραμμα 2: Διερευνητικά πειράματα ρόφησης με μεταβαλλόμενο χρόνο ανάδευσης.....	49
Διάγραμμα 3: Μεταβολή ρόφησης Cd συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης	51
Διάγραμμα 4: Μεταβολή ρόφησης Ni συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης.....	52
Διάγραμμα 5: Διακύμανση ρόφησης Cd σε μίγματα εδάφους–BC400 συναρτήσει της συγκέντρωσης στην ισορροπία	53
Διάγραμμα 6: Διακύμανση τελικού pH συναρτήσει της συγκέντρωσης Cd στην ισορροπία κατά τη ρόφηση με μίγματα εδάφους–BC400	54
Διάγραμμα 7: Διακύμανση ρόφησης Cd σε μίγματα εδάφους–BC700 συναρτήσει της συγκέντρωσης στην ισορροπία	54
Διάγραμμα 8: Διακύμανση τελικού pH συναρτήσει της συγκέντρωσης Cd στην ισορροπία κατά τη ρόφηση με μίγματα εδάφους–BC700	55
Διάγραμμα 9: Διακύμανση ρόφησης Ni σε μίγματα εδάφους–BC400 συναρτήσει της συγκέντρωσης στην ισορροπία	55
Διάγραμμα 10: Διακύμανση τελικού pH συναρτήσει της συγκέντρωσης Ni στην ισορροπία κατά τη ρόφηση με μίγματα εδάφους–BC400.....	56
Διάγραμμα 11: Διακύμανση ρόφησης Ni σε μίγματα εδάφους–BC700 συναρτήσει της συγκέντρωσης στην ισορροπία.....	56
Διάγραμμα 12: Διακύμανση τελικού pH συναρτήσει της συγκέντρωσης Ni στην ισορροπία κατά τη ρόφηση με μίγματα εδάφους–BC700.....	57
Διάγραμμα 13: Διακύμανση εκρόφησης Cd σε μίγματα εδάφους–BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης	60
Διάγραμμα 14: Διακύμανση ποσοστιαίας εκρόφησης Cd σε μίγματα εδάφους–BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης	60
Διάγραμμα 15: Διακύμανση τελικού pH σε πειράματα με Cd και μίγματα εδάφους–BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης	61
Διάγραμμα 16: Διακύμανση εκρόφησης Cd σε μίγματα εδάφους–BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης	61
Διάγραμμα 17: Διακύμανση ποσοστιαίας εκρόφησης Cd σε μίγματα εδάφους–BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης	62

	vii
--	-----

Διάγραμμα 43: Διακύμανση εκρόφησης Ni συναρτήσει του pH εκρόφησης	78
Διάγραμμα 44: Διακύμανση ποσοστιαίας εκρόφησης Ni συναρτήσει του pH εκρόφησης	78

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Διεργασίες που επηρεάζουν την τύχη των μετάλλων στο έδαφος (Alloway, 1995).	5
Εικόνα 2: Κύκλος Ζωής Βιοενέργειας - Biochar (Brakels, et al., 2010)	23
Εικόνα 3: Πυρηνόξυλο	29
Εικόνα 4: Πειραματική διαδικασία	38
Εικόνα 5: Μίγματα εδάφους-biochar, όπου (α) το έδαφος, (β) 5% BC400, (γ) 10% BC400, (δ) 15% BC400, (ε) 20% BC400, (στ) 5% BC700, (ζ) 10% BC700, (η) 15% BC700, (θ) 20% BC700	50

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση εδαφών με εν δυνάμει τοξικά μέταλλα αποτελεί σημαντικό ζήτημα, το οποίο προβληματίζει την επιστημονική κοινότητα εδώ και αρκετές δεκαετίες. Η μη-βιοαποδομησιμότητα αυτών των ουσιών, αλλά και η τάση τους να συσσωρεύονται σε ζωντανούς οργανισμούς για μεγάλο χρονικό διάστημα, αποτελούν τους κύριους λόγους για τους οποίους η ύπαρξη τέτοιου είδους μετάλλων στο έδαφος αποτελεί σοβαρή απειλή για τον άνθρωπο, τα ζώα, τα φυτά και το περιβάλλον γενικά. Μεταξύ των πιο επικίνδυνων μετάλλων συμπεριλαμβάνονται As, Be, Sb, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag, Tl και Zn. Κύριες πηγές ρύπανσης εδαφών με μέταλλα αποτελούν διάφορες βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες. Όσον αφορά στην αντιμετώπιση του προβλήματος, υπάρχουν αρκετές μέθοδοι και τεχνολογίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών και ταξινομούνται σε πέντε ευρύτερες κατηγορίες:

- τεχνολογίες απομόνωσης (isolation)
- τεχνολογίες ακινητοποίησης (immobilization)
- τεχνολογίες μείωσης τοξικότητας (toxicity reduction)
- τεχνολογίες φυσικού διαχωρισμού (physical separation)
- τεχνολογίες εξαγωγής (extraction)

Παρά την αποδοτικότητα της πλειοψηφίας των διαθέσιμων μεθόδων, συχνά το κόστος τους αποτελεί περιοριστικό παράγοντα ως προς την εφαρμογή τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη οικονομικά αποδοτικότερων τεχνικών, μεταξύ των οποίων συμπεριλαμβάνεται η ακινητοποίηση/σταθεροποίηση μετάλλων με χρήση πρόσθετων υλικών (amendments), ή αλλιώς εδαφοβελτιωτικών. Τα είδη εδαφοβελτιωτικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν περιλαμβάνουν τόσο ανόργανα, όσο και οργανικά υλικά. Τελευταία όμως, έχει αρχίσει να αναπτύσσεται ιδιαίτερα η έρευνα σχετικά με τη χρήση μιας διαφορετικής κατηγορίας υλικών, των βιο-εξανθρακωμάτων (biochar).

Ως biochar χαρακτηρίζονται ανθρακώδη στερεά υλικά, τα οποία προκύπτουν από την πυρόλυση βιομάζας σε συνθήκες περιορισμένης (ή μηδενικής) περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Το biochar χρησιμοποιείται κυρίως ως εδαφοβελτιωτικό, με σκοπό την βελτίωση της ποιότητας και γονιμότητας του εδάφους μέσω ποικίλων μηχανισμών, όπως είναι η κατακράτηση νερού και θρεπτικών συστατικών. Επιπρόσθετα, το biochar είναι γνωστό για την ικανότητά του να δεσμεύει και να αποθηκεύει άνθρακα στο έδαφος, για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, μειώνοντας έτσι την ποσότητα των ατμοσφαιρικών εκπομπών. Η έρευνα σχετικά με τη χρήση του biochar στην αντιμετώπιση ρύπανσης εδαφών, τόσο με οργανικές όσο και με ανόργανες ουσίες είναι ακόμα σε σχετικά αρχικό στάδιο, αλλά με την πάροδο του χρόνου παρατηρείται όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας σχετικά με το συγκεκριμένο αντικείμενο. Ιδιαίτερα όσον αφορά στην αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών, η χρήση biochar φαίνεται ελπιδοφόρα, αφού από τις πιο πρόσφατες μελέτες που έχουν διεξαχθεί έχουν προκύψει αρκετά θετικά αποτελέσματα. Η ύπαρξη ποικιλίας πρώτων υλών και μεθόδων παραγωγής biochar, καθώς και η έλλειψη μακροχρόνιων μελετών καθιστούν αναγκαία την περεταίρω διεξαγωγή σχετικών μελετών, με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος μετά την προσθήκη αυτών των υλικών, αλλά και την διάκριση των διεργασιών που ευθύνονται για τις ικανότητες αποκατάστασης που αυτά παρουσιάζουν. Αυτό θα ενισχύσει την έρευνα σχετικά με τη

βελτιστοποίηση των συνθηκών παραγωγής (πρώτες ύλες και συνθήκες πυρόλυσης) biochar, ώστε να μπορούν να παράγονται υλικά κατάλληλα για την εκάστοτε περίπτωση.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η παραγωγή βιο-εξανθρακώματος (biochar) μέσω της πυρόλυσης πυρηνόξυλου και η αξιολόγησή του ως εδαφοβελτιωτικό για την ακινητοποίηση/σταθεροποίηση εν δυνάμει τοξικών μετάλλων στο έδαφος. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη biochar παραγόμενα σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 400 και 700 °C, αντίστοιχα. Μετά την προσθήκη αυτών των υλικών στο έδαφος σε τέσσερις διαφορετικές αναλογίες (5, 10, 15, 20 %), μελετήθηκε η επίδρασή τους στην κινητικότητα και διαθεσιμότητα δύο μετάλλων του Cd και του Ni, μέσω της διεξαγωγής πειραμάτων ρόφησης και εκρόφησης διαλείποντος έργου.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Μέταλλα στο έδαφος

2.1.1 Προέλευση και τύχη μετάλλων στο έδαφος

Υπάρχουν διάφοροι όροι που χρησιμοποιούνται στην παγκόσμια βιβλιογραφία όταν γίνεται αναφορά στα μέταλλα. Ο όρος "βαρέα μέταλλα" είναι ο πιο συνηθισμένος και χαρακτηρίζει τα στοιχεία με ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 6 g/cm^3 . Συχνά όμως, του προσδίδεται μια αρνητική έννοια, λαμβάνοντας υπόψη μόνο την ενδεχόμενη τοξικότητα αυτών των στοιχείων. Ένας άλλος όρος που χρησιμοποιείται σε ορισμένες περιπτώσεις είναι "τοξικά μέταλλα". Παρόλα αυτά, τα περισσότερα μέταλλα όμως καθίστανται τοξικά στην περίπτωση που η συγκέντρωσή τους ξεπεράσει κάποιο όριο. Ένας σχετικά νέος όρος που θεωρείται και ο πιο κατάλληλος στην προκειμένη περίπτωση είναι "εν δυνάμει τοξικά ή επικίνδυνα στοιχεία" (Alloway 1995; Tica et al., 2011). Επιπλέον, τα μέταλλα αρκετές φορές συγκαταλέγονται στην κατηγορία των ιχνοστοιχείων, δεδομένου ότι οι φυσικές συγκεντρώσεις τους στο εδαφικό περιβάλλον είναι χαμηλές, της τάξης των 100 mg/kg (Alloway 1995). Σε αυτά τα επίπεδα συγκεντρώσεων η πλειοψηφία των μετάλλων είναι απαραίτητη στα φυτά για την ανάπτυξή τους και η ενδεχόμενη έλλειψή τους, εξαιτίας πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων ή της ύπαρξής τους σε μη-διαθέσιμη μορφή, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο εδαφικό σύστημα. Από την άλλη, σοβαρές επιπτώσεις προκαλούνται επίσης στην περίπτωση που ορισμένα μέταλλα, συναντώνται στο έδαφος σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από κάποια προκαθορισμένα όρια, δηλαδή στην περίπτωση ρύπανσης. Σε αυτές τις υψηλές συγκεντρώσεις τα μέταλλα καθίστανται τοξικά τόσο για τα φυτά (φυτοτοξικά), όσο και για τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στο έδαφος. Μερικά από τα μέταλλα που χαρακτηρίζονται ως τα περισσότερο τοξικά είναι ο υδράργυρος (Hg), ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd), το νικέλιο (Ni) και το κοβάλτιο (Co). Τα πρώτα τρία είναι ιδιαίτερα τοξικά σε ζώα, ενώ τα υπόλοιπα είναι περισσότερο φυτοτοξικά. Όσον αφορά στον άνθρωπο, τα στοιχεία που θεωρούνται περισσότερο εν δυνάμει επικίνδυνα και χαρακτηρίζονται ως "μέταλλα προτεραιότητας", περιλαμβάνουν As, Be, Sb, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag, Tl και Zn (McBride, 1994). Ο κύριος λόγος ανησυχίας σχετικά με την ύπαρξή τους στο έδαφος και γενικότερα στο περιβάλλον σε υψηλές συγκεντρώσεις, είναι το γεγονός ότι διαφορετικά από άλλες επικίνδυνες οργανικές ουσίες, τα μέταλλα δεν βιοαποδομούνται, αλλά συσσωρεύονται στο περιβάλλον και σε ζωντανούς οργανισμούς, συχνά για μεγάλο χρονικό διάστημα μετά την είσοδό τους. Όταν το έδαφος ρυπαίνεται με μέταλλα υπάρχει και ο επιπλέον κίνδυνος ρύπανσης των υπογείων υδάτων. Εξαιτίας των παραπάνω αυξάνεται η πιθανότητα κατάληξης των μετάλλων στον άνθρωπο μέσω κατάποσης, εισπνοής ρυπασμένων εδαφικών σωματιδίων και πόσης ρυπασμένου νερού. (Alloway 1995; Mulligan et al., 2001; Park et al., 2010; Tica et al., 2011; US EPA, 1985). Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, εκτιμάται ότι υπάρχουν 3.5 εκατομμύρια εν δυνάμει ρυπασμένων περιοχών, εκ των οποίων 0.5 εκατομμύρια πρέπει να αποκατασταθούν (Albuquerque et al., 2010). Εξαιτίας αυτού η Ευρωπαϊκή Επιτροπή με την οδηγία 86/278/EEC, θέτει τις οριακές τιμές συγκέντρωσης μετάλλων σε εδάφη με pH 6 – 7, στα επίπεδα του Πίνακα 1. Σε αυτές τις τιμές είναι προσαρμοσμένη και η ελληνική νομοθεσία, με την ΚΥΑ 80568/4225/91.

Πίνακας 1: Οριακές τιμές συγκέντρωσης μετάλλων στο έδαφος (86/278/EEC)

Μέταλλα	Οριακές τιμές συγκέντρωσης (mg / kg ξηρού εδάφους)
Κάδμιο (Cd)	1 – 3
Χαλκός (Cu)	50 – 140
Νικέλιο (Ni)	30 – 75
Μόλυβδος (Pb)	50 – 300
Ψευδάργυρος (Zn)	150 – 300
Υδράργυρος (Hg)	1 – 1.5
Χρώμιο (Cr)	-

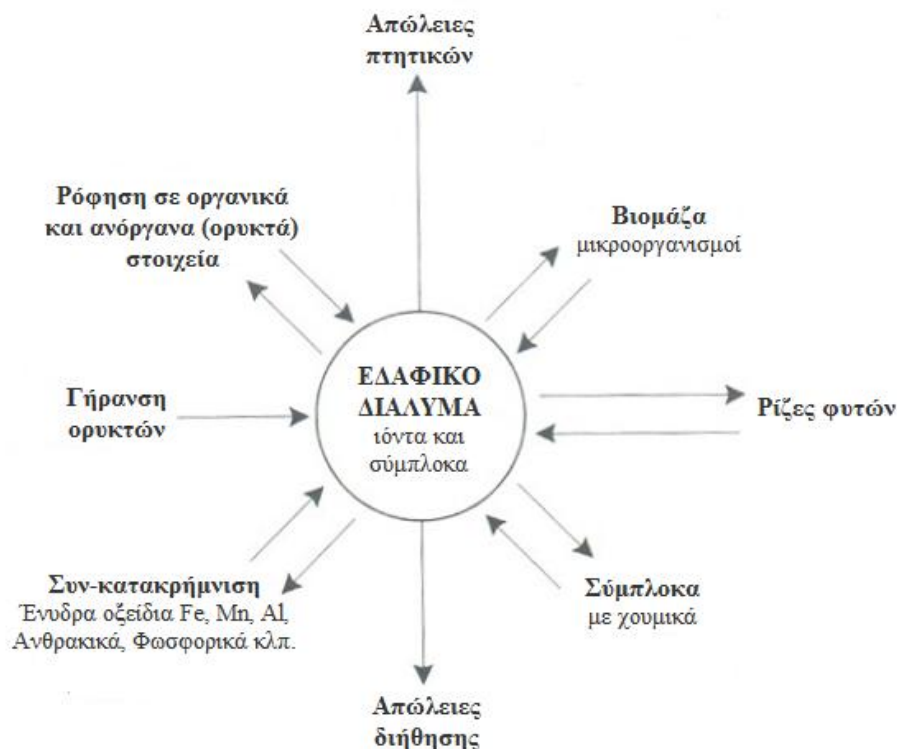
Τα μέταλλα στο έδαφος μπορούν να προέρχονται τόσο από φυσικές, όσο και από ανθρωπογενείς πηγές και οι μορφές στις οποίες αυτά συναντώνται είναι οι εξής: διαλυμένα στο εδαφικό διάλυμα, συνδεδεμένα με ανόργανα συστατικά ή αδιάλυτο οργανικό υλικό του εδάφους, κατακρημνισμένα ως καθαρές ή μικτές ενώσεις και ως μέρος της δομής πρωτογενών και δευτερογενών ορυκτών. Όταν τα μέταλλα έχουν φυσική προέλευση, τότε μπορούν να συσχετιστούν με οποιαδήποτε από τις παραπάνω περιπτώσεις. Συγκεκριμένα, οι φυσικές πηγές μετάλλων περιλαμβάνουν κατά κύριο λόγο πετρώματα, μεταλλεύματα και ορυκτά, τα οποία περιέχουν ένα ή περισσότερα μέταλλα σε ποικίλες συγκεντρώσεις και τα απελευθερώνουν ως αποτέλεσμα γήρανσης ή/και άλλων διεργασιών (Alloway 1995; US EPA, 1985). Επομένως, ανάλογα με τη φύση και τη χημική σύνθεση των υλικών από τα οποία το εκάστοτε έδαφος έχει σχηματιστεί, η συγκέντρωση του κάθε μετάλλου σε αυτό διαφέρει κατά περίπτωση. Από την άλλη, όταν τα μέταλλα στο έδαφος είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, τότε αυτά σχετίζονται με τις πρώτες τρεις μορφές (McBride, 1994; Park et al., 2010; US EPA, 1985). Γενικά, οι ανθρωπογενείς πηγές μετάλλων περιλαμβάνουν μεγάλο εύρος δραστηριοτήτων μεταξύ των οποίων είναι η εξόρυξη και η επεξεργασία μεταλλευμάτων, η χρήση λιπασμάτων, οργανικών εδαφοβελτιωτικών (π.χ. ιλύες, κοπριές) και διαφόρων χημικών στην γεωργία, η καύση ορυκτών καυσίμων, οι βιομηχανικές δραστηριότητες που εμπλέκονται στην παραγωγή, χρήση και διάθεση προϊόντων που περιέχουν μέταλλα, η διάθεση αποβλήτων (αστικών, αγροτικών και βιομηχανικών), καθώς και οι στρατιωτικές δραστηριότητες. Συνήθως, όλες οι προαναφερόμενες ανθρωπογενείς πηγές, μερικές σε μεγαλύτερο βαθμό από άλλες, είναι οι κύριες υπεύθυνες για τα υψηλά επίπεδα ρύπανσης εδαφών από μέταλλα. Η ρύπανση μπορεί να λάβει χώρα μέσω απευθείας απόθεσης υλικών, μέσω απορροής, ή και μέσω αέριας μεταφοράς και εναπόθεσης αεροζόλ (5 nm – 20 μm) (Alloway 1995; Park et al., 2010).

Η τοξικότητα των μετάλλων όμως, δεν αντικατοπτρίζεται πάντα με την ολική συγκέντρωσή τους στο έδαφος. Αντίθετα, ο προσδιορισμός του "διαθέσιμου" κλάσματος των μετάλλων είναι μεγάλης σημασίας στην εκτίμηση της τοξικότητάς τους σε φυτά, ζώα και ανθρώπους. Η διαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος σχετίζεται άμεσα με την κινητικότητά τους, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από την ειδογένεσή τους. "Ειδογένεση" (speciation) χαρακτηρίζεται ως η περιγραφή των διαφορετικών χημικών μορφών με τις οποίες ένα μέταλλο μπορεί να υπάρχει σε ένα διάλυμα, με το κάθε στοιχείο να έχει μοναδικές τάσεις ειδογένεσης. Στο εδαφικό διάλυμα υπάρχει ποικιλία όσον αφορά στην ειδογένεση μετάλλων, εξαιτίας της ύπαρξης οργανικών υποκαταστατών (φουλβικά οξέα), HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- και πολλών άλλων ανιόντων, ικανών να σχηματίσουν διαλυτά σύμπλοκα με κατιόντα μετάλλων. Η συγκέντρωση διαλυμένων υδροξυλίων, HCO_3^- , CO_3^{2-} και οργανικού υλικού αυξάνεται με

την αύξηση του pH, συνεπώς η διαλυτότητα των μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα παρουσιάζει μια τάση μείωσης σε αυξανόμενες τιμές pH μέχρι 6 ή 7 και μια τάση αύξησης σε μεγαλύτερα pH, εξαιτίας της σύνδεσής τους με διαλυτούς υποκαταστάτες (McBride, 1994). Γενικά, τα μέταλλα στο εδαφικό διάλυμα μπορούν να υπάρχουν ως ελεύθερα (μη δεσμευμένα) ιόντα, ως μέρος διαλυτών συμπλόκων με ανόργανους ή οργανικούς υποκαταστάτες, ή συνδεδεμένα με ευκίνητα ανόργανα ή οργανικά κολλοειδή υλικά. Η ολική συγκέντρωση ενός μετάλλου στο εδαφικό διάλυμα είναι το άθροισμα της συγκέντρωσης των ελεύθερων ιόντων, της συγκέντρωσης των διαλυτών ανόργανων και οργανικών συμπλόκων και της συγκέντρωσης των μετάλλων που συνδέονται με τα ευκίνητα κολλοειδή. Ταυτόχρονα, τα μέταλλα συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις με τη στερεή φάση του εδάφους (US EPA, 1985).

Τόσο η συγκέντρωση των ελεύθερων κατιόντων, όσο και οι διαλυτές συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι σημαντικές όσον αφορά στα βιολογικά συστήματα του εδάφους. Συγκεκριμένα η άμεση τοξικότητα σε φυτά και μικροοργανισμούς σχετίζεται με τη συγκέντρωση των μετάλλων στη μορφή ελεύθερων κατιόντων, ενώ η πρόσληψη μετάλλων μακροπρόθεσμα εξαρτάται από την ολική συγκέντρωσή τους στο εδαφικό διάλυμα και από την ικανότητα του εδάφους να διατηρεί αυτά τα επίπεδα συγκεντρώσεων (McBride, 1994; US EPA, 1985).

Οι κύριες χημικές διεργασίες που επηρεάζουν την συμπεριφορά και την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος περιλαμβάνουν: αντιδράσεις ρόφησης/εκρόφησης, συγκεκριμένα εναλλαγή κατιόντων (ή μη-ειδική προσρόφηση) και ειδική προσρόφηση, αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής, αντιδράσεις κατακρήμνισης – συν-κατακρήμνισης/διαλυτοποίησης, καθώς και ανόργανη και οργανική συμπλοκοποίηση (Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Διεργασίες που επηρεάζουν την τύχη των μετάλλων στο έδαφος (Alloway, 1995)

ο Εναλλαγή κατιόντων (Μη-ειδική προσρόφηση)

Δεδομένου ότι η πλειοψηφία των μετάλλων έχει τη μορφή κατιόντων στο εδαφικό διάλυμα, ο βαθμός προσρόφής τους εξαρτάται από την πυκνότητα των αρνητικών φορτίων στις επιφάνειες των κolloειδών του εδάφους. Για τη διατήρηση ηλεκτροουδετερότητας, το επιφανειακό αρνητικό φορτίο εξισορροπείται με ίσο αριθμό κατιόντων μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Συγκεκριμένα, εφόσον στο σύστημα εισάγονται νέα κατιόντα σε επαρκείς συγκεντρώσεις, προκαλείται αντικατάσταση των αρχικών κατιόντων, δηλαδή λαμβάνει χώρα εναλλαγή. Η διεργασία αυτή είναι γρήγορη και αναστρέψιμη, ελέγχεται από διεργασίες διάχυσης, είναι στοιχειομετρική, αλλά και επιλεκτική. Η επιλεκτικότητα συνίσταται στο γεγονός ότι μεταξύ των διαφορετικών κατιόντων υπάρχει μια σειρά προτίμησης/προτεραιότητας, σύμφωνα με την οποία γίνεται η εναλλαγή και η οποία βασίζεται στο σθένος και στην ενυδάτωση του κάθε ιόντος. Τα αρνητικά φορτία στις επιφάνειες των στοιχείων του εδάφους μπορούν να διακριθούν σε δύο επιμέρους κατηγορίες: α) μόνιμα φορτία, μη εξαρτώμενα από το pH, β) φορτία εξαρτώμενα από το pH, τα οποία συναντώνται σε αργιλικά ορυκτά, χουμικά πολυμερή και οξείδια. Παρά το γεγονός ότι τα οξείδια δεν συμβάλλουν πολύ στην κατιονεναλλακτική ικανότητα (cation exchange capacity, CEC) του εδάφους σε $\text{pH} < 7$, αντίθετα το οργανικό υλικό συνεισφέρει αρκετά, δεδομένης της υψηλής προσροφητικής του ικανότητας σε $\text{pH} > 5$. Μέταλλα που συνδέονται με θέσεις εναλλαγής, ενδέχεται, ανάλογα με το περιβάλλον, να είναι σχετικά ευκίνητα. Τα εναλλάξιμα μέταλλα, ενδέχεται να είναι η πιο σημαντική αποθήκη εν δυνάμει ευκίνητων μετάλλων στο έδαφος.

ο Ειδική προσρόφηση

Η ειδική προσρόφηση περιλαμβάνει τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των κατιόντων μετάλλων και διαφόρων επιφανειακών υποκαταστατών. Αυτού του είδους η προσρόφηση θεωρείται ισχυρότερη από την μη-ειδική, χαρακτηρίζεται από υψηλότερη ενέργεια δεσμού, είναι εξαρτημένη από το pH και σχετίζεται με τον βαθμό υδρόλυσης των μεταλλικών ιόντων. Τα μέταλλα που έχουν την μεγαλύτερη τάση να προσροφώνται με αυτού του είδους την προσρόφηση, είναι αυτά που έχουν την μεγαλύτερη ικανότητα να δημιουργούν σύμπλοκα με υδροξύλια. Επομένως, σημαντικό ρόλο στην ειδική προσρόφηση έχει η σταθερά ισορροπίας (K) της αντίδρασης $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{MOH}^+ + \text{H}^+$. Συγκεκριμένα, με την μείωση της τιμής της παραμέτρου $\text{p}K$, παρατηρείται αύξηση της ειδικής προσρόφησης. Στην περίπτωση όμως που κάποια μέταλλα έχουν την ίδια τιμή $\text{p}K$ (π.χ. Cu και Pb), υπερισχύει το στοιχείο με τη μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα. Σε αυτή την περίπτωση, η ύπαρξη άλλων ιόντων στο διάλυμα, δεν δρα ανταγωνιστικά όσον αφορά στην κάλυψη ειδικών επιφανειακών θέσεων. Τα ειδικά προσροφημένα κατιόντα μετάλλων διατηρούνται σχετικά ακίνητα και ανεπηρέαστα από υψηλές συγκεντρώσεις άλλων κατιόντων, εξαιτίας μεγάλων διαφορών στις ενέργειες προσρόφησης που τα χαρακτηρίζουν. Τα οξείδια Al, Fe και Mn θεωρείται ότι είναι τα κύρια συστατικά του εδάφους που εμπλέκονται στις αντιδράσεις ειδικής προσρόφησης.

Όσον αφορά στις προαναφερόμενες διεργασίες, υπάρχει μια εναλλακτική προσέγγιση για την ερμηνεία τους, στην οποία οι αντιδράσεις προσρόφησης θεωρούνται αντιδράσεις συμπλοκοποίησης με ενεργές ομάδες στην επιφάνεια των στερεών. Τα σχηματιζόμενα επιφανειακά σύμπλοκα διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες: α) σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας, στα οποία μεταξύ των ενεργών ομάδων και των μεταλλικών ιόντων δεν

παρεμβάλλεται κάποιο μόριο νερού και β) σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας, στα οποία τουλάχιστον ένα μόριο νερού παρεμβάλλεται μεταξύ των ενεργών ομάδων και των ιόντων. Τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας σχηματίζονται εξαιτίας ηλεκτροστατικών δυνάμεων και είναι ισοδύναμα με τις αντιδράσεις εναλλαγής ιόντων. Επιπλέον, είναι λιγότερο σταθερά από τα σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας, τα οποία ισοδυναμούν με τις διεργασίες ειδικής προσρόφησης και οργανικής συμπλοκοποίησης.

Από μελέτες έχει βρεθεί ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις τα μέταλλα προσροφώνται από ειδικές θέσεις προσρόφησης. Τα μέταλλα που προσροφώνται με αυτό τον τρόπο δεν απομακρύνονται με την εισαγωγή "κυρίαρχων" κατιόντων (π.χ. Na, Ca, Mg). Καθώς όμως η συγκέντρωση μετάλλων αυξάνεται οι ειδικές θέσεις υφίστανται κορεσμό και έτσι καλύπτονται οι θέσεις εναλλαγής. Τα μέταλλα που συνδέονται με τις μη-ειδικές θέσεις είναι εναλλάξιμα με άλλα κατιόντα και επομένως είναι εν δυνάμει ευκίνητα.

ο Κατακρήμνιση – συν-κατακρήμνιση

Τα μέταλλα ενδέχεται να κατακρημνίζονται σχηματίζοντας μια τρισδιάστατη στερεή φάση στα εδάφη. Τα κατακρημνίσματα αυτά μπορεί να είναι καθαρές ενώσεις, που σχηματίζονται παρουσία, υδροξυλίων, θεικών, θειούχων, ανθρακικών και φωσφορικών ανιόντων (π.χ. CdCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, ZnS_2) ή μικτές ενώσεις (π.χ. $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})(\text{OH})_3$, $\text{Ba}(\text{CrO}_4, \text{SO}_4)$). Οι μικτές ενώσεις σχηματίζονται όταν λαμβάνει χώρα συν-κατακρήμνιση, δηλαδή όταν μια χημική ουσία κατακρημνίζεται σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία. Υπάρχουν διάφορα είδη συν-κατακρήμνισης, ο εγκλωβισμός (inclusion), η προσρόφηση (adsorption) και ο σχηματισμός "στερεού διαλύματος" (solid solution formation), τα οποία διακρίνονται με βάση το είδος της σύνδεσης μεταξύ του εκάστοτε μετάλλου με τα ορυκτά του εδάφους. Σχηματισμός "στερεού διαλύματος" λαμβάνει χώρα όταν τα μέταλλα είναι συμβατά με τα στοιχεία των ορυκτών, με αποτέλεσμα να μπορούν να αντικαταστήσουν τα στοιχεία αυτά στο ορυκτό. Τα σχηματιζόμενα μικτά στερεά περιλαμβάνουν αργιλικά ορυκτά, ένυδρα οξείδια Fe και Mn και ασβεστίτη.

ο Ανόργανη και οργανική συμπλοκοποίηση

Σύμπλοκο ορίζεται ως μια μονάδα στην οποία ένα κεντρικό ιόν μετάλλου δεσμεύεται με άτομα ή μόρια σε ένα καθορισμένο γεωμετρικό μοτίβο (π.χ. ZnSO_4^0 , CdHCO_3^+ , $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$). Τα εν λόγω άτομα ή μόρια ονομάζονται υποκαταστάτες (ligands) (SO_4^{2-} , HCO_3^- , OH^-). Τα κατιόντα μετάλλων σχηματίζουν σύμπλοκα τόσο με ανόργανους, όσο και με οργανικούς υποκαταστάτες. Το τελικό σύμπλοκο έχει χαμηλότερο θετικό φορτίο από το ελεύθερο ιόν μετάλλου, ενώ μπορεί να είναι και ουδέτερο ή να έχει αρνητικό φορτίο. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των υποκαταστατών μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό συμπλόκων που είτε είναι ασθενώς προσροφημένα στην επιφάνεια των εδαφικών στοιχείων είτε είναι ισχυρότερα προσροφημένα σε σχέση με τα ελεύθερα μεταλλικά ιόντα. Γενικά, η μείωση θετικού φορτίου στο συμπλοκοποιημένο μέταλλο, μειώνει την προσρόφηση σε αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες. Εξαίρεση αποτελεί η επιλεκτική προσρόφηση μετάλλων που έχουν υποστεί υδρόλυση σε σχέση με ελεύθερα δισθενή μέταλλα. Ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ μετάλλων και οργανικών υποκαταστατών (π.χ. χουμικά οξέα) επηρεάζει επίσης την προσρόφηση και επομένως την κινητικότητα των μετάλλων. Η έκταση της συμπλοκοποίησης μεταξύ ενός μετάλλου και του διαλυτού οργανικού υλικού εξαρτάται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το pH, η

ιοντική ισχύς, η παρουσία "κυρίαρχων" κατιόντων, το είδος του εδάφους, καθώς και η ανταγωνιστικότητα μεταξύ των ανόργανων επιφανειακών θέσεων δέσμευσης μετάλλων και των διαλυτών οργανικών υποκαταστατών. Τα μέταλλα που σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με το διαλυτό οργανικό υλικό είναι πιθανό να έχουν αυξημένη κινητικότητα. Ένας τρόπος με τον οποίο η συμπλοκοποίηση ενδέχεται να ενισχύσει την προσρόφηση είναι μέσω της δημιουργίας συμπλόκων με προσροφημένους στα σωματίδια του εδάφους οργανικούς υποκαταστάτες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι παρά τους διάφορους τρόπους μελέτης των διεργασιών αυτών, σε πειραματικό επίπεδο είναι αρκετά δύσκολο να προσδιοριστεί επακριβώς ποια διεργασία είναι υπεύθυνη για την κατακράτηση μετάλλων στο εκάστοτε έδαφος. Γι' αυτό το λόγο ο όρος ρόφηση χρησιμοποιείται όταν ο μηχανισμός που πραγματικά ευθύνεται για την κατακράτηση μετάλλων είναι άγνωστος (Alloway 1995; Park et al., 2010; US EPA, 1985).

Ο βαθμός στον οποίο όλες οι προαναφερόμενες διεργασίες λαμβάνουν χώρα, καθώς και η κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων, εξαρτώνται από ορισμένους σημαντικούς παράγοντες οι οποίοι σχετίζονται τόσο με το εκάστοτε μέταλλο, όσο και με το εδαφικό περιβάλλον. Αξίζει να σημειωθεί ότι συνήθως δεν είναι μόνο ένας παράγοντας που καθορίζει τον βαθμό ρόφησης των μετάλλων στο έδαφος, αλλά συνδυασμός αυτών (Park et al., 2010).

Η χημική μορφή και η φύση του εκάστοτε μεταλλικού στοιχείου είναι από τις καθοριστικές παραμέτρους όσον αφορά στην τύχη του στο εδαφικό περιβάλλον. Ανάλογα με την ιοντική ακτίνα τους, τα μέταλλα κατατάσσονται σε κατηγορίες ως προς τη διαλυτότητα και την κινητικότητά τους. Έτσι υπάρχουν ορισμένα μέταλλα, τα οποία τείνουν να προσροφώνται σε επιφάνειες εδαφικών στοιχείων (χαμηλή κινητικότητα), ενώ άλλα τείνουν να παραμένουν στο εδαφικό διάλυμα (υψηλή κινητικότητα) (McBride, 1994).

Επιπλέον, η κινητικότητα των μετάλλων διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα σε εδάφη στα οποία υπάρχει ποικιλία θέσεων ρόφησης ή όπου οι συνθήκες ευνοούν την κατακρήμνιση. Οι θέσεις ρόφησης που υπάρχουν στο έδαφος ποικίλουν από οξείδια Fe, Al και Mn, πυριτικά ορυκτά και οργανικό υλικό σε αργιλικά και χουμικά υλικά (McBride, 1994; Park et al., 2010). Τα οξείδια, σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου, τα οποία χαρακτηρίζονται και ως ένυδρα οξείδια, παίζουν σημαντικό ρόλο στη χημική συμπεριφορά των μετάλλων στο έδαφος. Συναντώνται σε μέγεθος < 2 μm συνδεδεμένα με αργιλικά υλικά. Τα οξείδια Fe και Mn συν-κατακρημνίζονται και προσροφούν κατιόντα όπως Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, V και Zn, καθώς και ανιόντα όπως HPO_4^{2-} και AsO_4^{3-} . Αυτό το φαινόμενο σχετίζεται με το είδος της φόρτισης των οξειδίων, η οποία εξαρτάται από το pH του περιβάλλοντος και από το pH_{PZC} , που είναι η τιμή pH στην οποία η επιφανειακή φόρτιση είναι μηδενική. Όσον αφορά στο οργανικό υλικό, συναντάται σε ποικιλία ειδών και περιεκτικότητας από έδαφος σε έδαφος. Γενικά, το οργανικό υλικό περιλαμβάνει ζωντανούς οργανισμούς, νεκρή φυτική ύλη και κολλοειδή υλικά παραγόμενα από τη δράση των μικροοργανισμών στη νεκρή φυτική ύλη. Το κολλοειδές οργανικό υλικό επηρεάζει αρκετά τις χημικές ιδιότητες του εδάφους και μπορεί να διαχωριστεί σε μη-χουμικές και χουμικές ουσίες. Οι μη-χουμικές ουσίες περιλαμβάνουν αμετάβλητα βιοχημικά συστατικά (π.χ. αμινοξέα, υδατάνθρακες κ.α.), τα οποία διατηρούν τη μορφή την οποία είχαν κατά τη σύνθεσή τους από ζωντανούς οργανισμούς και σχηματίζουν υδατοδιαλυτά σύμπλοκα με τα μέταλλα, αυξάνοντας την κινητικότητά τους. Οι χουμικές ουσίες είναι μια σειρά από όξινους, κίτρινους ή μαύρους στο χρώμα ηλεκτρολύτες με σχετικά υψηλό μοριακό βάρος. Είναι προϊόντα δευτερογενών αντιδράσεων σύνθεσης, στις οποίες εμπλέκονται μικροοργανισμοί και τα χαρακτηριστικά τους δεν μοιάζουν με καμία ένωση που

υπάρχει στους ζωντανούς οργανισμούς. Επιπλέον, διαθέτουν ποικιλία επιφανειακών ενεργών ομάδων (π.χ. καρβοξυλικές) για τη ρόφηση μετάλλων. Το οργανικό υλικό του εδάφους ενδέχεται να αποτελεί την κύρια πηγή κατιονεναλλακτικής ικανότητας του εδάφους. Αξίζει όμως να σημειωθεί, ότι το περιεχόμενο σε οργανικό υλικό μειώνεται με το βάθος, με αποτέλεσμα τα ανόργανα (ορυκτά) συστατικά να αποτελούν σημαντικότερη πηγή θέσεων ρόφησης σε εκείνη την περίπτωση. Τα αργιλικά ορυκτά αποτελούν προϊόντα γεωλογικής γήρανσης και έχουν σημαντική επίδραση στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια και το μόνιμο επιφανειακό αρνητικό φορτίο τους, είναι τα κύρια χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τις χημικές ιδιότητες του εδάφους. Το μέγεθος σωματιδίων του αργιλικού κλάσματος δεν ξεπερνάει τα 2 μm και τα συνηθέστερα είδη αργιλικών ορυκτών περιλαμβάνουν τους καολινίτες, τους ιλλίτες και τους σμεκτίτες. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων τα αργιλικά ορυκτά συναντώνται συνδεδεμένα με χουμικά κολλοειδή και κατακρημνίσματα ένυδρων οξειδίων (Alloway 1995; Park et al., 2010; US EPA, 1985).

Η παρουσία άλλων κατιόντων στο εδαφικό διάλυμα μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την κινητικότητα του εκάστοτε μετάλλου. Στην περίπτωση που η ειδική προσρόφηση υπερσχύει των άλλων διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο εδαφικό διάλυμα, τα κατιόντα μεταλλικών ιχνοστοιχείων προσροφώνται κατά προτίμηση σε σχέση με άλλα "κυρίαρχα" κατιόντα (Na, Ca, Mg) και τα αντίστοιχα ανιόντα μετάλλων προσροφώνται περισσότερο από άλλα ανιόντα (π.χ. SO_4^{4-} , NO_3^-). Παρόλα αυτά, όταν οι θέσεις ειδικής προσρόφησης υφίστανται κορεσμό, οι αντιδράσεις εναλλαγής υπερσχύουν και ο ανταγωνισμός με άλλα ιόντα για τις συγκεκριμένες θέσεις είναι αυξημένος (US EPA, 1985).

Το pH του εδαφικού συστήματος είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος, που επηρεάζει άμεσα τις αντιδράσεις ρόφησης/εκρόφησης, κατακρήμνιση/διαλυτοποίησης και οξείδωσης-αναγωγής (Park et al., 2010; US EPA, 1985). Οι τιμές pH στα εδάφη σε γενικές γραμμές κυμαίνονται μεταξύ 4 και 8.5, παρόλα αυτά το μέγιστο εύρος τιμών που έχει παρατηρηθεί είναι 2 – 10.5. Το βέλτιστο pH για την πλειοψηφία των καλλιεργειών είναι 6.5 σε εδάφη με μικρή περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό και 5.5 σε τυρφώδη εδάφη. Γενικά, τα κατιόντα μετάλλων παρουσιάζουν αυξημένη κινητικότητα υπό όξινες συνθήκες, ενώ αύξηση του pH οδηγεί σε μείωση της βιοδιαθεσιμότητάς τους (Alloway 1995). Όσον αφορά στις διεργασίες ρόφησης κατιόντων μετάλλων, η εξάρτησή τους από το pH οφείλεται εν μέρει στην επιλεκτική προσρόφηση των μετάλλων που έχουν υποστεί υδρόλυση σε σχέση με τα ελεύθερα ιόντα μετάλλων. Καθώς το pH μειώνεται, ο αριθμός αρνητικών θέσεων για προσρόφηση κατιόντων μειώνεται, ενώ ο αριθμός θέσεων για προσρόφηση ανιόντων αυξάνεται. Επιπλέον, καθώς οι τιμές pH οδεύουν προς την όξινη περιοχή, τα κατιόντα μετάλλων ανταγωνίζονται με άλλα ιόντα, όπως Al^{3+} και H^+ , για διαθέσιμες μόνιμα φορτισμένες θέσεις. Σχετικά με την κατακρήμνιση, έχει παρατηρηθεί, ότι όλα τα είδη κατακρημνισμάτων μετάλλων, όπως υδροξείδια, οξείδια, ανθρακικά και φωσφορικά, σχηματίζονται μόνο υπό αλκαλικές συνθήκες και η διαλυτότητά τους εξαρτάται επίσης από το pH του συστήματος. Τέλος, για τη συμπλοκοποίηση, οι περισσότερες ενεργές ομάδες των υποκαταστατών που σχηματίζουν σύμπλοκα είναι ασθενή οξέα, επομένως και η σταθερότητα των συμπλόκων εξαρτάται από το pH. Ακόμα, σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό, αύξηση του pH, ενδέχεται να κινητοποιήσει τα μέταλλα, εξαιτίας του σχηματισμού συμπλόκων με το διαλυμένο οργανικό υλικό.

Τα επίπεδα αλατότητας του εδάφους επηρεάζουν επίσης την κινητικότητα των μετάλλων, δεδομένου ότι υπάρχει πιθανότητα συμπλοκοποίησής τους με ανιόντα Cl^- .

Τέλος, το δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox) (διαθεσιμότητα ηλεκτρονίων) του εδάφους αποτελεί κρίσιμη παράμετρο στον έλεγχο την κινητικότητα των μετάλλων, αφού επηρεάζει την οξειδωτική κατάστασή τους. Σε μια οξειδο-αναγωγική αντίδραση που εμπλέκει μέταλλα, πρόσληψη ηλεκτρονίου και μείωση του σθένους του μετάλλου συνεπάγεται αναγωγή, ενώ απώλεια ηλεκτρονίου και αύξηση του σθένους συνεπάγεται οξείδωση. Ο βαθμός οξείδωσης ή αναγωγής προσδιορίζεται μέσω μετρήσεων δυναμικού οξειδοαναγωγής. Οι Patrick και Mahapatra προτείνουν τέσσερα εύρη τιμών δυναμικού οξειδοαναγωγής, τα οποία συναντώνται στο έδαφος σε pH 7: οξειδωτικά εδάφη $> +400$ mV, μετρίως αναγωγικά $+400 - +100$ mV, αναγωγικά εδάφη $+100 - -100$ mV, πολύ αναγωγικά εδάφη, $-100 - -300$ mV. Γενικά, οι οξειδωτικές συνθήκες ευνοούν την κατακράτηση μετάλλων στο έδαφος, ενώ οι αναγωγικές συνθήκες συμβάλλουν στην επιτάχυνση της μετανάστευσης (McBride, 1994; Park et al., 2010; US EPA, 1985).

Ένας τελευταίος παράγοντας που επηρεάζει την κινητικότητα των μετάλλων στο έδαφος, είναι η παρουσία επιπλέον ουσιών. Αυτό αναφέρεται στην συχνή περίπτωση που τα μέταλλα καταλήγουν στο έδαφος μέσω της απόθεσης αποβλήτων σε αυτό. Τότε, ανάλογα με το εκάστοτε απόβλητο, ενδέχεται να προστεθούν στο εδαφικό διάλυμα ουσίες οι οποίες θα επηρεάσουν είτε θετικά είτε αρνητικά την κινητικότητα των μετάλλων (US EPA, 1985).

2.1.2 Συμπεριφορά συγκεκριμένων μετάλλων

2.1.2.1 Κάδμιο

Το κάδμιο στη φυσική του μορφή είναι ένα στιλπνό, αρκετά ελατό μέταλλο, ασημί προς λευκό με μια ελαφριά μπλε χροιά. Είναι αρκετά μαλακό ώστε να μπορεί να κοπεί με μαχαίρι και είναι ευδιάλυτο σε οξέα και αδιάλυτο σε βάσεις. Είναι σχετικά σπάνιο στο περιβάλλον και σε μεγαλύτερες ποσότητες υπάρχει στον φλοιό της Γης, όπου συνήθως συγκεντρώνεται σε αργιλικά και σχιστολιθικά κοιτάσματα ως CdS και CdCO_3 και συνδέεται με ψευδάργυρο, μόλυβδο ή χαλκό, αφού προκύπτει ως υπο-προϊόν κατά τη διαδικασία εξαγωγής τους. Το κάδμιο χρησιμοποιείται κυρίως, σε μπαταρίες Ni-Cd, αλλά και ως επένδυση σε χάλυβα, σε διάφορα κράματα, ως χρωστική ουσία σε βαφές και βερνίκια, ως σταθεροποιητικό σε πλαστικά υλικά, καθώς και σε φωτοβολταϊκά κελιά και σε πυρηνικούς αντιδραστήρες. Στη φύση δεν έχει κάποια ιδιαίτερη βιολογική λειτουργία, αντίθετα είναι εξαιρετικά τοξικό στα φυτά σε συγκεντρώσεις $5 - 30$ ppm, στα ζώα που τρέφονται από φυτά (π.χ. βοοειδή, γεωσκώληκες), καθώς και σε μικροοργανισμούς. Παρόλα αυτά, οι συγκεντρώσεις στις οποίες συναντάται φυσικά στο έδαφος είναι αρκετά χαμηλές, ώστε να μην προκαλούν σημαντικά τοξικές επιδράσεις. Όσον αφορά στην ανθρώπινη υγεία, οι σημαντικότερες επιπτώσεις του καδμίου περιλαμβάνουν: δυσλειτουργία στους νεφρούς (σε συγκέντρωση > 200 mg/kg στον νεφρικό φλοιό), προβλήματα στους πνεύμονες, στο γαστρεντερικό σύστημα, στα οστά, στο αναπαραγωγικό, στο νευρικό και στο ανοσοποιητικό σύστημα, ψυχολογικές διαταραχές, ζημιές στο DNA και ακόμα και καρκίνο. Η κύρια οδός πρόσληψης Cd είναι μέσω της τροφής, αλλά το κάπνισμα και η έκθεση σε CdO ευθύνονται για σημαντικό μέρος αυτής. Η συνιστώμενη από τη FAO/WHO μέγιστη ανεκτή ποσότητα πρόσληψης Cd κυμαίνεται μεταξύ 400 και 500 $\mu\text{g}/\text{εβδομάδα}$.

Η μέση συγκέντρωση καδμίου στον φλοιό της Γης εκτιμάται ότι είναι της τάξης των 0.1 mg/kg. Εξαίρεση αποτελούν όσα εδάφη των οποίων τα υλικά προέλευσης περιέχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις καδμίου. Η εδαφική ζώνη στην οποία το κάδμιο συναντάται

περισσότερο, τόσο φυσικά όσο και σε περίπτωση ρύπανσης, είναι το επιφανειακό στρώμα. Η συσσώρευση του καδμίου στη συγκεκριμένη ζώνη οφείλεται σε συνδυασμό αιτιών, μεταξύ των οποίων είναι: α) το γεγονός ότι το επιφανειακό στρώμα του εδάφους χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό, στο οποίο τα μέταλλα τείνουν να προσροφώνται ισχυρά, β) η εφαρμογή κυρίως φωσφορικών λιπασμάτων, στα οποία περιέχεται κάδμιο σε ποικίλες συγκεντρώσεις εξαιτίας της προέλευσής του από φωσφορίτες γ) η εφαρμογή ιλύος στο έδαφος ως εδαφοβελτιωτικό και δ) η υγρή και ξηρή απόθεση από την ατμόσφαιρα (αστικές και βιομηχανικές δραστηριότητες). Επιπλέον, το κάδμιο μπορεί να απελευθερωθεί φυσικά στο περιβάλλον μέσω γήρανσης πετρωμάτων, αλλά και μέσω εκδήλωσης πυρκαγιών και έκρηξης ηφαιστείων, τα οποία μπορούν να απελευθερώσουν κάδμιο σε μεγάλες αποστάσεις. Από τα παραπάνω, οι σημαντικότερες πηγές ρύπανσης εδαφών με κάδμιο περιλαμβάνουν τη μακροχρόνια χρήση λιπασμάτων και ιλύος και τις βιομηχανικές δραστηριότητες εξόρυξης μετάλλων (Pb, Zn, Cu), παραγωγής PVC, υφασμάτων, κραμάτων κ.α., ενώ και η διάθεση και καύση αποβλήτων, κυρίως βιομηχανικών, η καύση ορυκτών καυσίμων και οι διαρροές από ΧΥΤΑ, μπορούν να συμβάλουν στη ρύπανση (Alloway 1995; McBride, 1994; Mulligan et al., 2001; <http://www.lenntech.com/periodic/elements/index.htm>).

Το κάδμιο μπορεί να υπάρχει στο εδαφικό περιβάλλον με δύο οξειδωτικές καταστάσεις, το διαλυτό και το ευκίνητο δισθενές κατιόν (McBride, 1994). Στο εδαφικό διάλυμα το κάδμιο εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή Cd^{2+} , αλλά ενδέχεται να σχηματίζει σύμπλοκα όπως CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ και $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$, καθώς και οργανικά σύμπλοκα. Η συγκέντρωση καθώς και η μορφή με την οποία θα υπάρχει το κάδμιο στο εδαφικό διάλυμα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των υποκαταστατών σε αυτό και τις σταθερές σταθερότητας των συμπλόκων (Alloway 1995). Από την άλλη, το κάδμιο έχει την ικανότητα να προσροφάται στη στερεή φάση του εδάφους, συγκεκριμένα σε αργιλικά ορυκτά, ανθρακικά ή ένυδρα οξείδια ή οξείδια σιδήρου και μαγγανίου ή να κατακρημνίζεται ως ανθρακικό κάδμιο, υδροξείδιο του καδμίου και φωσφορικό κάδμιο. Η χημεία του καδμίου στο έδαφος ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από το pH (US EPA, 1985). Παρουσιάζει μεσαία έως υψηλή κινητικότητα σε όξινες συνθήκες, ιδιαίτερα σε τιμές pH μεταξύ 4.5 και 5.5, καθώς και σε εδάφη με ικανοποιητικό βαθμό αποστράγγισης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το Cd^{2+} προσροφάται σχετικά ασθενώς σε οργανικό υλικό, κolloειδή, πυριτική άργιλο και οξείδια, εκτός εάν το pH είναι μεγαλύτερο από 6. Σε $\text{pH} > 7$ το Cd^{2+} συν-κατακρημνίζεται με CaCO_3 ή κατακρημνίζεται ως CdCO_3 , ενώ φωσφορικές ενώσεις καδμίου ενδέχεται να μειώσουν την διαλυτότητά του. Έτσι, η κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα του καδμίου σε ουδέτερα έως αλκαλικά εδάφη είναι χαμηλή. Επιπλέον, όπως προαναφέρθηκε, το κάδμιο ενδέχεται να σχηματίζει διαλυτά σύμπλοκα με ανόργανους και οργανικούς υποκαταστάτες, ειδικά με το Cl^- , τα οποία αυξάνουν την κινητικότητά του (Alloway 1995; McBride, 1994; Mulligan et al., 2001; US EPA, 1985). Η συγκεκριμένη χημική συμπεριφορά του καδμίου στο έδαφος αιτιολογείται μερικώς μέσω της θεωρίας του Lewis ("hard-soft, acid-base principle", HSAB). Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία το κάδμιο χαρακτηρίζεται ως "ασθενές οξύ" (soft acid), επομένως έχει την τάση να αντιδράει και να σχηματίζει σύμπλοκα με "ασθενείς βάσεις" (soft base), όπως Cl^- και OH^- (Alloway 1995).

Από έρευνες έχει προκύψει ότι η διεργασία προσρόφησης που κατά κύριο λόγο ευθύνεται για τη δέσμευση των κατιόντων καδμίου στα εδαφικά στοιχεία είναι η μη-ειδική προσρόφηση ή αλλιώς η εναλλαγή κατιόντων. Αυτό το γεγονός εξηγεί την αυξημένη κινητικότητα του καδμίου σε σχέση με άλλα μέταλλα. Παρόλα αυτά, σε μελέτη προσρόφησης Cd,

παρατηρήθηκε ότι οι μηχανισμοί που ευθύνονταν για την κατακράτηση του μετάλλου από το έδαφος διέφεραν ανάλογα με τις τιμές αρχικής συγκέντρωσης. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (0.01-10mg/L), η κατακράτηση αποδόθηκε στην ειδική προσρόφηση, ενώ σε υψηλότερες τιμές (100-1000mg/L), υπεύθυνες θεωρήθηκαν οι αντιδράσεις εναλλαγής. Η εκρόφηση στην πρώτη περίπτωση ήταν μηδαμινή, ενώ στην δεύτερη ήταν σημαντική. Από αυτά τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η παρατηρούμενη τάση ενός μετάλλου να προσροφάται σε επιφάνειες εδαφικών στοιχείων εξαρτάται και από τη συγκέντρωσή του (Alloway 1995; McBride, 1994; US EPA, 1985).

2.1.2.2 Νικέλιο

Το νικέλιο στη φυσική του μορφή είναι ένα ασημί-λευκό, σκληρό και ελατό μέταλλο. Είναι καλός αγωγός θερμότητας και ηλεκτρισμού και στις ενώσεις που σχηματίζει προσδίδει ένα μπλε ή πράσινο χρώμα. Το νικέλιο είναι ένα από τα στοιχεία που υπάρχουν σε μεγαλύτερη αφθονία στο περιβάλλον. Οι συγκεντρώσεις του στον φλοιό της Γης είναι της τάξης των 75 mg/kg, αλλά η περιεκτικότητά του στα διαφορετικά πετρώματα ποικίλει. Το νικέλιο μπορεί να εξαχθεί από θειούχα και οξειδωμένα μεταλλεύματα, όπως οι λατερίτες και πεντλαντίτες και οι πιο συνηθισμένες χρήσεις του είναι στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, στην παραγωγή κραμάτων, μπαταριών Ni-Cd, ηλεκτρονικού εξοπλισμού και καταλυτών, νομισμάτων και επιμεταλλώσεων, καθώς και σε προϊόντα πετρελαίου (Alloway 1995; <http://www.lenntech.com/periodic/elements/index.htm>).

Το νικέλιο ενδέχεται να συμβάλλει ουσιαστικά σε μεταβολικές διεργασίες ανώτερων φυτών, ζώων αλλά και του ανθρώπου, ενώ έχει αποδειχθεί επίσης σημαντικό στην ανάπτυξη ορισμένων μικροοργανισμών. Η μειωμένη πρόσληψη νικελίου μπορεί να προκαλέσει διαταραγμένο μεταβολισμό στο ήπαρ, μειωμένη απορρόφηση σιδήρου και μειωμένη ενζυμική δραστηριότητα. Από την άλλη, σε υπερβολικές συγκεντρώσεις το νικέλιο μπορεί να έχει τοξικές επιδράσεις σε φυτά και ζώα (Alloway 1995). Σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου από υπερβολική πρόσληψη νικελίου περιλαμβάνουν: ζαλάδες, πνευμονικό εμβολισμό, πνευμονίτιδα, αναπνευστική ανεπάρκεια, εκ γενετής ελαττώματα, άσθμα και χρόνια βρογχίτιδα, καρδιακές διαταραχές και αυξημένες πιθανότητες εκδήλωσης καρκίνου στους πνεύμονες, στη ρινική κοιλότητα, στο λάρυγγα και στον προστάτη. Ο κύριος τρόπος με τον οποίο ο άνθρωπος μπορεί να προσλάβει μεγάλες ποσότητες νικελίου είναι μέσω της κατανάλωσης λαχανικών που προέρχονται από ρυπασμένα εδάφη. Ακόμα, οι καπνιστές προσλαμβάνουν επιπλέον ποσότητες νικελίου, μέσω των πνευμόνων τους.

Η περιεκτικότητα νικελίου στα εδάφη ποικίλει ανάλογα με το είδος και μπορεί να κυμαίνεται από 0.2 έως 450 ppm (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/index.htm>). Οι παράγοντες που κατά κύριο λόγο επηρεάζουν τα επίπεδα νικελίου στο έδαφος είναι το είδος του υλικού προέλευσης του εκάστοτε εδάφους, η εφαρμογή ιλύος και ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος, καθώς και η ατμοσφαιρική απόθεση των εκπομπών που προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων και τις δραστηριότητες εξόρυξης νικελίου. Ένας άλλος παράγοντας είναι η εφαρμογή λιπασμάτων στο έδαφος, η οποία όμως έχει μικρότερη επίδραση, αφού οι περιεκτικότητες των περισσότερων λιπασμάτων σε νικέλιο είναι πολύ χαμηλές (Alloway 1995).

Το νικέλιο μπορεί να υπάρξει σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις στη φύση, αλλά η Ni^{2+} είναι η μόνη που παραμένει σταθερή στο μεγάλο εύρος τιμών pH και δυναμικού

οξειδοαναγωγής που συναντώνται στο έδαφος. Ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει την κατανομή του νικελίου μεταξύ της στερεής και της υγρής φάσης του εδάφους είναι το pH, ενώ παράγοντες όπως η περιεκτικότητα σε άργιλο και οξείδια Fe και Mn είναι δευτερεύουσας σημασίας. Ακόμα τόσο η φόρτιση του εδάφους σε νικέλιο, όσο και η κατιονεναλλακτική ικανότητα (CEC) φαίνεται να επηρεάζουν. Πιο συγκεκριμένα, σε όξινα εδάφη (ή/και σε χαμηλές τιμές CEC) η κινητικότητα του νικελίου είναι μεσαίου επιπέδου, ενώ σε ουδέτερα έως αλκαλικά εδάφη (ή/και σε υψηλές τιμές CEC) είναι αρκετά χαμηλή. Όταν το pH του εδαφικού διαλύματος παίρνει τιμές μεγαλύτερες από 8, οι μορφές με τις οποίες είναι πιθανότερο να συναντάται το νικέλιο είναι είτε ως σύμπλοκο υδροξυλίου ($\text{Ni}(\text{OH})^+$), είτε ως δισθενές κατιόν. Αντίθετα σε όξινες συνθήκες οι κύριες μορφές νικελίου είναι Ni^{2+} , NiSO_4^0 και NiHPO_4 . Η χημειορόφηση του νικελίου ευνοείται σε $\text{pH} > 6$, ενώ σε μικρότερες τιμές καθίσταται εναλλάξιμο και ευδιάλυτο. Υπό αναγωγικές συνθήκες, ενδέχεται να λάβει χώρα ενσωμάτωση του Ni^{2+} σε θειούχες ενώσεις, που περιορίζουν την κινητικότητά του. Το νικέλιο είναι ένα αρκετά ηλεκτραρνητικό στοιχείο και συνεπώς μπορεί να σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με οργανικό υλικό. Επιπλέον, εξαιτίας του μικρού μεγέθους του, το Ni^{2+} συνδέεται εύκολα με οκταεδρικές θέσεις, με αποτέλεσμα να μπορεί να συν-κατακρημνίζεται με τη μορφή οξειδίων Mn και Fe. Η μορφή με την οποία το νικέλιο είναι πιθανότερο να κατακρημνιστεί στο έδαφος ως στερεή φάση είναι NiFe_2O_4 (Alloway 1995; McBride, 1994). Ο σχηματισμός συμπλόκων με ανόργανους και οργανικούς υποκαταστάτες αυξάνει την κινητικότητα του νικελίου στο έδαφος (US EPA, 1985).

2.1.2.3 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος στη φυσική του μορφή είναι ένα μπλε-λευκό στιλπνό, αρκετά μαλακό και ελατό μέταλλο, ανθεκτικό στη διάβρωση, αλλά με χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Μπορεί να βρεθεί σε μεταλλεύματα μαζί με ψευδάργυρο, αργίλιο και χαλκό και χρησιμοποιείται στην διαδικασία παραγωγής μπαταριών, πυρομαχικών, κεριών, σωληνώσεων, καλωδίων, ηλεκτροδίων, γυάλινων αντικειμένων, καθώς και ως χρωστική ουσία σε βαφές (Mulligan et al., 2001; <http://www.lenntech.com/periodic/elements/index.htm>).

Ο μόλυβδος δεν αποτελεί απαραίτητο συστατικό για την ανάπτυξη φυτών και ζώων, αλλά αντίθετα μπορεί να έχει τοξικές επιδράσεις, κυρίως στα ζώα (π.χ. δηλητηριώδες σε θηλαστικά). Επιπλέον, ενδέχεται να προκαλέσει αρνητικές επιδράσεις και σε διεργασίες στις οποίες εμπλέκονται μικροβιακοί πληθυσμοί. Η ανησυχία σχετικά με τον μόλυβδο σχετίζεται με το γεγονός ότι αφού απελευθερωθεί στο περιβάλλον, ο χρόνος παραμονής του στα εδάφη είναι αρκετά εκτεταμένος, σε τέτοιο βαθμό που μπορεί να θεωρηθεί μόνιμος ρύπος σε σύγκριση με άλλους. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος του μολύβδου στο έδαφος δεν είναι διαθέσιμο στο ανώτερο τμήμα των φυτών, αφού συνήθως συσσωρεύεται στις ρίζες. Επομένως, ο κίνδυνος για την υγεία πηγάζει από το γεγονός ότι μπορεί να υπάρξει ρύπανση των φυτών με σωματίδια εδάφους και επακόλουθη κατάποση εδάφους από τον άνθρωπο ή από ζώα (Alloway 1995; McBride, 1994). Η πρόσληψη μολύβδου από τον άνθρωπο μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στη βιοσύνθεση της αιμοσφαιρίνης, οδηγώντας σε αναιμία, αύξηση της πίεσης του αίματος, βλάβες στους νεφρούς, αποβολές, διαταραχές στο νευρικό σύστημα, εγκεφαλικές βλάβες, προβλήματα γονιμότητας, καθώς και μειωμένη ικανότητα μάθησης και διαταραχές συμπεριφοράς σε παιδιά (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/index.htm>).

Ο μόλυβδος μπορεί να βρεθεί φυσικά στο έδαφος με τη μορφή ορυκτών, κυρίως PbS, PbCO₃, PbSO₄, και PbCrO₄. Το μεγαλύτερο μέρος του μολύβδου που βρίσκεται στο περιβάλλον όμως, προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές, γεγονός που τον καθιστά έναν ευρέως διαδεδομένο ρύπο σε διαφόρων ειδών περιοχές, με εξαίρεση αυτές που απέχουν από πυκνοκατοικημένες ζώνες, ή έχουν αστικοποιηθεί σχετικά πρόσφατα. Οι κύριες πηγές ρύπανσης εδαφών με μόλυβδο περιλαμβάνουν δραστηριότητες εξόρυξης, την εφαρμογή ιλός στο έδαφος, την καύση ορυκτών καυσίμων και στερεών αποβλήτων και τη ρύπανση από εξατμίσεις μέσω μεταφοράς (Alloway 1995; Mulligan et al., 2001; <http://www.lenntech.com/periodic/elements/index.htm>).

Υπάρχουν δύο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις του μολύβδου (Pb²⁺ και Pb⁴⁺), αλλά στο έδαφος υπερισχύει η δισθενής μορφή. Ο μόλυβδος είναι το λιγότερο ευκίνητο μέταλλο στο έδαφος, κυρίως υπό αναγωγικές και μη-όξινες συνθήκες, αλλά και υπό οξειδωτικές συνθήκες η διαλυτότητα του Pb²⁺, επίσης μειώνεται με την αύξηση του pH. Σε υψηλότερες τιμές pH ευνοούνται η συμπλοκοποίηση του μολύβδου με οργανικούς υποκαταστάτες, η οποία αυξάνει τη διαλυτότητά του, η χημειορόφηση σε οξείδια (Fe και Mn) και αργιλικά υλικά, καθώς και η κατακρήμνιση ως υδροξείδια, ανθρακικές ή φωσφορικές ενώσεις. Επιπλέον, ο μόλυβδος έχει την ικανότητα να βιοσυσσωρεύεται σε επιφάνειες εδαφικών στοιχείων πλούσιων σε χουμικά υλικά (Alloway 1995; McBride, 1994; US EPA, 1985).

2.1.3 Μέθοδοι αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένων με μέταλλα

Υπάρχει ποικιλία μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί με μέταλλα. Αυτές οι τεχνολογίες μπορούν να χωριστούν σε πέντε κύριες κατηγορίες, ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο προσεγγίζουν την αποκατάσταση και περιλαμβάνουν τεχνολογίες απομόνωσης (isolation), ακινητοποίησης (immobilization), μείωσης τοξικότητας (toxicity reduction), φυσικού διαχωρισμού (physical separation) και εξαγωγής (extraction). Σε αυτούς τους γενικούς τρόπους προσέγγισης βασίζονται οι μέθοδοι αποκατάστασης για πολλά είδη ρύπων στο υπέδαφος. Σε αρκετές περιπτώσεις, χρησιμοποιείται συνδυασμός περισσότερων μεθόδων, με σκοπό την εύρεση της αποδοτικότερης λύσης (Evanko and Dzombak, 1997). Οι πιο γνωστές μέθοδοι που υπάγονται στις παραπάνω κατηγορίες είναι (Alloway 1995; Evanko and Dzombak, 1997; Gadd, 2010; Guo et al., 2006; Marques et al., 2011; Mulligan et al., 2001):

- Τεχνολογίες απομόνωσης: σκοπό έχουν την αποτροπή της μετακίνησης των ρύπων, μέσω της συγκράτησής τους εντός μιας ορισμένης περιοχής. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει μεθόδους όπως, εδαφική κάλυψη και υπόγεια φράγματα και πραγματοποιείται στο πεδίο (*in situ*). Ως μέθοδος απομόνωσης θα μπορούσε να χαρακτηριστεί και η εκσκαφή και μεταφορά του ρυπασμένου εδάφους σε ειδικό χώρο υγειονομικής ταφής.
- Τεχνολογίες ακινητοποίησης: περιλαμβάνουν τεχνολογίες σχεδιασμένες για τη μείωση της κινητικότητας των ρύπων, μεταβάλλοντας τα φυσικά χαρακτηριστικά του ρυπασμένου εδάφους ή την τάση των ρύπων να διηθούνται σε αυτό. Οι κύριες τεχνολογίες τέτοιου είδους είναι η στερεοποίηση, η σταθεροποίηση και η υαλοποίηση και μπορούν να πραγματοποιηθούν τόσο *in situ*, όσο και *ex situ*.
- Τεχνολογίες μείωσης τοξικότητας ή/και κινητικότητας: εδώ λαμβάνει χώρα μεταβολή της μορφής των μετάλλων με χρήση χημικών ή/και βιολογικών μεθόδων, *in situ* και *ex situ*. Περιλαμβάνουν χημικές αντιδράσεις οξείδωσης, αναγωγής και εξουδετέρωσης, τη χρήση

διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων, μεθόδους βιοαποκατάστασης όπως βιοσυσσώρευση, φυτοαποκατάσταση (φυτοεξαγωγή, φυτοσταθεροποίηση, ριζοδιήθηση), βιοεκχύλιση, καθώς και βιοχημικές διεργασίες. Σε αυτή την κατηγορία θα μπορούσε να συμπεριληφθεί η μέθοδος της πλημμύρισης, η οποία εφαρμόζεται ιδιαίτερα στην περίπτωση ρύπανσης με κάδμιο και αποσκοπεί στην πρόκληση αναγωγικών συνθηκών στο έδαφος και στην μετατροπή του καδμίου σε αδιάλυτο CdS.

- Τεχνολογίες φυσικού διαχωρισμού: περιλαμβάνουν *ex situ* διεργασίες που σκοπό έχουν τον διαχωρισμό των ρυπασμένων υλικών από το υπόλοιπο τμήμα του εδάφους, εκμεταλλευόμενες ορισμένα χαρακτηριστικά των μετάλλων και του εδάφους (π.χ. μέγεθος και πυκνότητα σωματιδίων, επιφανειακές και μαγνητικές ιδιότητες εδάφους).
- Τεχνολογίες εξαγωγής: αποσκοπούν στην εξαγωγή του ρυπασμένου τμήματος του εδάφους *in situ* ή *ex situ*. Παραδείγματα τέτοιων τεχνολογιών είναι η εδαφική πλύση (soil washing), η πυρομεταλλουργική εξαγωγή, η θερμική εκρόφιση, η επί τόπου εδαφική έκπλυση (soil flushing) και η ηλεκτροκινητική διεργασία.

Οι περισσότερες από τις προαναφερόμενες μεθόδους, παρά το γεγονός ότι είναι αποδοτικές, συχνά έχουν οικονομικούς και υλικοτεχνικούς περιορισμούς και διαταράσσουν ή εμποδίζουν την αποκατάσταση της περιβαλλοντικής ισορροπίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την περεταίρω ανάπτυξη τεχνικών, οι οποίες είναι οικονομικά αποδοτικές, αειφορικές και δεν διαταράσσουν σε μεγάλο βαθμό το περιβάλλον. Μία από αυτές τις μεθόδους, η οποία θεωρείται από τις πλέον υποσχόμενες, είναι η σταθεροποίηση/ακινητοποίηση μετάλλων με χρήση πρόσθετων υλικών (amendments), ή αλλιώς εδαφοβελτιωτικών (Guo et al., 2006; Illera et al., 2004; Kumpiene et al., 2008; Lee et al., 2009; Marques et al., 2011; Tica et al., 2011).

2.2 Σταθεροποίηση/ακινητοποίηση μετάλλων με χρήση εδαφοβελτιωτικών

2.2.1 Κύρια στοιχεία της μεθόδου

Όπως υποδηλώνει και η ίδια ονομασία της, η μέθοδος της σταθεροποίησης/ακινητοποίησης συνίσταται στον περιορισμό της κινητικότητας και διαθεσιμότητας των μετάλλων στο έδαφος, με απώτερο σκοπό τη μείωση των ενδεχόμενων δυσμενών επιδράσεων των μετάλλων σε περιβαλλοντικούς αποδέκτες, όπως μικροοργανισμοί, φυτά, ζώα, υδάτινα σώματα και άνθρωποι. Ένας τρόπος εφαρμογής αυτής της μεθόδου είναι μέσω της επί τόπου (*in situ*) χρήσης πρόσθετων σταθεροποιητικών υλικών στο έδαφος, ή αλλιώς εδαφοβελτιωτικών (amendments) (Guo et al., 2006; Illera et al., 2004; Lee et al., 2009; Kumpiene et al., 2008; Tica et al., 2011). Η μέθοδος αυτή έχει τις ρίζες της στην γεωργία, δεδομένου ότι εδώ και αρκετό καιρό, εδαφοβελτιωτικά και συγκεκριμένα οργανικό υλικό, ασβέστης και φωσφορικές ενώσεις, χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση της ανάπτυξης των φυτών, την αντιμετώπιση της έλλειψης θρεπτικών και την μείωση της φυτοτοξικότητας σε καλλιέργειες (Kumpiene et al., 2008).

Η μέθοδος της σταθεροποίησης/ακινητοποίησης βασίζεται στο γεγονός ότι τα μέταλλα μπορούν να υπάρχουν σε ποικίλες χημικές μορφές στο έδαφος (§ 2.1.1) και ότι αυτές οι μορφές δεν είναι μόνιμες, δηλαδή υπάρχει δυνατότητα εναλλαγής μεταξύ αυτών, ανάλογα με τις μεταβολές στις συνθήκες του εδαφικού περιβάλλοντος (Kumpiene et al., 2008; Marques et

al., 2011). Ουσιαστικά η μέθοδος αυτή αποσκοπεί στην αύξηση της ικανότητας του εδάφους να δεσμεύει και να κατακρατεί τα μέταλλα, χωρίς την μεταβολή της συγκέντρωσής τους (Illera et al., 2004; Marques et al., 2011; Tica et al., 2011). Οι κύριοι μηχανισμοί που ευθύνονται για την ακινητοποίηση μετάλλων κατά τη χρήση εδαφοβελτιωτικών έχουν αναλυθεί νωρίτερα (§ 2.1.1) και περιλαμβάνουν την εναλλαγή κατιόντων, την προσρόφηση, την επιφανειακή συμπλοκοποίηση και την κατακρήμνιση και συν-κατακρήμνιση. Οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν αυτές τις διεργασίες περιλαμβάνουν το pH του εδαφικού διαλύματος, την περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό και την περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά και άλλες θέσεις δέσμευσης. Η προσθήκη εδαφοβελτιωτικών ακινητοποίησης στο έδαφος επιδρά σε μία ή περισσότερες από αυτές τις παραμέτρους (Guo et al., 2006; Janoš et al., 2010; Kumpiene et al., 2008; Lee et al., 2009; Udeigwe et al., 2011).

Για παράδειγμα, ορισμένα υλικά έχουν την ικανότητα να διαλυτοποιούνται μερικώς παρέχοντας αλκαλικότητα στο έδαφος, το οποίο ενδεχομένως να είναι όξινο από τη φύση του ή να έχει ρυπανθεί με όξινο απόβλητο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα είτε την κατακρήμνιση αδιάλυτων φάσεων, είτε την ενίσχυση της ρόφησης των μετάλλων μέσω επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Ειδικότερα, οι επιφάνειες των ορυκτών έχουν θετικό φορτίο σε χαμηλές τιμές pH, εξαιτίας της ρόφησης πρωτονίων, και αποκτούν αρνητικό φορτίο καθώς το pH αυξάνεται, εξαιτίας της απομάκρυνσης των πρωτονίων από τις επιφάνειές τους. Καθώς το pH αυξάνεται τα κατιόντα σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες. Επιπλέον, η ενίσχυση της κατακράτησης μετάλλων μπορεί να λάβει χώρα και ανεξάρτητα από την μεταβολή του pH, εξαιτίας του μόνιμου φορτίου (CEC) των προστιθέμενων εδαφοβελτιωτικών υλικών (Querol et al., 2006).

Προφανώς, όλα τα παραπάνω εξαρτώνται άμεσα από τη φύση του εκάστοτε υλικού (Udeigwe et al., 2011). Συγκεκριμένα, τα εδαφοβελτιωτικά ακινητοποίησης μετάλλων περιλαμβάνουν μεγάλο εύρος υλικών, τα οποία μπορεί να είναι ανόργανα, οργανικά, ή συνδυασμός των δύο και να αποτελούν ακόμα και απόβλητα (αστικά, αγροτικά, βιομηχανικά). Τα κυριότερα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί τα τελευταία χρόνια περιλαμβάνουν τα εξής (Alburquerque et al., 2010; Alloway, 1995; Alvarenga et al., 2008; Bolan et al., 2003a; Bolan et al., 2003b; Cao et al., 2009; Florido et al., 2011; Guo et al., 2006; Hilber and Bucheli, 2010; Illera et al., 2004; Janoš et al., 2010; Kumpiene et al., 2008; Lee et al., 2009; Lothenbach et al., 1998; Marques et al., 2011; Navarro et al., 2011; Park et al., 2010; Querol et al., 2006; Tica et al., 2011; Udeigwe et al., 2011; US EPA, 2007; Walker et al., 2004):

- Ανόργανα υλικά: ασβεστολιθικά υλικά (lime) και άλλα υλικά με βάση το ασβέστιο, όπως CaO , Ca(OH)_2 , CaMgCO_3 και CaCO_3 , υλικά με βάση το αργίλιο, όπως $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, AlCl_3 , $\text{Al(NO}_3)_3$, υλικά με βάση τον σίδηρο, όπως οξείδια σιδήρου, θεικές και χλωριούχες ενώσεις σιδήρου, ορυκτά με κύριο συστατικό τον σίδηρο, ανθρακικές ενώσεις, φωσφορικές ενώσεις όπως απατίτης, υδροξυλαπατίτης, φωσφορικό οξύ, CaHPO_3 , $\text{Ca(H}_2\text{PO}_3)_2$, KH_2PO_4 , H_3PO_4 , και $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$, αδρανή υλικά απόβλητα λατομείου, κονιορτοποιημένη τέφρα, σκωρίες (χάλυβα, κλιβάνων), ζεόλιθοι (φυσικοί και τεχνητοί), διάφορα ορυκτά, όπως διατομίτης, γκαιτίτης, φερριυδρίτης, οστεάλευρα, βιομηχανικά υπο-προϊόντα όπως υπολείμματα βωξίτη, ερυθρά ιλύς (στερεό απόβλητο κατά τη διαδικασία παραγωγής αλούμινας), φωσφογύψος, δολομιτικά υλικά, οξείδια μαγγανίου, οξείδιο του μαγνησίου, αργιλικά ορυκτά, γαιάνθρακας, τέφρα βιοκαυσίμων, υλικά πλούσια σε γύψο, απόβλητα (σκόνες) από τσιμεντοβιομηχανίες, τσιμέντο Portland τέφρα ξύλων, προϊόντα καύσης άνθρακα, ιπτάμενη τέφρα, ένα είδος άσβεστου που

προκύπτει από την διαδικασία παραγωγής ζάχαρης (sugar beet lime), μοντμοριλλονίτης, Al-μοντμοριλλονίτης και ιλύς από χαλίκια (gravel sludge)

- Οργανικά υλικά: ιλύες από μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων, βιοστερεά, οικιακά απόβλητα, κόμποστ ποικίλων προελεύσεων (π.χ. από φύλλα ελιάς και στερεά απόβλητα ελαιολιτριβείου, υπολείμματα τροφών, απόβλητα κήπου, αγροτικά υποπροϊόντα, απόβλητα ζώων, βιοστερεά), αναερόβια χωνευμένα υλικά, αστικά στερεά απορρίμματα, αγροβιομηχανικά απόβλητα, κοπριές ζώων (π.χ. πουλερικών, βοοειδών κ.α), ιλύς από ζαχαρότευτλα, άχυρα, φλοιούς δέντρων και πριονίδια, ενεργός άνθρακας, χαρτοπολτός από βιομηχανίες χαρτοποιίας, απόβλητα κήπων και ξύλα, υποπροϊόντα από την διαδικασία παραγωγής αιθανόλης (βιοκαυσίμων), χουμικές ενώσεις εξαγόμενες από το έδαφος, τύρφη, λιγνίτης

Όσον αφορά στα ανόργανα υλικά, τα πλέον διαδεδομένα είναι αυτά ασβεστολιθικής και φωσφορικής φύσεως και χρησιμοποιούνται κυρίως για την ρύθμιση του pH του εδάφους συνήθως σε αλκαλικές τιμές για τη μείωση της διαθεσιμότητας και τοξικότητας μετάλλων (US EPA, 2007). Συγκεκριμένα, η ασβέστωση (liming) του εδάφους αποτελεί συνήθη πρακτική για την επίτευξη αλκαλικού pH, τόσο για την βελτίωση της ποιότητας του εδάφους, όσο και για την ενίσχυση της ρόφησης (συμπλοκοποίηση) ή κατακρήμνισης μετάλλων. Επιπλέον, συνήθης είναι και η ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας του εδάφους με την προσθήκη κατάλληλων υλικών, όπως είναι τα βιομηχανικά ορυκτά, αλλά και τα ασβεστολιθικά υλικά, τα οποία αυξάνουν την CEC (Alloway, 1995; Bolan et al., 2003b; Guo et al., 2006; Illera et al., 2004; Janoš et al., 2010; McBride, 1994;).

Από την άλλη, τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο ως εδαφοβελτιωτικά είναι η ιλύς από μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων, καθώς και διάφορα είδη κόμποστ. Η χρήση των οργανικών υλικών ως εδαφοβελτιωτικά αποσκοπεί κυρίως στην βελτίωση των ιδιοτήτων και της ποιότητας του εδάφους και στην ενίσχυσή του με θρεπτικά συστατικά. Παρόλα αυτά, η εφαρμογή τους για την μείωση της διαθεσιμότητας μετάλλων, έχει ενταθεί αρκετά, ειδικά τα τελευταία χρόνια (Guo et al., 2006; US EPA, 2007).

Επιπλέον, ορισμένα παραδείγματα συνδυασμού οργανικών και ανόργανων υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί τελευταία είναι αλκαλικά-σταθεροποιημένα βιοστερεά, κόμποστ ενισχυμένο με ζεόλιθο και μπεντονίτη και συνδυασμός τύρφης και ιπτάμενης τέφρας (Bolan et al., 2003b; Janoš et al., 2010; van Herwijnen et al., 2007;).

Η επιλογή του κατάλληλου εδαφοβελτιωτικού υλικού εξαρτάται από τη διαθεσιμότητά του, το είδος του ρύπου και το κόστος του υλικού (Udeigwe et al., 2011). Η εφαρμογή των υλικών αυτών στο πεδίο συνίσταται στην εναπόθεσή τους σε περιοχές πλησίον βιομηχανικών δραστηριοτήτων ή οπουδήποτε αλλού απαιτείται, και στην ανάμιξή τους με το έδαφος ώστε να επιτευχθεί ομογενής κατανομή τους σε αυτό. Η διαδικασία αυτή θα πρέπει να γίνεται με τρόπο που να διαταράσσει όσο το δυνατόν λιγότερο το εκάστοτε οικοσύστημα (Hilber and Bucheli, 2010; Kumpiene et al., 2008). Σε κάθε περίπτωση ο τρόπος εφαρμογής των εδαφοβελτιωτικών, εξαρτάται από το είδος του υλικού και την περιεκτικότητά του σε υγρασία (US EPA, 2007).

Η σταθεροποίηση/ακίνητοποίηση με εδαφοβελτιωτικά είναι μία από τις πλέον χρησιμοποιούμενες μεθόδους σε μελέτες πιλοτικής κλίμακας για την αποκατάσταση

περιοχών ρυπασμένων με μέταλλα (Marques et al., 2011). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι διαθέτει αρκετά πλεονεκτήματα, μεταξύ των οποίων τα κυριότερα είναι τα εξής (Alburquerque et al., 2010; Florido et al., 2011; Guo et al., 2006; Hilber and Bucheli, 2010; Illera et al., 2004; Lee et al., 2009; Lin and Zhou, 2009; Marques et al., 2011; Querol et al., 2006; Tica et al., 2011; Udeigwe et al., 2011; US EPA, 2007; van Herwijnen et al., 2007):

- είναι μια απλή μέθοδος στην εφαρμογή της και αρκετά αποτελεσματική
- μπορεί να εφαρμοστεί *in situ*, χωρίς να απαιτεί ιδιαίτερα εξειδικευμένο εξοπλισμό
- υπάρχει ποικιλία εύκολα διαθέσιμων υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικά, τόσο ανόργανα όσο και οργανικά
- μπορούν να χρησιμοποιηθούν απόβλητα ως εδαφοβελτιωτικά, γεγονός που συνεπάγεται τη μείωση των προβλημάτων διαχείρισης, αποθήκευσης και διάθεσής τους, οδηγώντας στην επαναξιοποίησή τους
- είναι περιβαλλοντικά φιλική μέθοδος, αφού δεν μεταφέρει τη ρύπανση από τη μία περιοχή στην άλλη και εφόσον γίνει σωστά, δεν απελευθερώνει επιπλέον ποσότητες ρύπων, όπως γίνεται π.χ. με την εκσκαφή
- είναι ταχύτερα αποδοτική σε σχέση με τη φυτοεξυγίανση, δεδομένου ότι ορισμένα φυτά απαιτούν μεγαλύτερο χρόνο για την ανάπτυξη ικανοποιητικής βιομάζας
- μετά την ακινητοποίηση φυτοτοξικών μετάλλων, ενδέχεται να είναι δυνατή η αναβλάστηση της περιοχής
- η εφαρμογή εδαφοβελτιωτικών στο έδαφος μπορεί να επηρεάσει πολλές διεργασίες, βελτιώνοντας την ποιότητα του εδάφους, συγκεκριμένα τις φυσικοχημικές ιδιότητες (ρύθμιση του pH, προσθήκη οργανικού υλικού, παροχή θρεπτικών συστατικών, αύξηση της ικανότητας κατακράτησης νερού του εδάφους, ενίσχυση μικροβιακών πληθυσμών κ.α.) και την γονιμότητα του εδάφους
- η τεχνική της επί τόπου σταθεροποίησης με την εφαρμογή εδαφοβελτιωτικών αντιμετωπίζεται ως μια πιο ρεαλιστική και οικονομικά αποδοτική επιλογή για εκτεταμένες βιομηχανικές περιοχές ή και τις αγροτικές περιοχές γύρω από αυτές, για χώρους διάθεσης αποβλήτων ή ρυπασμένα εδάφη
- είναι μια οικονομικά αποδοτική μέθοδος, σε σχέση με άλλες, αν ληφθούν υπόψη όλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα και ειδικότερα το κόστος των χρησιμοποιούμενων υλικών και το κόστος εφαρμογής της (*in situ*)
- είναι δυνατή η χρήση της σε συνδυασμό με μεθόδους βιοαποκατάστασης (φυτοεξυγίανση ή χρήση μικροβιακών πληθυσμών)

Εκτός όμως από τα παραπάνω πλεονεκτήματα, η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται και από ορισμένα μειονεκτήματα που θα μπορούσαν να επηρεάσουν την αποδοτικότητά της (Alburquerque et al., 2010; Clemente et al., 2010; Hilber and Bucheli, 2010; Marques et al., 2011; Park et al., 2010; US EPA, 2007; van Herwijnen et al., 2007):

- προσθήκη μεγάλης ποσότητας εδαφοβελτιωτικού υλικού ενδέχεται να επηρεάσει τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του εδάφους, όπως τη φυσική και χημική τροποποίηση των εδαφικών πόρων, το pH, την οξειδωτική κατάσταση κλπ.
- τα οργανικά εδαφοβελτιωτικά έχουν συνήθως ισχυρή οσμή, γεγονός που επηρεάζει την δυνατότητα εφαρμογής τους σε περιοχές κοντά σε οικισμούς
- η χρήση ορισμένων οργανικών υλικών θα μπορούσε να οδηγήσει σε μείωση της παροχής θρεπτικών συστατικών σε φυτά και μικροοργανισμούς, ή στην απελευθέρωση ρύπων

(π.χ. N, P, οργανικοί ρύποι και μέταλλα) που ήταν ήδη δεσμευμένοι στα υλικά αυτά (π.χ. κόμποστ)

- απαιτείται μακροχρόνια παρακολούθηση της περιοχής μετά την εφαρμογή της μεθόδου, εξαιτίας της πιθανότητας μετέπειτα απελευθέρωσης των μετάλλων σε φυτά, ζώα ή υπόγεια ύδατα. Αυτό ενδέχεται να συμβεί κυρίως με τα οργανικά εδαφοβελτιωτικά, τα οποία μετά από ορισμένο διάστημα πιθανόν να βιοαποδομηθούν. Για παράδειγμα, οι Clemente et al. (2010) αναφέρουν ότι μετά από δύο χρόνια εφαρμογής κόμποστ πράσινων αποβλήτων (φυτικών αποβλήτων, κλαδέματα) υπήρξε αύξηση στην κινητικότητα και διαλυτότητα μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα
- παρόλο που το κόστος εφαρμογής της μεθόδου είναι χαμηλό, στο συνολικό κόστος θα πρέπει να συμπεριλαμβάνεται και το κόστος μακροχρόνιας παρακολούθησης της περιοχής μετά την εφαρμογή των υλικών

Εξαιτίας των μειονεκτημάτων που ενδέχεται να παρουσιάζουν ορισμένα οργανικά εδαφοβελτιωτικά, έχει αναπτυχθεί η έρευνα σχετικά με την περεταίρω επεξεργασία τους, για την αποφυγή πιθανών προβλημάτων που θα μπορούσαν να δημιουργηθούν μετά την εφαρμογή τους στο έδαφος. Μεταξύ των ποικίλων τρόπων επεξεργασίας αυτών των υλικών είναι η μετατροπή τους σε biochar μέσω πυρόλυσης.

2.2.2 Biochar

2.2.2.1 Προέλευση και ιδιότητες

Σύμφωνα με αναφορά της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (Verheijen et al., 2010), το biochar ορίζεται ως: "κάρβουνο (βιομάζα που έχει υποστεί πυρόλυση σε περιβάλλον με μηδενική ή χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο) για το οποίο, χάρη στις έμφυτες ιδιότητές του, υπάρχει επιστημονική συναίνεση ότι η εφαρμογή του σε συγκεκριμένη τοποθεσία αναμένεται να δεσμεύσει άνθρακα με αειφορικό τρόπο και ταυτόχρονα να βελτιώσει την ποιότητα του εδάφους (στο παρόν και στο μέλλον), αποφεύγοντας βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες επιβλαβείς επιδράσεις στο περιβάλλον, καθώς και στην υγεία ζώων και ανθρώπων".

Η έμπνευση για το biochar προέρχεται από τα ανθρωπογενώς σχηματιζόμενα εδάφη *Terra Preta* στον Αμαζόνιο, όπου ανθρακοποιημένο υλικό μαζί με άλλα οργανικά ή ανόργανα υλικά, πιθανόν να είχαν προστεθεί στο έδαφος από τους ιθαγενείς με σκοπό την βελτίωση της γονιμότητάς του. Χαρακτηριστικό είναι ότι τα εδάφη *terra preta* περιέχουν ίσως και πάνω από τρεις φορές περισσότερο οργανικό άνθρακα από το έδαφος πάνω στο οποίο έχουν δημιουργηθεί. Επιπλέον, περιέχουν περισσότερο P, Ca και χουμικά από τα γύρω εδάφη και παρουσιάζουν αυξημένη γονιμότητα σε σχέση με αυτά, μέχρι και σήμερα, μετά από χιλιάδες χρόνια. Επιπλέον, ανθρακοποιημένα υλικά από πυρκαγιές, ή αλλιώς πυρογενής μαύρος άνθρακας (pyrogenic black carbon) έχουν βρεθεί σε πολλά εδάφη σε όλο τον κόσμο και στην Ευρώπη, όπου ο άνθρακας στη συγκεκριμένη μορφή αποτελεί μεγάλο μέρος του συνολικού οργανικού άνθρακα του εδάφους. Σε μια προσπάθεια δημιουργίας εδαφών με τις ίδιες ιδιότητες των *terra preta*, ξεκίνησε η έρευνα σχετικά με το biochar (Barrow, 2012; Verheijen et al., 2010).

Η κύρια μέθοδος παραγωγής biochar είναι η πυρόλυση. Η διεργασία αυτή συνίσταται στην θερμική αποδόμηση οργανικών υλικών (βιομάζα) μέσω της θέρμανσής τους απουσία οξυγόνου. Πρακτικά δεν είναι δυνατή η επίτευξη περιβάλλοντος με μηδενική περιεκτικότητα

σε οξυγόνο, επομένως αναμένεται να λάβει χώρα και ένα μικρό ποσοστό οξείδωσης. Στην προκειμένη περίπτωση, ο βαθμός οξείδωσης του οργανικού υλικού είναι σχετικά μικρός συγκρινόμενος με τη διεργασία της καύσης, κατά την οποία λαμβάνει χώρα σχεδόν εξ ολοκλήρου οξείδωση του υλικού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό άνθρακα να παραμένει στη στερεή φάση και να μην απελευθερώνεται ως CO₂ στην ατμόσφαιρα. Παρόλα αυτά, με την πυρόλυση μεγάλο μέρος του άνθρακα εξακολουθεί να μην ανακτάται στο στερεό προϊόν, παρά μετατρέπεται σε αέρια ή υγρά προϊόντα (βιο-έλαιο). Τα παραγόμενα αέρια είναι εύφλεκτα και περιλαμβάνουν μεθάνιο και άλλους υδρογονάνθρακες που μπορούν να συμπυκνωθούν και να δημιουργήσουν ένα υπόλειμμα τύπου πίσσας/ελαίου, το οποίο περιέχει και μικρές ποσότητες νερού. Τόσο τα αέρια όσο και τα υγρά προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα. Το εναπομείναν στερεό υλικό είναι το εξανθράκωμα, το οποίο καλείται biochar, όταν παράγεται με σκοπό την εφαρμογή του στο έδαφος. Οι αναλογίες στις οποίες παράγονται τα τρία προϊόντα της πυρόλυσης (αέριο, υγρό και στερεό) εξαρτώνται από το είδος του οργανικού υλικού που επεξεργάζεται (πρώτη ύλη), καθώς και από τις συνθήκες λειτουργίας της πυρόλυσης, δηλαδή τη θερμοκρασία, το ρυθμό θέρμανσης και το χρόνο λειτουργίας/παραμονής. Οι συνθήκες αυτές μπορούν να βελτιστοποιηθούν, ώστε να παράγονται ικανές ποσότητες των επιθυμητών υλικών, με τις επιθυμητές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, υψηλή παραγωγή βιο-ελαίου επιτυγχάνεται σε χαμηλή θερμοκρασία, υψηλό ρυθμό θέρμανσης και χαμηλό χρόνο παραμονής αερίων, ενώ σε υψηλή θερμοκρασία, χαμηλό ρυθμό θέρμανσης και υψηλό χρόνο παραμονής αερίων αυξάνεται η απόδοση σε αέρια. Για την αύξηση της απόδοσης σε στερεό υλικό, δηλαδή σε biochar, απαιτούνται χαμηλή θερμοκρασία και χαμηλός ρυθμός θέρμανσης. Ανάλογα με τον χρόνο λειτουργίας και τη θερμοκρασία, διακρίνονται τρία είδη πυρόλυσης, η συμβατική αργή πυρόλυση, η ταχεία πυρόλυση και η ακαριαία (flash) πυρόλυση (Kwapinski et al., 2010; Lehmann et al., 2011; Maschio et al., 1992; Verheijen et al., 2010). Οι συνθήκες λειτουργίας για αυτές τις τρεις κατηγορίες φαίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Εύρη συνθηκών λειτουργίας για διεργασίες πυρόλυσης (Maschio et al., 1992)

	<i>Συμβατική Πυρόλυση</i>	<i>Ταχεία Πυρόλυση</i>	<i>Ακαριαία Πυρόλυση</i>
Θερμοκρασία Λειτουργίας (°C)	300-700	600-1000	800-1000*
Ρυθμός Θέρμανσης (°C/s)	0.1-1	10-200	≥1000
Χρόνος Παραμονής στερεών (s)	600-6000	0.5-5	<0.5
Μέγεθος Σωματιδίων (mm)	5-50	<1	Σκόνη

* Μέχρι και 2000 με ηλιακά καμίνια

Όπως προκύπτει λοιπόν και από τον Πίνακα 2 το καταλληλότερο είδος πυρόλυσης για την παραγωγή biochar είναι η συμβατική αργή πυρόλυση.

Όσον αφορά στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των biochar αυτές περιλαμβάνουν μεγάλο εύρος οργανικών υλικών, τα οποία μπορεί να είναι και απόβλητα. Ορισμένα παραδείγματα είναι αγροτικά, αγρο-βιομηχανικά και αστικά απόβλητα, όπως ξύλο, φλοιός δέντρων, υπολείμματα καλλιεργειών, απόβλητα ελαιοτριβείων, απόβλητα πτηνοτροφείων, κοπριές, ιλύες, φλοιός σιταριού, κελύφη καρυδιών, χαρτοπολτός, άλλα λιγνοκυτταρινικά υλικά, κόμποστ, φύκια, υδρόβια φυτά, κ.α.. Η καταλληλότητα ενός υλικού ως πρώτη ύλη για την παραγωγή biochar εξαρτάται από χημικές, φυσικές, περιβαλλοντικές, καθώς και οικονομικές και υλικοτεχνικές παραμέτρους. Επιπρόσθετα, η διαθεσιμότητα

κάποιου υλικού, καθώς και ο τόπος και η χρονική περίοδος όπου θα είναι διαθέσιμο, καθορίζει και την οικονομική αξία και βιωσιμότητα ενός biochar. Σχετικά με αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι η χρήση αποβλήτων για την παραγωγή biochar αποτελεί μια συμφέρουσα επιλογή, δεδομένου ότι υπάρχουν σε μεγάλη αφθονία και ποικιλία και επιπλέον, με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μείωση των προβλημάτων διαχείρισής τους. Ακόμα, σε σχέση με άλλες τεχνολογίες και μεθόδους διαχείρισης αποβλήτων, όπως η διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων, η αναερόβια χώνευση και η κομποστοποίηση, η παραγωγή biochar φαίνεται να είναι πιο συμφέρουσα. Αυτό επειδή οι προαναφερόμενες τεχνολογίες ενδεχομένως να προκαλούν την απελευθέρωση ρύπων, είτε κατά τη διάρκειά τους, είτε μέσω των τελικών προϊόντων τους. Ο συνδυασμός βιολογικών διεργασιών και πυρόλυσης φαίνεται η πλέον συμφέρουσα επιλογή, αφού ταυτόχρονα μπορούν να παράγονται χρήσιμα υλικά (π.χ. biochar, χημικές ουσίες) και ενέργεια (Barrow, 2012; Beesley et al., 2011; Joseph et al., 2007; Kwapinski et al., 2010; Lehmann, 2007; Verheijen et al., 2010).

Οι ιδιότητες της πρώτης ύλης, σε συνδυασμό με τις συνθήκες πυρόλυσης καθορίζουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του παραγόμενου biochar. Έτσι, εξαιτίας της ποικιλίας πρώτων υλών, αλλά και του μεγάλου εύρους πειραματικών συνθηκών πυρόλυσης που μπορούν να εφαρμοστούν, τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων biochar ποικίλουν ανάλογα με την κάθε περίπτωση. Η δομική και χημική σύσταση των biochar, συμπεριλαμβανομένης της επιφανειακής χημείας τους, είναι ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά που εξαρτώνται από τον συνδυασμό του είδους της πρώτης ύλης και των συνθηκών πυρόλυσης (κυρίως από τη θερμοκρασία). Όσον αφορά στην δομική σύσταση, είναι κοινώς αποδεκτό ότι κάθε σωματίδιο biochar συνίσταται από δύο κύριες δομές: στοιβαγμένα κρυσταλλικά φύλλα γραφενίου και άμορφες αρωματικές δομές σε τυχαία διάταξη. Από την άλλη, η χημική σύσταση του biochar είναι άκρως ετερογενής με σταθερά και ασταθή συστατικά. Τα κύρια συστατικά θεωρούνται ο άνθρακας, η πτητική ύλη, τα ανόργανα υλικά (τέφρα) και η υγρασία. Οι αναλογίες των συστατικών αυτών καθορίζουν τη χημική και φυσική συμπεριφορά και λειτουργία του biochar, που με τη σειρά τους καθορίζουν την καταλληλότητά του για μια ορισμένη εφαρμογή. Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του biochar, είναι η υψηλή ανθεκτικότητα (recalcitrance) στην αποδόμηση που αυτό παρουσιάζει και οι κύριες παράμετροι από τις οποίες εξαρτάται είναι η υψηλή περιεκτικότητα του biochar σε άνθρακα και ο βαθμός αρωματικότητάς του. Η τελική χημική σύσταση και δομή των biochar εξαρτάται από την περιεκτικότητα των πρώτων υλών σε κυτταρίνη, λιγνίνη, ημικυτταρίνη, ανόργανα συστατικά (τέφρα), πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, καθώς και από την εσωτερική τους δομή. Για παράδειγμα, τα biochar που προέρχονται από ξύλο και ξυλώδη φυτά χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα και ανοιχτή δομή πόρων, ενώ αντίθετα αυτά που προέρχονται από κοπριές ή οστά, περιέχουν μεγάλο ποσοστό τέφρας. Ακόμα, παρόλο που τα συγκεκριμένα υλικά δεν είναι πολύ πορώδη, μετά την πυρόλυση παρατηρείται αύξηση του πορώδους τους. Σε γενικές γραμμές, ενδεχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης προκαλεί μείωση της απόδοσης σε biochar, με αύξηση της περιεκτικότητάς του σε άνθρακα (Atkinson et al., 2010; Barrow, 2012; Joseph et al., 2007; Kwapinski et al., 2010; Major, 2009; Verheijen et al., 2010;).

Η πολυπλοκότητα και ετερογένεια στη χημική δομή των biochar εκτείνεται και στην επιφανειακή χημεία του υλικού, η οποία εξηγεί τον τρόπο αλληλεπίδρασής τους με οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Το σπάσιμο και η αναδιάταξη των δεσμών στη βιομάζα κατά την διάρκεια της πυρόλυσης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενεργών ομάδων, που τοποθετούνται στην εξωτερική επιφάνεια των φύλλων γραφενίου και των επιφανειακών

πόρων. Αυτές περιλαμβάνουν κυρίως καρβοξυλικές, φαινολικές, λακτονικές και αμινικές ομάδες. Μελέτες έδειξαν ότι η σύνθεση και αντιδραστικότητα αυτών των ομάδων εξαρτώνται, μεταξύ άλλων και από την πρώτη ύλη και την μέθοδο πυρόλυσης. Οι ίδιες παράμετροι είναι καθοριστικές και όσον αφορά στην κατανομή μεγέθους σωματιδίων και πόρων των biochar, καθώς και στην ειδική επιφάνεια. Συγκεκριμένα, κατά την πυρόλυση, λαμβάνει χώρα απώλεια μάζας με τη μορφή πτητικών οργανικών, αφήνοντας κενά στο υλικό, που δημιουργούν ένα εκτενές δίκτυο πόρων. Αυτό τους προσδίδει υψηλότερη ειδική επιφάνεια με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η ποσότητα ενεργών ομάδων που διαθέτουν μειώνεται. Όμως σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 800 °C, συνήθως παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας, εξαιτίας της μερικής τήξης του υλικού (Joseph et al., 2007; Kwapinski et al., 2010; Verheijen et al., 2010).

Η κατιονεναλλακτική ικανότητα των biochar έχει βρεθεί να ποικίλει από αμελητέα έως 40 cmol/g. Έχει βρεθεί ότι η βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα παράγει biochar με υψηλότερη CEC, εάν η τελευταία αναχθεί σε μονάδες φόρτισης ανά ειδική επιφάνεια. Από την άλλη, υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης μειώνουν την CEC. Αυτό μπορεί να οφείλεται τόσο στο σχηματισμό μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας σε θερμοκρασίες μέχρι και 600 °C, όσο και στην απώλεια σε πτητική ύλη, η οποία μπορεί να περιέχει μέρος του αρνητικού φορτίου και της CEC με τη μορφή οργανικών οξέων. Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες (> 1000 °C), στις οποίες συνήθως παράγεται ενεργός άνθρακας, τα προϊόντα είναι υδρόφοβα και δεν προσροφούν ικανές ποσότητες πολικών ή μη πολικών ουσιών. Παρόλα αυτά, μετά την ενσωμάτωση των biochar στο έδαφος η CEC φαίνεται να μεταβάλλεται. Για παράδειγμα, τα biochar που παράγονται σε θερμοκρασίες κάτω από 600 – 700 °C, φαίνεται να οξειδώνονται γρήγορα και να επιτυγχάνουν μεγαλύτερες τιμές CEC στο έδαφος. Οι μεταβολές στην CEC αποδίδονται στην εκχύλιση υδρόφοβων ενώσεων από το biochar ή στην αύξηση της καρβοξυλίωσης του άνθρακα μέσω αβιοτικής οξείδωσης (Lehmann et al., 2011; Verheijen et al., 2010).

Δεδομένου ότι οι ιδιότητες των πρώτων υλών διαφέρουν πολύ, από υλικά φτωχά σε ανόργανα συστατικά, όπως το ξύλο, σε υλικά πλούσια σε ανόργανα συστατικά, όπως οι κοπριές και τα υπολείμματα καλλιιεργειών, το pH των biochar ποικίλει από < 4 έως και > 12. Βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα ανόργανων συστατικών (τέφρας) έχουν υψηλότερες τιμές pH από αυτές που περιέχουν λιγότερη τέφρα. Για όλες τις πρώτες ύλες το pH αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Με το χρόνο όμως, το pH των biochar μπορεί να αλλάξει και να μειωθεί ή να αυξηθεί, ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης. Η αιτία ενδεχόμενης μείωσης του pH είναι η οξείδωση του άνθρακα για το σχηματισμό όξινων καρβοξυλικών ομάδων, ενώ η αύξηση του pH σχετίζεται με την διαλυτοποίηση αλκαλικών ορυκτών (ανόργανων συστατικών) (Lehmann et al., 2011).

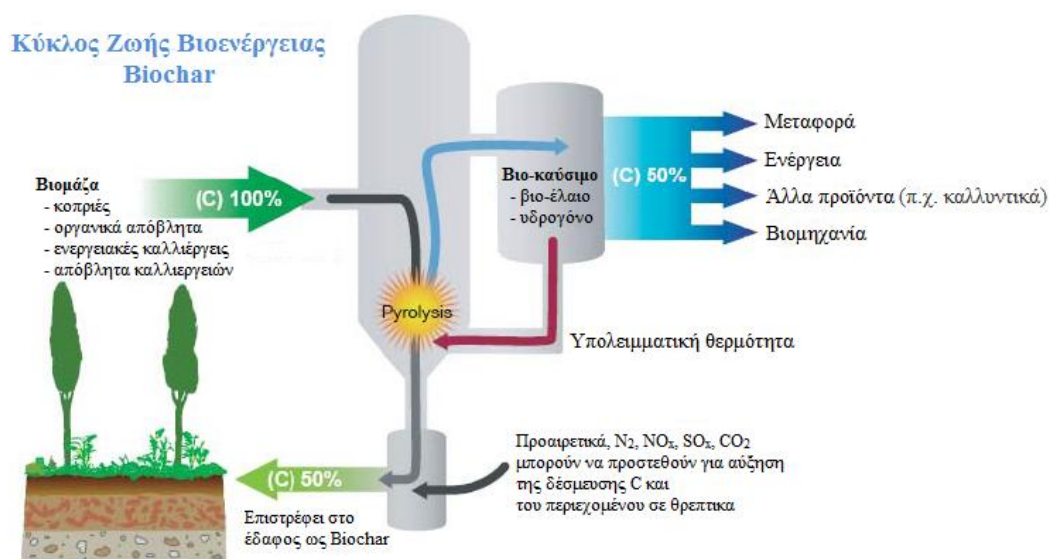
2.2.2.2 Χρησιμότητα

Η εφαρμογή του biochar στο έδαφος εξυπηρετεί δύο κύριους σκοπούς, οι οποίοι περιλαμβάνουν την δέσμευση άνθρακα σε σταθερή μορφή και την βελτίωση της ποιότητας του εδάφους. Ο δεύτερος σκοπός περιλαμβάνει και την ακινητοποίηση οργανικών και ανόργανων ρύπων στο έδαφος.

Δέσμευση άνθρακα

Η διεργασία μέσω της οποίας η προσθήκη biochar στο έδαφος οδηγεί στην δέσμευση του C είναι απλή και συνίσταται στο γεγονός, ότι κατά την παραγωγή biochar μέσω της πυρόλυσης φυτικών υλικών, ο άνθρακας που είχε δεσμευτεί σε αυτά μέσω της φωτοσύνθεσης, σταθεροποιείται στη δομή του biochar (Verheijen et al., 2010). Συγκεκριμένα, έχει εκτιμηθεί ότι η μετατροπή του άνθρακα της βιομάζας σε άνθρακα του biochar μέσω πυρόλυσης, δεσμεύει πάνω από το 50 % του αρχικού άνθρακα σε σταθερή μορφή (Εικόνα 2) και τα biochar που προκύπτουν έχουν δύο φορές μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα από την αρχική βιομάζα. Η σταθερότητα του άνθρακα στο biochar συνίσταται στο γεγονός ότι σε αυτή τη μορφή γίνεται περισσότερο ανθεκτικό στην αποδόμηση (βιολογική και χημική) (Brakels et al., 2010; Kwapinski et al., 2010; Lehmann, 2007). Ο εκτιμώμενος χρόνος παραμονής του άνθρακα στο biochar είναι της τάξης των χιλιάδων χρόνων, ενώ στα φυτά είναι μερικές δεκάδες χρόνια. Συνεπώς, αυτή η πρακτική φαίνεται να μειώνει την απελευθέρωση του CO₂ ξανά στην ατμόσφαιρα, από τη στιγμή που ο άνθρακας είναι αποθηκευμένος στο έδαφος, στο biochar. Έτσι, αυτή η μέθοδος φαίνεται ελπιδοφόρα, όσον αφορά στον μετριασμό του φαινομένου του θερμοκηπίου. Παρόλα αυτά η ικανότητα του biochar να αποθηκεύει άνθρακα δεν έχει ποσοτικοποιηθεί επακριβώς (Barrow, 2012; Brakels et al., 2010; Verheijen et al., 2010).

Ένας τρόπος με τον οποίο θα μπορούσε να δεσμευτεί άνθρακας σε μεγάλη κλίμακα είναι ο συνδυασμός της πυρόλυσης με την ταυτόχρονη αποθήκευση των καυσαερίων και τη μετατροπή τους σε ενέργεια με τη μορφή θερμότητας, ηλεκτρισμού, βιοκαυσίμων ή υδρογόνου. Ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη, η πυρόλυση σε συνδυασμό με την ανάκτηση καυσαερίων, μπορεί να αποτελέσει μια πηγή ενέργειας με μηδενικές εκπομπές άνθρακα (carbon-neutral). Εάν επιπλέον το παραγόμενο biochar εφαρμόζεται ξανά στο έδαφος, αντί να χρησιμοποιείται ως καύσιμο, η βιοενέργεια μπορεί να μετατραπεί σε βιομηχανία αρνητικών εκπομπών άνθρακα (carbon-negative) (Barrow, 2012; Lehmann, 2007). Επιπλέον, αφού το biochar εφαρμοστεί στο έδαφος μπορεί να αυξήσει την βιομάζα που το τελευταίο μπορεί να υποστηρίξει (φυτά, μικροοργανισμοί) και να δεσμεύσει ακόμη περισσότερη ποσότητα άνθρακα (Brakels et al., 2010).



Εικόνα 2: Κύκλος Ζωής Βιοενέργειας - Biochar (Brakels, et al., 2010)

Επίδραση στην ποιότητα του εδάφους

Από την άποψη της ποιότητας του εδάφους, το biochar έχει ως στόχο την βελτίωση των ιδιοτήτων και της λειτουργίας του εδάφους, όσον αφορά στην γεωργική και περιβαλλοντική τους σημασία. Οι κύριοι μηχανισμοί με τους οποίους εκτιμάται ότι αυτό γίνεται, είναι η αυξημένη κατακράτηση νερού και θρεπτικών συστατικών. Οι αλληλεπιδράσεις του biochar με τους ζωντανούς οργανισμούς που υπάρχουν στο έδαφος, καθώς και η επίδρασή του σε λειτουργίες του οικοσυστήματος εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά του (Verheijen et al., 2010).

Όσον αφορά στις φυσικές ιδιότητες του εδάφους, η πιο προφανής μεταβολή που μπορεί να παρατηρηθεί είναι η αλλαγή χρώματος του εδάφους προς μια πιο σκούρα απόχρωση, η οποία ποικίλει ανάλογα με την προστιθέμενη ποσότητα biochar. Οι διαφορές στην φυσική δομή εδάφους και biochar προκαλούν μεταβολές στην εφελκυστική αντοχή, στη φαινόμενη πυκνότητα και στην κατανομή μεγέθους πόρων του εδάφους, καθώς και στις υδροδυναμικές ιδιότητές του, όπως η ικανότητα κατακράτησης νερού και η υδραυλική αγωγιμότητα. Η κατακράτηση νερού μπορεί να εξαρτάται τόσο από την ειδική επιφάνεια του biochar, όσο και από την φύση του εδάφους. Επιπλέον, η ύπαρξη biochar στο έδαφος μπορεί να επηρεάσει και τη μεταφορά αερίων, τα οποία επιδρούν σε λειτουργίες των οργανισμών του εδάφους. Για παράδειγμα, η περιεκτικότητα του εδάφους σε οξυγόνο επηρεάζει την διατροφή των μικροοργανισμών. Ο βαθμός επίδρασης του biochar στις παραπάνω ιδιότητες εξαρτάται από τις συνθήκες παραγωγής και την πρώτη ύλη του, τα οποία ελέγχουν την μικρο- και μακρο-δομή των σωματιδίων του. Δεν έχει καθοριστεί ακόμα αν αυτές οι επιδράσεις είναι αποτέλεσμα της ανάμιξης του biochar με το έδαφος ή αν το ίδιο το biochar έχει κάποιες συγκεκριμένες επιδράσεις (Atkinson et al., 2010; Joseph et al., 2007; Kwapinski et al., 2010; Lehmann et al., 2011; Verheijen et al., 2010).

Αναφορικά με τις χημικές ιδιότητες του εδάφους, η προσθήκη biochar επιδρά κυρίως στο pH και στην CEC του εδάφους. Επιπλέον, μπορεί να αλληλεπιδράσει με το οργανικό υλικό του εδάφους, με ορυκτά αλλά και μικροοργανισμούς. Συγκεκριμένα, η αλληλεπίδραση του biochar με σωματίδια αργίλου και ιλύος και με οργανικό υλικό λαμβάνει χώρα σε υπομοριακό επίπεδο, μέσω δυνάμεων Van der Waals και υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις επηρεάζουν την τάση του εδάφους να απωθεί το νερό, καθώς και τις αλληλεπιδράσεις με κατιόντα και ανιόντα (Verheijen et al., 2010).

Όταν το biochar εφαρμόζεται στο έδαφος, παρατηρείται σχεδόν άμεση μεταβολή του pH, συνήθως προς μεγαλύτερες τιμές (Atkinson et al., 2010; Lehmann et al., 2011), λαμβάνει χώρα διαλυτοποίηση οργανικών και ανόργανων ουσιών, εναλλαγή κατιόντων (ή και ανιόντων) μεταξύ των αργιλικών σωματιδίων και του biochar, καθώς και ρόφηση αερίων και άλλων ουσιών στην επιφάνεια του biochar. Μελέτες έχουν δείξει ότι biochar με υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα και παραγόμενα σε θερμοκρασίες $< 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, απελευθερώνουν K, Na, P, S, θεικές και ανθρακικές ρίζες, καθώς και οργανικές ενώσεις στο νερό που περιβάλλει τα σωματίδια του biochar. Αυτή η διαλυτοποίηση ενδέχεται να λάβει χώρα στην πρώτη εβδομάδα ενσωμάτωσης του biochar στο έδαφος. Σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, συνήθως διαλυτοποιούνται ασβέστιο, μαγνήσιο και σίδηρος. Αξίζει να σημειωθεί ότι χαμηλότερες συγκεντρώσεις κατιόντων και ανιόντων απελευθερώνονται από biochar χαμηλής περιεκτικότητας σε τέφρα. Εναλλαγή κατιόντων, ανιόντων και οργανικών ουσιών ενδέχεται να λάβει χώρα με το έδαφος, με μικροοργανισμούς και με φυτά (Joseph et al., 2007). Συγκεκριμένα η εναλλαγή κατιόντων, ενδέχεται να είναι μεγαλύτερη μεταγενέστερα από την

εφαρμογή του biochar, δεδομένου ότι αυτό θα έχει υποστεί γήρανση. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσροφητικής του ικανότητας ως προς οργανικό υλικό και ορυκτά (Verheijen et al., 2010).

Όσον αφορά στις αλληλεπιδράσεις με τον μικροβιακό πληθυσμό του εδάφους, έχει παρατηρηθεί ότι το biochar μετά την αρχική εφαρμογή του λειτουργεί διεγερτικά στην εδαφική μικροχλωρίδα και πανίδα, εξαιτίας της ύπαρξης πιθανών υποστρωμάτων στην επιφάνειά του. Από τη στιγμή που αυτές οι ουσίες καταναλωθούν, το biochar λειτουργεί περισσότερο ως ανόργανο συστατικό του εδάφους παρά ως οργανικό. Αυτό αποδεικνύεται από την ανθεκτικότητά του στην αποδόμηση, δηλαδή στο γεγονός ότι δεν χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα για αναπνοή. Το biochar σε αντίθεση με άλλα οργανικά υλικά, παραμένει σε σωματιδιακή μορφή για μεγάλο χρονικό διάστημα στο έδαφος. Τα σωματίδια αυτά έχουν μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και πόρους που ενδέχεται να είναι σημαντικά για βιολογικές διαδικασίες. Συγκεκριμένα, το πορώδες δίκτυο που δημιουργείται στα σωματίδια του biochar μπορεί να λειτουργήσει ως χώρος προστασίας για οργανικό υλικό, ως περιβάλλον ανάπτυξης μικροοργανισμών, ή/και ως χώρος κατακράτησης νερού και θρεπτικών. Βέβαια, μεγαλύτερη αφθονία σε μικροβιακό πληθυσμό μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη ανοργανοποίηση ή οξείδωση των biochar. Παρόλα αυτά υπάρχουν πειραματικές μελέτες που έχουν δείξει και αντίθετα αποτελέσματα (Barrow, 2012; Lehmann et al., 2011; Verheijen et al., 2010).

Σε φυσικά εδάφη, η φωτοχημική και η μικροβιακή διάσπαση είναι οι κύριοι μηχανισμοί αποδόμησης που μπορούν να μεταβάλουν την επιφανειακή χημεία και τις λειτουργικές ιδιότητες του biochar. Πειράματα επώασης έχουν δείξει ότι η βιολογική αποδόμηση είναι πολύ αργή και μπορεί να είναι ήσσονος σημασίας, σε σχέση με την αβιοτική αποδόμηση, ιδιαίτερα όσον αφορά σε πρόσφατα παραγόμενο biochar. Σε γενικές γραμμές ο ρυθμός βιολογικής αποδόμησης μπορεί να επηρεαστεί από τη θερμοκρασία παραγωγής του biochar, καθώς και από την ύπαρξη άλλων υποστρωμάτων συνδεδεμένων με αυτό (Verheijen et al., 2010).

Στην πλειοψηφία των μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την χρήση του biochar στο έδαφος, παρατηρήθηκε ότι το biochar είναι ιδιαίτερα χρήσιμο στην ανάπτυξη φυτών και ελπιδοφόρο ως προς τη χρήση του στη γεωργία (Kwapinski et al., 2010; Major, 2009). Όπως προκύπτει και από τα παραπάνω, οι παρατηρούμενες επιδράσεις μπορούν να αποδοθούν στο γεγονός ότι η προσθήκη biochar έχει την ικανότητα να προκαλεί αύξηση του pH του εδάφους (liming effect), αυξημένη κατακράτηση νερού, καθώς και αυξημένη κατακράτηση θρεπτικών μέσω της προσρόφησης κατιόντων (Lehmann et al., 2011; Verheijen et al., 2010). Η υψηλή ικανότητα κατακράτησης θρεπτικών μπορεί να πηγάζει από την οξείδωση αρωματικών ομάδων, αλλά η συγκεκριμένη διεργασία είναι μακροπρόθεσμη. Από την άλλη, η ανάπτυξη μικροοργανισμών κοντά και γύρω από το biochar, μπορεί να προκαλέσει αύξηση της ποσότητας βιομάζας, η οποία στη συνέχεια θα μετατραπεί σε χουμικές ενώσεις, με αυξημένες ικανότητες εναλλαγής ιόντων (Kwapinski et al., 2010).

Επίδραση στην ακινητοποίηση ρύπων – μετάλλων

Εκτός από τις προαναφερόμενες χρησιμότητες, η προσθήκη του biochar στο έδαφος μπορεί να προσφέρει και ένα επιπλέον όφελος, δηλαδή την ακινητοποίηση οργανικών και ανόργανων ρύπων, μέσω της μείωσης της κινητικότητας και διαθεσιμότητάς τους (Atkinson et al., 2010; Beesley et al., 2011; Joseph et al., 2007).

Οι αλληλεπιδράσεις των biochar με τους εκάστοτε ρύπους εξαρτώνται από τις ιδιότητες των υλικών, αλλά και από τη φύση των ρύπων. Για παράδειγμα, εάν τα biochar δεν έχουν απανθρακωθεί πλήρως, κατά τη διεργασία παραγωγής τους, θα αποτελούνται από διαφορετικά κλάσματα απανθρακωμένου και άμορφου οργανικού υλικού, με αποτέλεσμα να αλληλεπιδρούν με τους ρύπους, όμοια με το οργανικό υλικό του εδάφους. Επιπλέον, όταν τα biochar αναμιγνύονται με το έδαφος, η αποδόμησή τους μέσω διεργασιών του εδάφους, θα μπορούσε να επηρεάσει την ισορροπία στα σχηματιζόμενα σύμπλοκά τους με τον εκάστοτε ρύπο. Έτσι, υπάρχουν περιπτώσεις όπου η χρήση biochar θεωρείται κατάλληλη και άλλες όπου θεωρείται ακατάλληλη (Beesley et al., 2011).

Όσον αφορά στους οργανικούς ρύπους, η ικανότητα των biochar να τους δεσμεύουν φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση του βαθμού απανθράκωσής τους. Υψηλότερος βαθμός απανθράκωσης προκαλείται με την αύξηση της θερμοκρασίας παραγωγής των biochar και έχει ως επακόλουθο την αύξηση της ειδικής επιφάνειάς τους και τη μείωση της περιεκτικότητάς τους σε άμορφο οργανικό υλικό. Μείωση στην ικανότητα προσρόφησης τέτοιων ρύπων παρατηρείται όταν τα biochar έχουν υποστεί γήρανση εξαιτίας διάφορων περιβαλλοντικών παραγόντων. Παρόλα αυτά το ενδεχόμενο απελευθέρωσης των ρύπων μετά από κάποιο διάστημα γήρανσης του υλικού, δεν συνεπάγεται το γεγονός ότι το υλικό δεν έχει δυνατότητα αποκατάστασης. Αντίθετα, μπορεί να λειτουργήσει σαν μια τεχνική πρώτης αντιμετώπισης, ή/και ως υλικό μεταφοράς μικροοργανισμών σε περιοχές όπου οι υπάρχοντες μικροβιακοί πληθυσμοί είναι περιορισμένοι. Αναφορικά με την περίπτωση των οργανικών ζιζανιοκτόνων όμως, παρόλο που η αύξηση της προσρόφησης τους στο έδαφος είναι ωφέλιμη, αφού μειώνει την διαθεσιμότητά τους στα φυτά, από την άλλη θα μπορούσε να είναι επιβλαβής, αφού μειώνει την αποδοτικότητα των ζιζανιοκτόνων απαιτώντας την εφαρμογή μεγαλύτερης ποσότητας αυτών. Επιπλέον, η ρόφηση οργανικών υλικών σε biochar παρατείνει την παραμονή τους στο έδαφος, αφού τα συσσωρεύει και τα καθιστά μη διαθέσιμα στους μικροοργανισμούς που τα βιοαποδομούν (Beesley et al., 2011; Verheijen et al., 2010).

Σχετικά με τους ανόργανους ρύπους και συγκεκριμένα τα μέταλλα, τα biochar είναι ικανά να συμπλοκοποιούν τα ιόντα μετάλλων στις επιφάνειές τους, μειώνοντας τη διαθεσιμότητά τους. Παρόλα αυτά μέσω αυτού του μηχανισμού υπάρχει περίπτωση ακινητοποίησης και απαραίτητων θρεπτικών συστατικών. Όσον αφορά στον μηχανισμό με βάση τον οποίο λαμβάνει χώρα η ακινητοποίηση μετάλλων παρουσία των biochar στο έδαφος, φαίνεται να διαφέρει ανάλογα με το είδος του εκάστοτε εδάφους. Συγκεκριμένα, η προσθήκη biochar, τα οποία συνήθως έχουν pH μεταξύ 7 – 9, σε όξινα εδάφη, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του pH του εδάφους και την μείωση της κινητικότητας των κατιόντων μετάλλων, εξαιτίας της μείωσης της ανταγωνιστικότητάς τους με κατιόντα H^+ για θέσεις εναλλαγής κατιόντων. Αυτή η επίδραση μπορεί να είναι είτε άμεση, εάν οι θέσεις εναλλαγής βρίσκονται στην επιφάνεια των biochar, είτε έμμεση εάν αυτές βρίσκονται στα σωματίδια του εδάφους (Beesley et al., 2011). Συγκεκριμένα στην περίπτωση της άμεσης επίδρασης, τα μέταλλα προσροφώνται σε ειδικές ενεργές θέσεις που περιέχουν όξινες καρβοξυλικές ομάδες στην επιφάνεια των biochar. Ο μηχανισμός δέσμευσης μετάλλων περιλαμβάνει την αντικατάσταση προ-υπαρχόντων ιόντων στην επιφάνεια του υλικού, με τα ιόντα μετάλλων. Αυτό υποδεικνύει μια σχέση μεταξύ της ανόργανης φάσης του biochar με την ικανότητά του να κατακρατεί μέταλλα (Joseph et al., 2007; Verheijen et al., 2010). Από την άλλη, η προσθήκη biochar σε ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη, ενδέχεται να μην έχει ως αποτέλεσμα μια δραματική μείωση στην κινητικότητα των μετάλλων, υποδεικνύοντας ότι, η μείωση αυτή οφείλεται κυρίως στην

επίδραση του biochar στο pH και όχι απαραίτητα στις ιδιότητες του ίδιου του biochar ως παράγοντα ακινητοποίησης (Beesley et al., 2011). Εξαιτίας αυτού, θεωρείται ότι μόνο biochar με τιμές CEC υψηλότερες από αυτή του εδάφους θα μπορούσαν να λειτουργήσουν αποδοτικά στην ακινητοποίηση μετάλλων (Gomez-Eyles et al., 2011).

Το biochar θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και σε συνδυασμό με μεθόδους φυτοαποκατάστασης, για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων. Τα κύρια οφέλη της χρήσης biochar στην φυτοαποκατάσταση σχετίζονται με την αυξημένη ανάπτυξη των φυτών, δεδομένου ότι η επίδραση στην αλκαλικότητα, η αύξηση της ικανότητας κατακράτησης νερού και η επίδραση στην δομή του εδάφους, είναι αποτελέσματα της προσθήκης biochar στο έδαφος και είναι καταλυτικές στην ανάπτυξη των φυτών. Παρόλα αυτά τέτοιου είδους αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί, σε περιπτώσεις που οργανικά ή ανόργανα λιπάσματα χρησιμοποιήθηκαν μαζί με το biochar, υποδεικνύοντας ότι το biochar από μόνο του δεν είναι κατάλληλο για την ενίσχυση της ανάπτυξης των φυτών. Υπάρχουν όμως και μελέτες που δείχνουν το αντίθετο. Επιπλέον, η συνδυασμένη χρήση biochar και οργανικών εδαφοβελτιωτικών ενδείκνυται ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται biochar με υψηλή CEC, αφού αυτά δεν κατακρατούν μόνο μέταλλα αλλά πιθανόν και θρεπτικά, με αποτέλεσμα την ενδεχόμενη μείωση της διαθεσιμότητάς τους στα φυτά. Αυτό το ενδεχόμενο είναι πιο πιθανό να πραγματοποιηθεί σε περίπτωση χρήσης των biochar για ακινητοποίηση ρύπων, εξαιτίας των υψηλότερων ποσοτήτων που απαιτούνται.

Το μέγεθος των biochar παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην ικανότητά τους να ακινητοποιούν ρύπους, αφού η προσθήκη μικρότερων σωματιδίων biochar αυξάνουν την ειδική επιφάνεια του εδάφους. Τόσο λεπτόκοκκα υλικά μπορούν να εφαρμοστούν με τη μορφή υδαρούς υλικού, μειώνοντας τις απώλειες λόγω ανέμου και διευκολύνοντας την ενσωμάτωσή τους στο έδαφος (Beesley et al., 2011).

Παρά τις ανωτέρω θετικές επιδράσεις του biochar στο περιβάλλον, μια ενδεχόμενη αρνητική πλευρά του είναι το γεγονός ότι μπορεί να περιέχει επικίνδυνες ουσίες (οργανικούς ρύπους, μέταλλα), επηρεάζοντας τους οργανισμούς (χλωρίδα, πανίδα, μικροοργανισμοί) που σχετίζονται με το έδαφος. Η ύπαρξη ρύπων σε biochar, οφείλεται στη χρήση ρυπασμένων πρώτων υλών, ή στις συνθήκες πυρόλυσης που ευνοούν την παραγωγή τους. Για παράδειγμα, ορισμένα οργανικά απόβλητα περιέχουν υψηλές ποσότητες μετάλλων, οι οποίες παραμένουν στο biochar μετά την πυρόλυση (Lehmann et al., 2011; Verheijen et al., 2010). Τα biochar με υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικές οργανικές ενώσεις μπορούν να προκαλέσουν βλάβες ή ακόμα και νέκρωση σε φυτά. Ακόμα, όταν παράγονται biochar από υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε Si (π.χ. απόβλητα ρυζιού), αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 550 °C, ενδέχεται να προκαλέσει τη δημιουργία κρυστάλλων πυριτίου, τα οποία ευθύνονται για την εκδήλωση σοβαρών προβλημάτων υγείας (Major, 2009; Verheijen et al., 2010). Επιπλέον, δευτερογενείς αντιδράσεις κατά την πυρόλυση σε θερμοκρασίες > 700 °C, συνδέονται με την παραγωγή συμπυκνωμένων και καρκινογόνων πολυχλωριωμένων αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs). Η ποσότητα και το είδος των παραγόμενων PAHs εξαρτάται από την πρώτη ύλη και τις συνθήκες πυρόλυσης. Όσον αφορά σε διοξίνες και φουράνια, δηλαδή χλωριωμένες αρωματικές ενώσεις που σχηματίζονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1000 °C, μέχρι τώρα δεν έχουν βρεθεί σε biochar παραγόμενα από τις συνηθισμένες πρώτες ύλες (Beesley et al., 2011; Verheijen et al., 2010).

Ένας επιπλέον λόγος ανησυχίας σχετίζεται με την σωματιδιακή δομή του biochar. Γενικά, το biochar είναι ένα πολύ ελαφρύ υλικό χαμηλής πυκνότητας και μεγάλο ποσοστό των

σωματιδίων του είναι λεπτόκοκκο σε μορφή σκόνης (biochar dust). Η σκόνη αυτή υπό τις κατάλληλες συνθήκες (ποσότητα υλικού, θερμοκρασία παραγωγής, διαθεσιμότητα αέρα) μπορεί να αυτοαναφλεχθεί. Μια συνήθης λύση είναι η ύγρανση του υλικού κατά τη μεταφορά του. Εξαιτίας της λεπτόκοκκης δομής του, σημαντικές ποσότητες biochar μπορούν να απομακρυνθούν κατά τη μεταφορά, την εφαρμογή και ενσωμάτωσή του στο έδαφος εξαιτίας του αέρα, ενώ αργότερα εξαιτίας και της επιφανειακής απορροής. Με την προσθήκη νερού στο biochar, την ανάμιξή του με υδαρή άργιλο ή την συμπίεσή του σε pellets, μειώνονται αυτά τα προβλήματα. Ο τρόπος εφαρμογής του biochar είναι σημαντική παράμετρος, που καθορίζει τις επιδράσεις του στο έδαφος, αλλά οι μέθοδοι που εξυπηρετούν καλύτερα τον εκάστοτε επιθυμητό σκοπό δεν έχουν προσδιοριστεί επακριβώς (Barrow, 2012; Major, 2009; Verheijen et al., 2010).

Συμπερασματικά, αξίζει να σημειωθεί ότι παρά τις διάφορες ωφέλιμες λειτουργίες σε ποικίλες εδαφικές παραμέτρους, οι αλληλεπιδράσεις των διαφόρων ειδών biochar με έδαφος, μικροοργανισμούς και φυτά δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητές, με το ίδιο να ισχύει και όσον αφορά στην επίδραση του biochar στην υγεία του ανθρώπου. Ταυτόχρονα, η εφαρμογή τους στην αποκατάσταση εδαφών αποτελεί σχετικά νέο ερευνητικό πεδίο και έχει μελετηθεί λιγότερο από την εφαρμογή άλλων υλικών όπως το κόμποστ ή οι ιλύες. Ως αποτέλεσμα, η σχετική βιβλιογραφία είναι περιορισμένη και χαρακτηρίζεται από έλλειψη μακροχρόνιων μελετών. Επιπλέον, σε αυτές τις ελλείψεις προστίθεται και η έλλειψη πρότυπων μεθόδων χαρακτηρισμού των υλικών αυτών (Atkinson et al., 2010; Barrow, 2012; Beesley et al., 2011; Kwapinski et al., 2010; Zhang et al., 2010).

2.2.3 Πυρηνόξυλο

Όπως προαναφέρθηκε, τα αγροτικά και αγροβιομηχανικά απόβλητα αποτελούν συχνές πρώτες ύλες για την παραγωγή biochar. Μεταξύ αυτών συμπεριλαμβάνεται και το πυρηνόξυλο.

Το πυρηνόξυλο (Εικόνα 3) είναι το υποπροϊόν το οποίο προκύπτει μετά την εξαγωγή του πυρηνελαίου από την ελαιοπυρήνα. Μεταξύ των αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων, η ελαιοπυρήνα είναι ένα από τα αφθονότερα στην Μεσόγειο και παραλαμβάνεται σαν κύριο υποπροϊόν μετά την εξαγωγή του ελαιόλαδου από τον ελαιοκαρπό. Αποτελείται από μια λιγνο-κυτταρινική βάση με πολυφαινολικές ενώσεις, ουρονικά οξέα και ελαιώδη υπολείμματα, ενώ διαθέτει και ενεργές ομάδες όπως οι καρβοξυλικές, οι υδροξυλικές, οι μεθοξυλικές και οι φαινολικές. Το πυρηνόξυλο που προκύπτει μετά την επεξεργασία της ελαιοπυρήνας για την παραγωγή πυρηνελαίου περιέχει μεγάλο ποσοστό ξυλωδών και κυτταρινούχων συστατικών και μικρό ποσοστό πρωτεϊνών (Κυριτσάκης, 1993; Pagnanelli, et al., 2010). Εκτιμάται ότι κατά μέσο όρο από 1tn ελαιοκαρπού προκύπτουν 300kg πυρηνόξυλο (http://www.ecocrete.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=1105&Itemid=0).

Η κύρια χρήση του πυρηνόξυλου είναι ως καύσιμη ύλη στα ελαιουργεία για την παραγωγή ενέργειας (θέρμανση νερού) σε ειδικούς καυστήρες (Κυριτσάκης, 1993), αλλά μετά από επεξεργασία και διαχωρισμό μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως συστατικό ζωοτροφών (Βολικάκη, 2008). Ειδικότερα στην Κρήτη, χρησιμοποιείται για παραγωγή θερμότητας σε βιομηχανίες, βιοτεχνίες, κτίρια και θερμοκήπια. Τελευταία ορισμένες ποσότητες εξάγονται στην Ευρώπη όπου χρησιμοποιούνται σαν πρώτη ύλη για παραγωγή τούβλων. Γενικότερα το πυρηνόξυλο, αποτελεί ένα σημαντικό ενεργειακό πόρο για όλα τα μέρη όπου καλλιεργείται η

ελιά (Βολικάκη, 2008). Εναλλακτικά, το υλικό αυτό μπορεί να βρει χρήση και σε βιομηχανίες πλαστικών (Κυριτσάκης, 1993). Στον Πίνακα 3 αναφέρεται ενδεικτική μέση σύσταση του πυρηνόξυλου.

Πίνακας 3 : Μέση σύσταση πυρηνόξυλου (μετά την εξαγωγή του πυρηνελαίου)
(Κυριτσάκης, 1993)

Συστατικά	Περιεκτικότητα (%)
Νερό	6.9
Πρωτεΐνες	6
Λίπη	1
Κυτταρίνη	26.4
Τέφρα	6.5
Εξαγώγιμα Υλικά	53.2

Σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο, η παραγωγή ελιάς το 2009, έφτασε τους 19,302,675 tn και 13,666,543 tn, αντίστοιχα. Η Ισπανία είναι η χώρα που τόσο σε ευρωπαϊκό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο εμφανίζεται πρώτη στην παραγωγή ελιάς το 2009 με 7,923,000 tn, ενώ η Ελλάδα βρίσκεται στην 3^η θέση στην Ευρώπη και στον κόσμο στην παραγωγή ελιάς με 1,963,190 tn (<http://faostat.fao.org/site/291/default.aspx>).



Εικόνα 3: Πυρηνόξυλο

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Υλικά

3.1.1 Προέλευση και επεξεργασία

3.1.1.1 Δείγμα εδάφους

Το δείγμα εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία της παρούσας διατριβής προέρχεται από έναν ελαιώνα που βρίσκεται εντός του Μοναστηρίου της Χρυσοπηγής, στον Νομό Χανίων. Συγκεκριμένα, το δείγμα λήφθηκε από τη ζώνη μεταξύ 0 και 15 cm από την επιφάνεια του εδάφους.

Μετά τη δειγματοληψία, το έδαφος υπέστη προεπεξεργασία που περιλάμβανε αρχικά την απομάκρυνση ριζών, μεγάλων λίθων και τυχόντων αντικειμένων, και στη συνέχεια την φυσική ξήρανση του δείγματος σε εξωτερικό χώρο. Τέλος, το δείγμα επεξεργάστηκε περαιτέρω, με χειρωνακτική διάλυση τυχόντων συσσωματωμάτων και με κοσκίνηση σε κόσκινο των 2 mm.

3.1.1.2 Πυρηνόξυλο

Το πυρηνόξυλο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, έχει προέλευση την ABEA A.E. και λήφθηκε από τοπικό ελαιοτριβείο που βρίσκεται στον Δήμο Ακρωτηρίου του νομού Χανίων.

Το υλικό αρχικά υπέστη ξήρανση σε φούρνο ξήρανσης στους 105 °C για 24 h, καθώς και άλεσμα σε μαχαιρόμυλο "Pulverisette 19" της Fritsch, ώστε να έχει μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 500 μm. Το αλεσμένο υλικό φυλάχτηκε σε γυάλινο δοχείο για χρήση του στα επόμενα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

3.1.1.3 Biochar

➤ Παραγωγή

Στην παρούσα εργασία παρήχθησαν δύο κατηγορίες biochar και η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την παραγωγή αμφοτέρων συνίσταται σε δύο στάδια, στο στάδιο της πυρόλυσης και στο στάδιο της έκπλυσης του προϊόντος της πυρόλυσης.

Η πυρόλυση του πυρηνόξυλου έλαβε χώρα σε συνθήκες περιορισμένης περιεκτικότητας σε οξυγόνο σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 400 και 700 °C, αντίστοιχα. Αρχικά ικανή ποσότητα πυρηνόξυλου τοποθετείται σε πεπιεσμένη μορφή σε χωνευτήρια από πορσελάνη, έτσι ώστε αυτά να πληρωθούν με το υλικό. Στη συνέχεια τα χωνευτήρια καλύπτονται με καπάκια, ώστε να περιοριστεί όσο το δυνατόν περισσότερο η ύπαρξη οξυγόνου σε αυτά και τέλος τοποθετούνται σε κλίβανο. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του κλιβάνου ρυθμίζεται ώστε η εκάστοτε επιθυμητή τιμή (400 και 700 °C) να επιτυγχάνεται εντός μίας ώρας και έπειτα να διατηρείται για διάστημα 2 h. Ο αριθμός πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στις δύο θερμοκρασίες διέφερε, δεδομένου ότι το ποσοστό μετατροπής του πυρηνόξυλου σε biochar ήταν της τάξης του 35.1 % για τους 400 °C και 28.5 % για τους 700 °C.

Το δεύτερο στάδιο της διαδικασίας παραγωγής των biochar περιλαμβάνει την έκπλυση των προϊόντων της πυρόλυσης, με σκοπό την απομάκρυνση της περίσσειας τέφρας. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε συνίσταται στην τοποθέτηση του εκάστοτε προϊόντος της πυρόλυσης σε κωνικές φιάλες μαζί με ένα διάλυμα έκπλυσης σε αναλογία στερεού προς υγρό 1:15 (g/mL) και στην ανάδευσή τους για καθορισμένο χρονικό διάστημα. Εξετάστηκαν συνολικά τρεις διαφορετικές μεθοδολογίες, οι οποίες ποικίλουν ως προς το είδος του διαλύματος πλύσης και τον χρόνο ανάδευσης των φιαλών. Συγκεκριμένα αυτές οι μεθοδολογίες περιλαμβάνουν: α) έκπλυση με υδροχλωρικό οξύ (HCl) συγκέντρωσης 1 M για 12 h, β) έκπλυση με HCl 0.1 M για 1 h και γ) έκπλυση με Απιονισμένο Νερό (DW) για 1 h. Μετά το πέρας της ανάδευσης, το περιεχόμενο των φιαλών διηθείται με τη βοήθεια αντλίας κενού και το στερεό υπόλειμμα (biochar) που παραμένει στο φίλτρο ξεπλένεται επιπλέον τρεις φορές με ικανή ποσότητα απιονισμένου νερού και τέλος ξηραίνεται σε φούρνο. Το βήμα που ακολουθεί την ανάδευση (ξέπλυμα με απιονισμένο νερό) πραγματοποιείται για όλες τις μεθοδολογίες πλύσης. Η παραπάνω διαδικασία είχε ως στόχο τον καθορισμό της μεθοδολογίας που εν τέλει, παρέχει τα καταλληλότερα biochar για τον σκοπό της παρούσας εργασίας.

Μετά την ξήρανση τα biochar ομογενοποιήθηκαν μέσω της διάλυσης τυχόντων συσσωματωμάτων σε γουδί και τέλος αποθηκεύτηκαν σε πλαστικές σακούλες με αεροστεγές κλείσιμο, εντός ενός αφυγραντήρα. Για συντομία στα διαφορετικά είδη biochar δόθηκαν κωδικοποιημένες ονομασίες, οι οποίες περιγράφονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Κωδικοποιημένες ονομασίες biochar

Biochar	Κωδικοποιημένες ονομασίες			
	Υλικά πριν την έκπλυση (Not Washed)	Έκπλυση με οξύ (Acid) HCl 1 M	Έκπλυση με οξύ (Acid) HCl 0.1 M	Έκπλυση με απιονισμένο νερό (Deionized Water)
Πυρόλυση στους 400 °C	BC400–N/W	BC400–1A	BC400–0.1A	BC400–DW
Πυρόλυση στους 700 °C	BC700–N/W	BC700–1A	BC700–0.1A	BC700–DW

➤ Δημιουργία μιγμάτων εδάφους–biochar

Η ανάμιξη του εδαφικού δείγματος (< 2 mm) με τα biochar έγινε έτσι ώστε να επιτευχθούν οι αναλογίες 5, 10, 15 και 20% (w/w), που αντιστοιχούν σε 50, 100, 150 και 200 g/kg εδάφους ή αλλιώς 70, 140, 210 και 280 t/ha σε συνθήκες πεδίου, εφόσον θεωρηθεί ένα βάθος ενσωμάτωσης 10 cm και φαινόμενη πυκνότητα του χώματος 1.4 g/cm³. Η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε σε ξηρή βάση τοποθετώντας σε κλειστό δοχείο ορισμένη ποσότητα χώματος με την επιθυμητή ποσότητα biochar και αναδεύοντάς έντονα (300 rpm) σε τράπεζα ανάδευσης για 1 h.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα μίγματα που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν παρόμοια με το αρχικό εδαφικό δείγμα, όσον αφορά στο pH και στο περιεχόμενο σε οργανικό υλικό.

3.1.2 Χαρακτηρισμός υλικών

3.1.2.1 Επιμέρους ιδιότητες

➤ Δείγμα εδάφους

Ο χαρακτηρισμός του εδαφικού δείγματος ως προς τις κύριες ιδιότητές του περιλάμβανε προσδιορισμό pH, υγρασίας, τέφρας και οργανικού υλικού, μεγέθους σωματιδίων, σημείου μηδενικού φορτίου, ψευδο-ολικών συγκεντρώσεων σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία (όξινη χώνευση) καθώς και ορυκτολογική ανάλυση.

➤ Πυρηνόξυλο

Ο χαρακτηρισμός του δείγματος πυρηνόξυλου περιλάμβανε προσδιορισμό pH, υγρασίας, πτητικής ύλης και τέφρας, όξινη χώνευση, καθώς και στοιχειακή και θερμοβαρυτομετρική ανάλυση.

➤ Biochar

Οι κύριες ιδιότητές ως προς τις οποίες χαρακτηρίστηκαν τα παραγόμενα biochar περιλαμβάνουν το pH, τις περιεκτικότητες σε υγρασία, πτητική ύλη και τέφρα και το σημείο μηδενικού φορτίου. Επιπλέον στα εν λόγω υλικά πραγματοποιήθηκαν όξινη χώνευση, στοιχειακή και ορυκτολογική ανάλυση.

3.1.2.2 Περιγραφή Μεθόδων

Όλες οι παράμετροι προσδιορίστηκαν με χρήση πρότυπων και δημοσιευμένων μεθόδων. Οι μέθοδοι αυτές διέφεραν από υλικό σε υλικό και επιλέχτηκαν με βάση την καταλληλότητά τους σε κάθε περίπτωση.

Προσδιορισμός pH

Ο προσδιορισμός του pH έγινε με χρήση φορητής συσκευής μέτρησης pH τύπου "pH 25" της Crison. Όσον αφορά στο έδαφος το pH προσδιορίστηκε τόσο σε απιονισμένο νερό όσο και σε διάλυμα KCl 1 N σε αναλογία στερεού προς υγρό 1:2.5, σύμφωνα με τους Major et al. (2010b). Ο λόγος για τον οποίο πραγματοποιείται μέτρηση pH και σε KCl είναι η εξάλειψη της οποιασδήποτε απόκλισης (της τάξης των 1 – 1.5 μονάδων) της τιμής που μετρήθηκε σε απιονισμένο νερό από την πραγματική τιμή (Alloway, 1995). Το pH του πυρηνόξυλου προσδιορίστηκε σε απιονισμένο νερό, ενώ το pH των έξι παραγόμενων biochar (Major et al., 2010b) προσδιορίστηκε τόσο σε απιονισμένο νερό, όσο και σε διάλυμα KCl 1 N. Η αναλογία στερεού προς υγρό για αμφότερα το πυρηνόξυλο και τα biochar ήταν 1:10.

Προσδιορισμός υγρασίας, πτητικής ύλης, τέφρας και οργανικού υλικού

Ο προσδιορισμός του περιεχομένου του εδάφους σε υγρασία, τέφρα και οργανικό υλικό έγινε σύμφωνα με την μέθοδο D2974 της ASTM. Αρχικά, μέσω της φυσικής ξήρανσης του εδάφους κατά την προεπεξεργασία του, προσδιορίστηκε η υγρασία σε υγρή βάση. Στη συνέχεια, το φυσικά ξηραμένο χόμα υπέστη περεταίρω ξήρανση με την τοποθέτησή του σε

φούρνο ξήρανσης στους 105 °C για 24 h. Οι τιμές ποσοστού υγρασίας σε υγρή και σε ξηρή βάση υπολογίζονται μέσω των Εξισώσεων 1 και 2:

$$M_{a.r.} = \frac{m_{a.r.} - m_{o.d.}}{m_{a.r.}} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$M_{o.d.} = \frac{m_{a.r.} - m_{o.d.}}{m_{o.d.}} \cdot 100\% \quad (2)$$

όπου: $M_{a.r.}$ = περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία, σε υγρή βάση (as received), [%]

$M_{o.d.}$ = περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία, σε ξηρή βάση (oven dried), [%]

$m_{a.r.}$ = μάζα "υγρού" δείγματος, [g]

$m_{o.d.}$ = μάζα ξηρού δείγματος, [g]

Για τον προσδιορισμό του ποσοστού τέφρας και οργανικού υλικού του χώματος σε ξηρή βάση, χρησιμοποιείται το δείγμα εδάφους που έχει ήδη ξηραθεί στους 105 °C. Συγκεκριμένα, ορισμένη ποσότητα δείγματος τοποθετείται σε προζυγισμένο χωνευτήριο από πορσελάνη και στη συνέχεια σε κλίβανο, όπου σταδιακά η θερμοκρασία σταθεροποιείται στους 440 °C (T). Το δείγμα αφήνεται σε αυτή τη θερμοκρασία μέχρις ότου να μην παρατηρείται μεταβολή στη μάζα του. Τελικά, ο υπολογισμός των ποσοστών τέφρας και οργανικού υλικού γίνεται με χρήση των Εξισώσεων 3 και 4:

$$Ash = \frac{m_{ash, T}}{m_{o.d.}} \cdot 100\% \quad (3)$$

$$O.M. = (100 - Ash)\% \quad (4)$$

όπου: Ash = περιεκτικότητα του δείγματος σε τέφρα, [%]

$m_{ash, T}$ = μάζα του δείγματος μετά την αποτέφρωση σε θερμοκρασία T , [g]

$O.M.$ = περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανικό υλικό (organic matter), [%]

Όσον αφορά στο πυρηνόξυλο, για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς του σε υγρασία, πτητική ύλη και τέφρα ακολουθήθηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι. Ο προσδιορισμός του περιεχομένου σε υγρασία έγινε μέσω της διαδικασίας της ξήρανσης κατά την προεπεξεργασία του, σύμφωνα με τη μέθοδο E790-87 της ASTM. Συγκεκριμένα, η τιμή του ποσοστού υγρασίας υπολογίζεται μέσω της εισαγωγής των τιμών αρχικής και τελικής μάζας του δείγματος στην Εξίσωση 1.

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε πτητική ύλη, ακολουθήθηκε η μέθοδος E897-88 της ASTM, σύμφωνα με την οποία αντιπροσωπευτική ποσότητα ξηραμένου υλικού (~ 1 g) προστίθεται σε πορσελάνινα χωνευτήρια με καπάκι, των οποίων έχει ήδη καταγραφεί η μάζα

και στη συνέχεια αυτά τοποθετούνται σε κλίβανο στους 950 °C (t) για 7 min. Ο υπολογισμός του ποσοστού πτητικής ύλης γίνεται με χρήση της Εξίσωσης 5:

$$V.M. = \frac{m_{o.d.} - m_t}{m_{o.d.}} \cdot 100\% \quad (5)$$

όπου: $V.M.$ = περιεκτικότητα του δείγματος σε πτητική ύλη, [%]

m_t = μάζα του δείγματος μετά την καύση σε θερμοκρασία t , [g]

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε τέφρα πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή της μεθόδου E830-87 της ASTM. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, αντιπροσωπευτική ποσότητα ξηραμένου υλικού (~ 1 g) προστίθεται σε προζυγισμένα πορσελάνινα χωνευτήρια χωρίς καπάκι, τα οποία ακολούθως τοποθετούνται σε κλίβανο στους 550 °C (T) για 1 h. Η αριθμητική τιμή του ποσοστού τέφρας προκύπτει μέσω της Εξίσωσης 3.

Τέλος, ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των biochar σε υγρασία, πτητική ύλη και τέφρα έγινε με χρήση της μεθόδου D1762-84 της ASTM, η οποία τροποποιήθηκε ελαφρώς, όπως προτείνεται από τους Mukherjee et al. (2011). Συγκεκριμένα, ορισμένη ποσότητα biochar της τάξης του 1 g τοποθετείται σε πορσελάνινα χωνευτήρια, των οποίων έχει ήδη καταγραφεί η μάζα και υφίσταται ξήρανση στους 105 °C για 2 h, ώστε να προσδιοριστεί το ποσοστό υγρασίας. Στη συνέχεια τα ίδια χωνευτήρια που περιέχουν τα ξηρά biochar καλύπτονται με ειδικά καπάκια και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του ποσοστού πτητικής ύλης με την τοποθέτησή τους σε κλίβανο στους 900 °C (t) για 6 min. Τέλος, για τον προσδιορισμό του ποσοστού τέφρας αφαιρούνται τα καπάκια από τα χωνευτήρια και αυτά τοποθετούνται ξανά σε κλίβανο στους 750 °C (T) για 6 h. Ο υπολογισμός των τριών προαναφερόμενων παραμέτρων γίνεται με χρήση των Εξισώσεων 1, 3 και 5.

Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας

Η ειδική επιφάνεια του εδαφικού δείγματος και των biochar προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Brunauer-Emmet-Teller (BET), με χρήση συσκευής τύπου Nova 2200 της Quanta Chrome. Η θερμοκρασία απαέρωσης για τα δύο είδη υλικών ήταν 300 και 200 °C, αντίστοιχα.

Προσδιορισμός μεγέθους σωματιδίων

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους σωματιδίων του εδαφικού δείγματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος D422-63 της ASTM. Το εδαφικό δείγμα που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την διαδικασία υπέστη την ίδια προεπεξεργασία που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.1.1.1, χωρίς το τελικό στάδιο της κοσκίνισης. Το πρώτο βήμα στον προσδιορισμό του μεγέθους σωματιδίων περιλαμβάνει την διεξαγωγή απλής κοσκίνισης, με χρήση διαδοχικών πρότυπων κοσκίνων με τετραγωνικές οπές μεγέθους 4.75 mm, 2 mm, 850 μm, 425 μm, 250 μm και 75 μm. Δεδομένου ότι, πάνω από το 5 % του βάρους των κόκκων του δείγματος διήλθε από κόσκινο διαμέτρου οπής πλέγματος 0.075 mm (200 mesh), το εν λόγω κλάσμα του δείγματος εξετάστηκε με τη μέθοδο της καθίζησης (υδρόμετρο). Συγκεκριμένα, το δείγμα τοποθετήθηκε σε αντικροκιδωτικό διάλυμα (Calgon) μέσα σε ογκομετρικό κύλινδρο χωρητικότητας 1 L και αναταράχθηκε για ένα περίπου λεπτό, ώστε να διαλυθούν πιθανά συσσωματώματα. Για τη

μέτρηση του βάρους των κόκκων που βρίσκονται σε αιώρηση συναρτήσει του χρόνου, χρησιμοποιήθηκε υδρόμετρο Eizelkamp και η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της καθίζησης έγινε με το νόμο του Stokes. Στη συνέχεια, μέσω λογαριθμικής καμπύλης προέκυψαν τα ποσοστά άμμου, ιλύος και αργίλου.

Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου (point of zero charge, pH_{PZC})

Συνήθως οι επιφάνειες των ορυκτών του εδάφους φέρουν ηλεκτρικά φορτία, τα οποία μπορεί να είναι μόνιμα και εξαρτώμενα από την δομή των ορυκτών, ή προσωρινά και εξαρτώμενα από τις συνθήκες pH. Το σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge, pH_{PZC}) αποτελεί μέτρο αυτής της φόρτισης στην επιφάνεια ενός υλικού και δεν περιορίζεται μόνο στο έδαφος. Συγκεκριμένα, σε συνθήκες όπου το pH είναι μεγαλύτερο από το pH_{PZC} η επιφάνεια του υλικού είναι αρνητικά φορτισμένη και μπορεί να ελκύει κατιόντα, ενώ σε pH μικρότερο από το pH_{PZC} η επιφάνεια του υλικού είναι θετικά φορτισμένη και ελκύει ανιόντα (Mukherjee et al. 2011; Yang et al., 2004). Για τον προσδιορισμό αυτής της παραμέτρου υιοθετήθηκε μια αρκετά διαδεδομένη μέθοδος η pH drift method (Yang et al., 2004). Κατά τη διεξαγωγή της μεθόδου αρχικά, παρασκευάζεται διάλυμα $CaCl_2$ συγκέντρωσης 0.005 M και έπειτα αυτό βράζεται, ώστε να απομακρυνθεί το CO_2 . Στη συνέχεια, ρυθμίζεται το pH ορισμένου όγκου διαλύματος σε τιμές μεταξύ 2 και 10 (2 – 12, όσον αφορά στα biochar BC400-DW και BC700-DW) με την προσθήκη μικροποσοτήτων HCl 0.5 M ή NaOH 0.5 M. Ακολούθως, 0.06 g δείγματος και 20 mL του εκάστοτε ρυθμισμένου διαλύματος προστίθενται σε γυάλινα φιαλίδια με καπάκι, τα οποία τέλος τοποθετούνται για ανάδευση (τράπεζα ανάδευσης) σε ταχύτητα 200 – 250 rpm για 24 h, ώστε να επέλθει η ισορροπία. Μετά το πέρας της ανάδευσης, μετρείται ξανά το pH σε κάθε φιαλίδιο και κατασκευάζεται το διάγραμμα του τελικού (pH_{final}) συναρτήσει του αρχικού ($pH_{initial}$) pH. Το σημείο όπου η σχηματιζόμενη καμπύλη τέμνει την ευθεία $pH_{final} = pH_{initial}$ αποτελεί το σημείο μηδενικού φορτίου, pH_{PZC} .

Όξινη χώνευση και προσδιορισμός ολικής συγκέντρωσης μετάλλων και ιχνοστοιχείων

Η συγκεκριμένη ανάλυση πραγματοποιήθηκε με βάση την πρότυπη μέθοδο 3051 της U.S. E.P.A. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο το εκάστοτε δείγμα υφίσταται όξινη χώνευση υποβοηθούμενη από φούρνο μικροκυμάτων. Οι αναλύσεις για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων πραγματοποιήθηκαν με φασματομέτρο μάζας επαγωγικώς συζευγμένου κλάσματος (ICP-MS).

Στοιχειακή ανάλυση

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των υλικών σε άνθρακα (C) και άζωτο (N), έγινε με τη βοήθεια της συσκευής EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O. Εν συντομία, κατά την πειραματική διαδικασία μικρή ποσότητα δείγματος της τάξης των 2 mg τοποθετείται σε κάψα κασσιτέρου και αφού αυτή διπλωθεί προσεκτικά σε σχήμα κύβου, τοποθετείται με τη σειρά της σε κυκλικό δειγματολήπτη, απ' όπου στη συνέχεια πέφτει αυτόματα στο εσωτερικό του οργάνου. Εκεί, η κάψα καίγεται σε στήλη χαλαζία, παρουσία οξυγόνου (αέριο καύσης) και ηλίου (αέριο μεταφοράς) και τα προκύπτοντα συστατικά της καύσης ανιχνεύονται από έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας.

Ορυκτολογική ανάλυση

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των υλικών πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου διάθλασης ακτινών-X (XRD, X-Ray Diffraction) με χρήση συσκευής τύπου D5000 της Siemens, η οποία διαθέτει ανοδικό σωλήνα ακτινών-X από χαλκό και μονοχρώματα. Η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος για την συγκεκριμένη ανάλυση συνίσταται στην λειοτρίβηση κατάλληλης ποσότητας σε γουδί και έπειτα στην ομοιόμορφη τοποθέτησή του σε ειδικό γυάλινο δειγματοφόρο.

Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου πραγματοποιήθηκε με χρήση ενός θερμοζυγού ακριβείας, TGA-6 της Perkin Elmer. Κατά την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση ενός υλικού καταγράφονται οι μεταβολές στη μάζα του εξεταζόμενου δείγματος σε σχέση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα ορίζεται ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών θερμοκρασίας, καθώς και ο επιθυμητός ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας μεταξύ αυτών των τιμών. Για το πυρηνόξυλο επιλέχτηκε να γίνουν δύο αναλύσεις σε ατμόσφαιρα αζώτου (N_2) και το εξεταζόμενο εύρος θερμοκρασιών ήταν 40 – 900 °C. Η διαφορά των δύο αναλύσεων συνίστατο στον ρυθμό θέρμανσης αφού στην πρώτη ανάλυση αυτό ήταν 6.5 °C/min, ενώ στην δεύτερη ήταν 11.5 °C/min. Οι δύο αυτές τιμές αντιστοιχούν στον ρυθμό θέρμανσης του πυρηνόξυλου κατά τη διεργασία πυρόλυσης για την παραγωγή των δύο biochar, δεδομένου ότι η επίτευξη των 400 και 700 °C, αντίστοιχα, πραγματοποιούνταν σε χρονικό διάστημα 1 h. Σκοπός αυτής της διαδικασίας είναι να διερευνηθεί η επίδραση των συνθηκών πυρόλυσης στην μεταβολή της μάζας του πυρηνόξυλου κατά την παραγωγή των δύο biochar, καθώς και στην επιφανειακή σύσταση των παραγόμενων biochar.

3.2 Πειράματα ρόφησης και εκρόφησης διαλείποντος έργου (batch)

3.2.1 Σύντομη περιγραφή

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρεις σειρές πειραμάτων ρόφησης και εκρόφησης διαλείποντος έργου (batch) συγκεκριμένα: α) πειράματα με μεταβαλλόμενο χρόνο ανάδευσης, β) πειράματα με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων και γ) πειράματα με μεταβαλλόμενο pH εκρόφησης. Λαμβάνοντας υπόψη όλες τις σειρές, συνολικά πραγματοποιήθηκαν 45 πειράματα. Η κάθε σειρά περιλάμβανε ξεχωριστά πειράματα για τις τέσσερις αναλογίες προσθήκης των δύο biochar στο έδαφος, καθώς και για το έδαφος χωρίς προσθήκες. Τρία ήταν τα μέταλλα που εξετάστηκαν σε αυτά τα πειράματα, το κάδμιο (Cd), το νικέλιο (Ni) και ο μόλυβδος (Pb), τόσο σε μονο-μεταλλικά, όσο και σε δι-μεταλλικά διαλύματα. Στον Πίνακα 5 συνοψίζονται οι συνθήκες των πειραμάτων που διεξήχθησαν.

Τα διαλύματα μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ετοιμάστηκαν διαλύοντας σε απιονισμένο νερό, ορισμένη ποσότητα νιτρικών αλάτων, συγκεκριμένα $Cd(NO_3)_2 \cdot 4(H_2O)$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ και $Pb(NO_3)_2$. Η ποσότητα αυτή ήταν κάθε φορά κατάλληλη, ώστε τα διαλύματα να έχουν την εκάστοτε επιθυμητή συγκέντρωση. Επιπλέον όλα τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν περιείχαν ηλεκτρολύτη $NaNO_3$ σε σταθερή συγκέντρωση 0.01 M, ώστε να διατηρείται σταθερή η ιοντική ισχύς στα διαλύματα. Ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης

επιλέχτηκε διότι, συμπλοκοποιεί ασθενώς τα μεταλλικά κατιόντα (Silva Moreira and Alleoni, 2010).

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την διαδικασία ρόφησης ήταν όμοια και για τις τρεις σειρές batch πειραμάτων. Αρχικά, ορισμένη ποσότητα χώματος (με ή χωρίς προσθήκες biochar) ~1 g τοποθετείται σε φυγοκεντρικούς σωλήνες περιεκτικότητας 50 mL, των οποίων έχει καταγραφεί η μάζα και στη συνέχεια σε αυτούς προστίθενται 40ml από το εκάστοτε διάλυμα μετάλλων που έχει ετοιμαστεί. Ακολουθώντας, οι σωλήνες τοποθετούνται σε τράπεζα ανάδευσης, όπου αναδεύονται με ταχύτητα 200 – 250 rpm για ορισμένο χρονικό διάστημα. Μετά το πέρας της ανάδευσης, γίνεται μέτρηση του pH των διαλυμάτων και επακόλουθη φυγοκέντρωσή τους σε ταχύτητα 3,900 rpm για 15 min. Η υπερκείμενη φάση διηθείται με φίλτρο Whatman 589/3 και τα διηθήματα οξινίζονται με πυκνό (65%) HNO_3 σε $\text{pH} < 2$ και φυλάσσονται στο ψυγείο.

Για την διαδικασία εκρόφησης που πραγματοποιήθηκε στην δεύτερη και στην τρίτη σειρά πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκαν οι φυγοκεντρικοί σωλήνες από την αντίστοιχη διαδικασία ρόφησης. Συγκεκριμένα, ακολουθήθηκε η διαδικασία που προτείνεται από τους Madrid και Díaz-Barrientos, όπως περιγράφεται από τους Cerqueira et al. (2011). Μετά την απομάκρυνση της υπερκείμενης φάσης από τους σωλήνες, αυτοί τοποθετούνται σε φούρνο ξήρανσης στους 45 °C μέχρι την πλήρη απομάκρυνση της ποσότητας διαλύματος που κατακρατήθηκε από το εκάστοτε εδαφικό δείγμα. Μετά την ξήρανση, ο κάθε σωλήνας ζυγίζεται και σε αυτόν προστίθενται 40 mL διαλύματος NaNO_3 συγκέντρωσης 0.01 M (pH 5.4). Ακολουθεί ανάδευση των σωλήνων για 24 h, μέτρηση του pH των διαλυμάτων και φυγοκέντρωσή τους (3,900 rpm) για 15 min. Τέλος, λαμβάνει χώρα διήθηση (Whatman 589/3) της υπερκείμενης φάσης και οξίνιση ($\text{pH} < 2$) των διηθημάτων.

Οι αναλύσεις των διηθημάτων για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς τους στο εκάστοτε μέταλλο, πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα, χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή PERKIN-ELMER AAnalyst 100. Τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης για το κάθε μέταλλο είχαν συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν μεταξύ 0.5 και 15 ppm.

Αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τρεις επαναλήψεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (24 ± 2 °C).

3.2.2 Πειράματα με μεταβαλλόμενο χρόνο ανάδευσης

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η ρόφηση Cd, Pb και Ni συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης των εδαφικών διαλυμάτων. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν ο προσδιορισμός του χρονικού διαστήματος στο οποίο εξασφαλίζεται ότι έχει επέλθει ισορροπία μεταξύ στερεής και υγρής φάσης, καθώς και η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης biochar στο έδαφος, στη μεταβολή της συγκέντρωσης μετάλλων στο διάλυμα, στο χρονικό διάστημα αυτό. Η συγκεκριμένη σειρά περιλάμβανε συνολικά 13 πειράματα, εκ των οποίων τα πρώτα 7 ήταν διερευνητικού χαρακτήρα, ώστε να καθοριστεί ποια από τα παραγόμενα biochar εξυπηρετούν καλύτερα τον σκοπό της παρούσας διατριβής, δηλαδή της ακινητοποίησης μετάλλων στο έδαφος. Συγκεκριμένα, ένα πείραμα έγινε με χρήση του εδαφικού δείγματος χωρίς προσθήκες, ενώ στα υπόλοιπα χρησιμοποιήθηκαν μίγματα εδάφους με τα biochar BC400–1A, BC700–1A, BC400–0.1A, BC700–0.1A, BC400–DW και BC700–DW σε αναλογία 5%. Σε αυτές τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε δι-μεταλλικό διάλυμα, το οποίο περιείχε

Cd και Pb σε ίδιες συγκεντρώσεις, συγκεκριμένα 0.5 mM. Τα δύο biochar που παρείχαν τα καλύτερα αποτελέσματα (BC400–DW και BC700–DW, αναφέρεται στα αποτελέσματα), στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των υπόλοιπων πειραμάτων, σε αναλογία 5%, με μονο-μεταλλικά διαλύματα Cd και Ni συγκέντρωσης 1 mM το καθένα. Ο χρόνος ανάδευσης σε όλα τα πειράματα της εν λόγω σειράς κυμάνθηκε μεταξύ 15 και 1440 min.

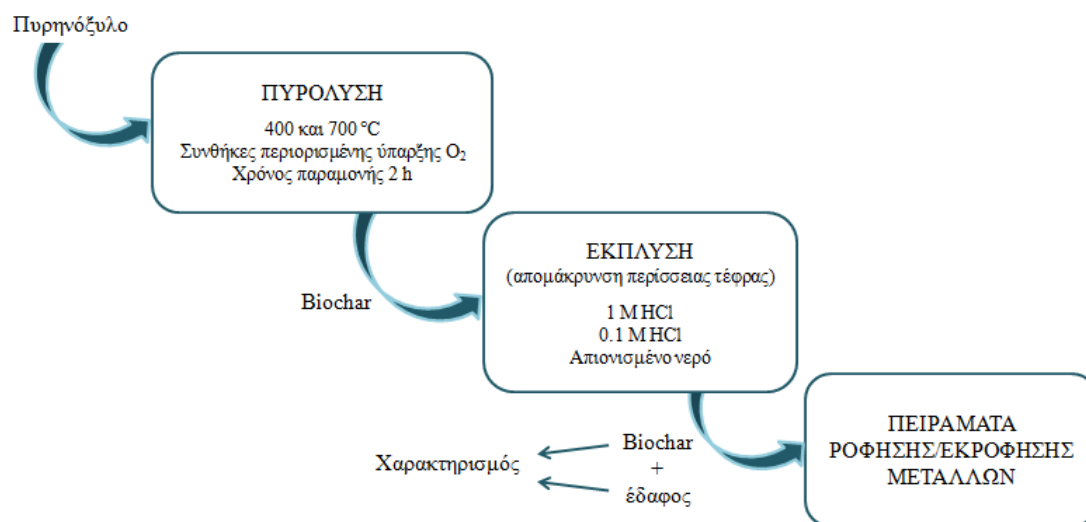
3.2.3 Πειράματα με μεταβαλλόμενη αρχική συγκέντρωση μετάλλων

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η ρόφηση και εκρόφηση Cd και Ni συναρτήσει της συγκέντρωσής τους στο διάλυμα. Στα 27 πειράματα της σειράς χρησιμοποιήθηκαν μίγματα εδάφους–biochar που περιείχαν τα BC400–DW και BC700–DW σε αναλογίες 5, 10, 15 και 20%. Η επιλογή των συγκεκριμένων υλικών έγινε με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων διερεύνησης που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν δοκιμές και με δείγμα χώματος χωρίς προσθήκες. Τα συγκεκριμένα πειράματα διεξήχθησαν για μονο-μεταλλικά διαλύματα Cd και Ni με μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις μεταξύ 0.1 και 3 mM (100 – 3000 μM). Ο χρόνος ανάδευσης στο στάδιο ρόφησης αυτών των πειραμάτων διατηρήθηκε σταθερός σε 24 h.

3.2.4 Πειράματα με μεταβαλλόμενο pH εκρόφησης

Στην τρίτη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η εκρόφηση Cd και Ni συναρτήσει του pH του διαλύματος. Σε αυτή τη σειρά πραγματοποιήθηκαν 5 πειράματα, με χρήση του εδάφους χωρίς προσθήκες και των μιγμάτων εδάφους–biochar (BC400–DW και BC700–DW) σε αναλογίες 5 και 20%. Σε αυτή την περίπτωση, στο στάδιο ρόφησης χρησιμοποιήθηκαν μονο-μεταλλικά διαλύματα τα οποία περιείχαν Cd ή Ni σε συγκέντρωση 1 mM, ενώ στο στάδιο εκρόφησης διαλύματα NaNO_3 0.01 M με διαφορετικά pH, συγκεκριμένα 2, 4, 5.4 και 7. Η ρύθμιση του pH στα διαλύματα με pH 2, 4, και 7 πραγματοποιήθηκε με προσθήκη μικροποσοτήτων HNO_3 και NaOH 0.5 M στο εκάστοτε διάλυμα, ενώ το διάλυμα με pH 5.4 δεν υπέστη ρύθμιση αφού αυτό είναι το φυσικό pH του διαλύματος NaNO_3 . Ο χρόνος ανάδευσης στο στάδιο ρόφησης διατηρήθηκε σταθερός σε 24 h.

Η πλήρης πειραματική διαδικασία αναπαρίσταται σχηματικά στην Εικόνα 4.



Εικόνα 4: Πειραματική διαδικασία

Πίνακας 5: Συνθήκες πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch)

Σειρά πειραμάτων	Προστιθέμενη ποσότητα biochar (%)	Χρησιμοποιούμενα biochar	Εξεταζόμενα μέταλλα	Χρόνος ανάδευσης (h)	Συγκέντρωση μετάλλων (mM)	Ρύθμιση pH εκρόφησης
Μεταβαλλόμενος χρόνος ανάδευσης	0	BC400-1A, BC700-1A, BC400-0.1A, BC700-0.1A, BC400-DW, BC700-DW	Cd – Pb	0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 24	0.5	OXI
		BC400-DW, BC700-DW	Cd, Ni		1	OXI
	5	BC400-1A, BC700-1A, BC400-0.1A, BC700-0.1A, BC400-DW, BC700-DW	Cd – Pb	0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 24	0.5	OXI
		BC400-DW, BC700-DW	Cd, Ni		1	OXI
Μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων	0	BC400-DW, BC700-DW	Cd, Ni	24	0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 3	OXI
	5	BC400-DW, BC700-DW	Cd, Ni	24	0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 3	OXI
	10	BC400-DW, BC700-DW	Cd, Ni	24	0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 3	OXI
	15	BC400-DW, BC700-DW	Cd, Ni	24	0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 3	OXI
	20	BC400-DW, BC700-DW	Cd, Ni	24	0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 3	OXI
Μεταβαλλόμενο pH	0	BC400-DW, BC700-DW	Cd, Ni	24	1	2, 4, 5, 4, 7
	5	BC400-DW, BC700-DW	Cd, Ni	24	1	2, 4, 5, 4, 7
	20	BC400-DW, BC700-DW	Cd, Ni	24	1	2, 4, 5, 4, 7

4. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Με σκοπό την απόδοση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων ρόφησης/εκρόφησης σε μονάδες mmol (ή μmol) μετάλλου / g εδάφους, τα δεδομένα επεξεργάστηκαν, για τον προσδιορισμό της ροφούμενης ($q_{e,S}$), εκροφούμενης ($q_{e,D}$) και κατακρατούμενης ($q_{e,R}$) ποσότητας μετάλλου ανά μονάδα μάζας εδάφους με χρήση των Εξισώσεων 6, 7 και 8:

$$q_{e,S} = \frac{C_0 - C_e}{m_{soil}} \cdot V_{batch} \quad (6)$$

$$q_{e,D} = \frac{C_e}{C_0} \quad (7)$$

$$q_{e,R} = q_{e,S} - q_{e,D} \quad (8)$$

όπου q_e = η ροφούμενη ($q_{e,S}$), εκροφούμενη ($q_{e,D}$), ή κατακρατούμενη ($q_{e,R}$) ποσότητα μετάλλου ανά μονάδα μάζας εδάφους στην ισορροπία, [mmol/g (ή μmol/g)]

C_0 και C_e = η αρχική και τελική (στην ισορροπία) συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα, αντίστοιχα, [mmol/L (mM)]

m_{soil} = η μάζα του εκάστοτε εδαφικού δείγματος, [g]

V_{batch} = ο όγκος του διαλύματος (40 mL), [L]

Επιπλέον, με σκοπό την καλύτερη απόδοση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων, τα δεδομένα επεξεργάστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους Cerqueira et al. (2011). Συγκεκριμένα, υπολογίστηκαν τρεις παράμετροι, οι συντελεστές ρόφησης ($K_{r,S}$), κατακράτησης ($K_{r,R}$) και υστέρησης (HI).

Οι συντελεστές $K_{r,S}$ και $K_{r,R}$ υπολογίζονται με βάση την Εξίσωση 9:

$$K_{r,i} = \frac{q_{e,i}}{q_p} \quad (9)$$

όπου $K_{r,i}$ = ο συντελεστής ρόφησης ($K_{r,S}$) ή εκρόφησης ($K_{r,R}$)

$q_{e,i}$ = η ροφούμενη ($q_{e,S}$) ή κατακρατούμενη ($q_{e,R}$) ποσότητα μετάλλου ανά μονάδα μάζας εδάφους στην ισορροπία, [μmol/g]

q_p = η εν δυνάμει ροφούμενη ποσότητα μετάλλου, ή αλλιώς η ποσότητα μετάλλου που υπάρχει στο αρχικό διάλυμα πριν την επαφή με το έδαφος, ανά μονάδα μάζας εδάφους, [μmol/g]

Οι τιμές των συντελεστών αυτών κυμαίνονται από 0 έως 1, όπου η τιμή 1 αντιπροσωπεύει το υλικό (έδαφος με ή χωρίς προσθήκες) που έχει την ικανότητα να ροφήσει όλη την ποσότητα μετάλλου, στην περίπτωση του $K_{r,S}$, ή να μην εκροφήσει καθόλου μέταλλα, στην περίπτωση του $K_{r,R}$.

Ο συντελεστής HI υπολογίζεται με βάση την Εξίσωση 10:

$$HI = \frac{K_{r,R}}{K_{r,S}} \quad (10)$$

Οι τιμές του HI επίσης κυμαίνονται από 0 έως 1, όπου αυξανόμενες τιμές συνεπάγονται αυξανόμενη μη-αναστρεψιμότητα.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Χαρακτηρισμός υλικών

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία παρατίθενται στον Πίνακα 6.

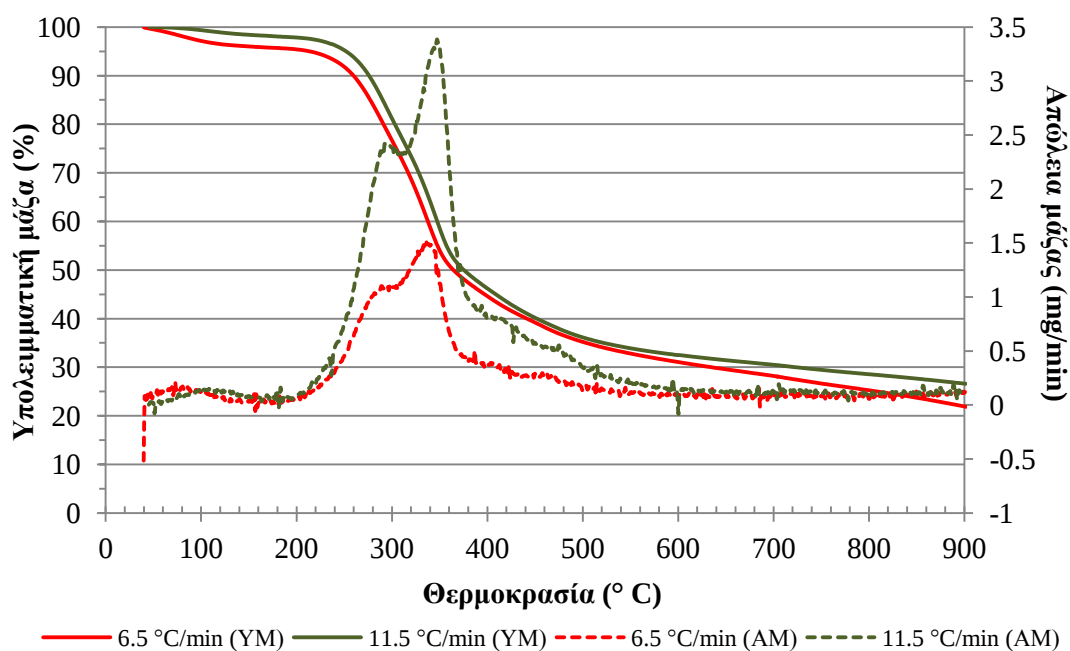
5.1.1 Έδαφος

Το εξεταζόμενο δείγμα εδάφους χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο έως ελαφρώς βασικό με αρκετά υψηλό σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}), καθώς και υψηλή περιεκτικότητα σε άμμο και ιλύ. Η ορυκτολογική ανάλυση του εδάφους (Παράρτημα) αποδεικνύει την ύπαρξη χαλαζία, ασβεστίτη, καολινίτη και ιλλίτη σε αυτό. Οι ψευδο-ολικές συγκεντρώσεις των τριών εξεταζόμενων μετάλλων (Cd, Ni και Pb) στο έδαφος είναι ελάχιστη έως μηδαμινή, ενώ τα στοιχεία με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε αυτό είναι το μαγνήσιο (Mg), το αργίλιο (Al), το κάλιο (K), το ασβέστιο (Ca) και ο σίδηρος (Fe). Επιπλέον, το οργανικό υλικό του συγκεκριμένου εδαφικού δείγματος είναι μετρίου επιπέδου.

5.1.2 Πυρηνόξυλο

Το πυρηνόξυλο, χαρακτηρίζεται από όξινο pH και υψηλή περιεκτικότητα σε πτητική ύλη. Όσον αφορά στην περιεκτικότητά του σε μέταλλα, τα στοιχεία με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι το κάλιο (K) και το ασβέστιο (Ca). Η στοιχειακή ανάλυση του πυρηνόξυλου έδειξε 49% C και 3% N. Τα αποτελέσματα της θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης του πυρηνόξυλου απεικονίζονται στο Διάγραμμα 1, όπου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, παρουσιάζονται οι μεταβολές του ποσοστού υπολειμματικής μάζας, καθώς και της απώλειας μάζας του πυρηνόξυλου σε δύο ρυθμούς θέρμανσης 6.5 °C/min και 11.5 °C/min. Η πρώτη παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι οι καμπύλες των δύο παραμέτρων για τους εξεταζόμενους ρυθμούς θέρμανσης παρουσιάζουν μια εμφανή ομοιότητα μεταξύ τους και η διαφορές τους είναι ελάχιστες. Έτσι συμπεραίνεται ότι η διαφορά στον ρυθμό θέρμανσης δεν θα επηρεάσει σημαντικά τα χαρακτηριστικά των δύο ειδών biochar. Σε γενικές γραμμές, διακρίνονται τρία κύρια στάδια στην διεργασία πυρόλυσης. Στο πρώτο στάδιο, το οποίο φαίνεται να λαμβάνει χώρα από τους 40 έως τους 180 °C για αμφοτέρους ρυθμούς θέρμανσης, παρατηρείται ομαλή μείωση της υπολειμματικής μάζας, καθώς και ομαλή αύξηση της απώλειας μάζας, τα οποία αποδίδονται στην απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα. Το δεύτερο στάδιο, το οποίο αντιστοιχεί στην απομάκρυνση της πτητικής ύλης, διαχωρίζεται σε δύο επιμέρους τμήματα και αυτό φαίνεται από τις δύο κορυφές που σχηματίζουν οι καμπύλες της απώλειας μάζας. Το πρώτο τμήμα λαμβάνει χώρα μεταξύ 180 και 290 °C, για τον μικρότερο ρυθμό θέρμανσης και μεταξύ 180 και 300 °C, για τον μεγαλύτερο ρυθμό θέρμανσης, ενώ το δεύτερο τμήμα λαμβάνει χώρα στα διαστήματα 290 – 540 °C και 300 – 590 °C, για τον μικρότερο και τον μεγαλύτερο ρυθμό θέρμανσης, αντίστοιχα. Στο πρώτο τμήμα θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα αποδόμηση της ημικυτταρίνης, ενώ στο δεύτερο της κυτταρίνης (Chouchene et al., 2010; Verheijen, 2010). Η απομάκρυνση της πτητικής ύλης κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου είναι πολύ σημαντική, όσον αφορά στην τελική επιφανειακή σύσταση των biochar. Δεδομένου ότι η πυρόλυση με ρυθμό 6.5 °C/min έχει ως τελική θερμοκρασία τους 400 °C, ενώ αυτή με ρυθμό 11.5 °C/min, τους 700 °C, συμπεραίνεται ότι στα biochar που προέκυψαν μέσω της πρώτης διεργασίας δεν θα έχει επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση της πτητικής ύλης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το

περιεχόμενο πτητικής ύλης των biochar χαμηλότερης θερμοκρασίας, να είναι μεγαλύτερο από το περιεχόμενο πτητικής ύλης των biochar υψηλότερης θερμοκρασίας. Τέλος, στο τρίτο στάδιο της πυρόλυσης, κατά το οποίο θεωρείται ότι αποδομείται η λιγνίνη (Chouchene et al., 2010; Verheijen, 2010), παρατηρείται ξανά μείωση της υπολειμματικής μάζας. Οι Chouchene et al. (2010), εξέτασαν την επίδραση της περιεκτικότητας του αερίου καύσης σε οξυγόνο, στην απώλεια μάζας στερεών αποβλήτων ελιάς, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Συγκρίνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη συγκεκριμένη μελέτη για πειράματα σε ατμόσφαιρα αζώτου (0 % O₂), παρατηρείται μεγάλη ομοιότητα. Έτσι, δεδομένου ότι το είδος πυρόλυσης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή δεν πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες μηδενικής συγκέντρωσης οξυγόνου, θεωρείται ασφαλής η εξαγωγή του συμπεράσματος ότι στο τελευταίο στάδιο της πυρόλυσης ενδέχεται να πραγματοποιείται περεταίρω οξειδωση του υλικού, όπως περιγράφεται από τους Chouchene et al. (2010). Τα παραπάνω σε συνδυασμό με το γεγονός ότι μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας, το υλικό διατηρείται σε αυτή για χρονικό διάστημα 2 h, ενδέχεται να επηρεάσουν τόσο τη δομή των biochar σε κάποιο βαθμό, αλλά και την απόδοσή τους (yield), δηλαδή την ποσότητα πυρηνόξυλου που τελικά θα μετατραπεί σε biochar.



Διάγραμμα 1: Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA) πυρηνόξυλου

5.1.3 Biochar

Όσον αφορά στα biochar, τόσο η θερμοκρασία πυρόλυσης, όσο και το είδος του χρησιμοποιούμενου διαλύματος έκπλυσης επηρεάζουν τις επιμέρους ιδιότητές τους. Αρχικά σημειώνεται ότι, όπως προαναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος (§ 3.1.1.3) το ποσοστό μετατροπής του πυρηνόξυλου σε biochar ήταν μεγαλύτερο στους 400 °C, της τάξης του 35.1%, ενώ στους 700 °C ήταν μικρότερο, της τάξης του 28.5%. Ακόμα, με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης παρατηρείται μείωση της περιεκτικότητας σε πτητική ύλη και αύξηση της περιεκτικότητας σε τέφρα των υλικών. Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι τα biochar που παρήχθησαν στους 400 °C, εμφανίζουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητική ύλη παρά σε τέφρα, ενώ για τα biochar που παρήχθησαν στους 700 °C, ισχύει το

αντίθετο. Αυτό επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης που περιγράφηκε παραπάνω (§ 5.1.2). Επιπλέον, τα υλικά που προέκυψαν μέσω πυρόλυσης στους 700 °C, χαρακτηρίζονται από υψηλότερες τιμές pH και pH_{PZC} . Αυτό εξηγείται μερικώς από το γεγονός ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης, η αποδόμηση κυτταρίνης και ημικυτταρίνης προκαλεί την παραγωγή οργανικών οξέων και φαινολικών ουσιών στην επιφάνεια των biochar, οι οποίες μειώνουν το pH τους. Από την άλλη, σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι ουσίες αυτές απομακρύνονται από την επιφάνεια των υλικών, με αποτέλεσμα την αύξηση του pH. Η αύξηση αυτή ενδέχεται επίσης να οφείλεται στην αύξηση της περιεκτικότητας σε τέφρα και στον διαχωρισμό αλκαλικών αλάτων από την οργανική φάση του υλικού (Cao and Harris, 2010; Gaskin et al., 2008). Αναφορικά με την ειδική επιφάνεια, σε γενικές γραμμές παρατηρείται αύξησή της με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Εξαιρέση αποτελούν τα biochar που ξεπλύθηκαν με HCl 1 M, τα οποία παρουσιάζουν αντίθετη τάση. Η στοιχειακή ανάλυση των biochar έδειξε ότι η περιεκτικότητά τους σε άνθρακα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας παραγωγής τους, ενώ η περιεκτικότητα σε άζωτο σε γενικές γραμμές μειώνεται, αλλά σε μικρό βαθμό. Όλα τα προαναφερόμενα αποτελέσματα βρέθηκαν να συμπίπτουν με αποτελέσματα παρόμοιων μελετών (Cao and Harris, 2010; Demirbas, 2004; Gaskin et al., 2008; Mukherjee et al., 2011; Uchimiya et al., 2011a).

Από την άλλη, συγκρίνοντας τα υλικά ως προς την διαδικασία έκπλυσής τους, παρατηρείται ότι όσο μειώνεται η οξύτητα του εκάστοτε διαλύματος ($HCl\ 1\ M \rightarrow HCl\ 0.1\ M \rightarrow$ απιονισμένο νερό) το pH και το pH_{PZC} των αντίστοιχων υλικών αυξάνεται. Η έκπλυση των biochar με οποιοδήποτε διάλυμα προκαλεί αύξηση και μείωση της περιεκτικότητας σε πτητική ύλη και τέφρα, αντίστοιχα, σε σύγκριση με τα αρχικά biochar που δεν έχουν υποστεί έκπλυση. Επιπλέον, τόσο η πτητική ύλη, όσο και η τέφρα σε γενικές γραμμές αυξάνονται με την μείωση της οξύτητας του διαλύματος έκπλυσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ένα ισχυρό οξύ όπως το HCl μπορεί να διαλυτοποιήσει την ανόργανη φάση (τέφρα) των biochar. Το γεγονός της μειωμένης περιεκτικότητας σε τέφρα των υλικών που έχουν εκπλυθεί με οξύ, δικαιολογεί και τις χαμηλότερες τιμές pH που αυτά έχουν (Uchimiya et al., 2011b). Όσον αφορά στην ειδική επιφάνεια, για τα υλικά που ξεπλύθηκαν με HCl 0.1 M και με απιονισμένο νερό φαίνεται να υπάρχει μια συσχέτιση, αφού οι τιμές των μεν είναι μεγαλύτερες από αυτές των δε, αλλά ακολουθούν την ίδια τάση αύξησης με τη αύξηση της θερμοκρασίας και έχουν τιμές της ίδιας τάξης μεγέθους. Ιδιαίτερα τα biochar παραγόμενα στους 700 °C, φαίνεται να επηρεάζονται περισσότερο από το είδος του διαλύματος έκπλυσης σε σχέση με αυτά που παρήχθησαν στους 400 °C. Αυτό υποδεικνύει ότι πιθανότατα μετά από έκπλυση των υλικών με οξύ προκαλείται αυξημένη απομάκρυνση ορισμένων ουσιών που ενδεχομένως να διατηρήθηκαν στο biochar ακόμα και μετά την πυρόλυση στους 700 °C. Από την άλλη, παρατηρώντας τις τιμές ειδικής επιφάνειας για τα BC400-1A και BC700-1A, συμπεραίνεται ότι ενδεχομένως η έκπλυση των υλικών με ένα τόσο δραστικό διάλυμα έχει εντελώς διαφορετική επίδραση στην τελική ειδική επιφάνεια. Όσον αφορά στην περιεκτικότητα των υλικών σε άνθρακα και άζωτο η έκπλυση των υλικών με οξέα φαίνεται να αυξάνει την πρώτη και να μειώνει την δεύτερη σε σχέση με την έκπλυση με απιονισμένο νερό.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ανάλυση ψευδο-ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων και ορυκτολογική ανάλυση πραγματοποιήθηκαν μόνο για τα BC400-DW και BC700-DW, δεδομένου ότι αυτά επιλέχθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων διαλείποντος έργου. Η διαδικασία επιλογής τους περιγράφεται παρακάτω. Σε γενικές γραμμές παρατηρείται ότι οι ψευδο-ολικές συγκεντρώσεις των biochar στα τρία εξεταζόμενα μέταλλα είναι ελάχιστες για το Ni και

μηδαμινές για το Cd και τον Pb, ενώ τα στοιχεία με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε αυτά είναι, όμοια με την περίπτωση του εδάφους, το μαγνήσιο (Mg), το κάλιο (K), το ασβέστιο (Ca) και ο σίδηρος (Fe). Ακόμα, σημειώνεται ότι το BC700-DW περιέχει αργίλιο (Al) και πυρίτιο (Si), σε αντίθεση με το BC400-DW. Επιπλέον, η ορυκτολογική ανάλυση των biochar (Παράρτημα Α) αποδεικνύει την ύπαρξη χαλαζία και ασβεστίτη σε αυτά.

Πίνακας 6: Χαρακτηρισμός υλικών

Ιδιότητες	Έδαφος	Πυρηνόξυλο	Biochars							
			BC400-N/W	BC700-N/W	BC400-1A	BC700-1A	BC400-0.1A	BC700-0.1A	BC400-DW	BC700-DW
pH										
Απιονισμένο νερό	^a 7.95	^b 5.42	-	-	^b 3.56	^b 4.55	^b 7.25	^b 9.58	^b 9.06	^b 10.14
KCl	^a 7.12	-	-	-	^b 3.53	^b 4.48	^b 6.34	^b 8.53	^b 7.94	^b 9.50
pH _{PZC}	8.8	-	-	-	2.2	3.2	8.3	9.5	9.0	10.2
Ψευδο-ολικές συγκεντρώσεις										
Na (g/kg)	<DL	<DL	-	-	-	-	-	-	0.04	0.14
Mg (g/kg)	2.26	0.34	-	-	-	-	-	-	2.05	3.07
Al (g/kg)	12.72	<DL	-	-	-	-	-	-	<DL	0.47
Si (g/kg)	1.66	<DL	-	-	-	-	-	-	<DL	0.14
K (g/kg)	2.05	15.41	-	-	-	-	-	-	10.05	17.77
Ca (g/kg)	28.31	5.16	-	-	-	-	-	-	19.04	25.40
Cr (mg/kg)	3.19	5.27	-	-	-	-	-	-	16.52	18.69
Mn (mg/kg)	439.10	15.21	-	-	-	-	-	-	47.58	68.54
Fe (g/kg)	25.38	<DL	-	-	-	-	-	-	0.31	0.84
Zn (mg/kg)	60.26	<DL	-	-	-	-	-	-	39.44	34.40
Cu (mg/kg)	24.32	12.54	-	-	-	-	-	-	43.14	61.33
Cd (mg/kg)	<DL	<DL	-	-	-	-	-	-	<DL	<DL
Ni (mg/kg)	25.48	<DL	-	-	-	-	-	-	2.16	7.58
Pb (mg/kg)	29.10	<DL	-	-	-	-	-	-	<DL	<DL
Κατανομή μεγέθους σωματιδίων (%)										
Άμμος	74.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ιλύς	17.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Αργίλος	6.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Υγρασία (%)	^c 20.7	^c 9.9	2.3	1.8	1.8	3.0	1.7	1.9	2.4	2.8
Πτητική ύλη ^e (%)	-	79.0	22.6	10.6	23.0	7.1	24.8	7.2	23.1	8.2
Τέφρα ^e (%)	94.3	3.8	13.9	17.5	3.4	7.0	5.3	8.4	8.2	11.8
Δεσμευμένος άνθρακας ^e (%)	-	7.3	61.2	70.1	71.8	83.0	68.2	82.6	66.2	77.3
Οργανικό υλικό (%) (LOI _{@440°C})	5.69	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C (%)	-	49.8	-	-	62.5	63.1	61.3	63.1	68.1	72.5
N (%)	-	3.1	-	-	10.3	10.4	10.6	9.8	10.3	10.1
BET ειδική επιφάνεια (m ² /g)	12.04	-	-	-	88.07	17.97	1.86	116.16	1.76	72.81
Ορυκτολογία	Χαλαζίας Ασβεστίτης Καολινίτης Ιλλίτης								Χαλαζίας Ασβεστίτης	Χαλαζίας Ασβεστίτης

^a 1:2.5 ^c as received

^b 1:10 ^d dry basis

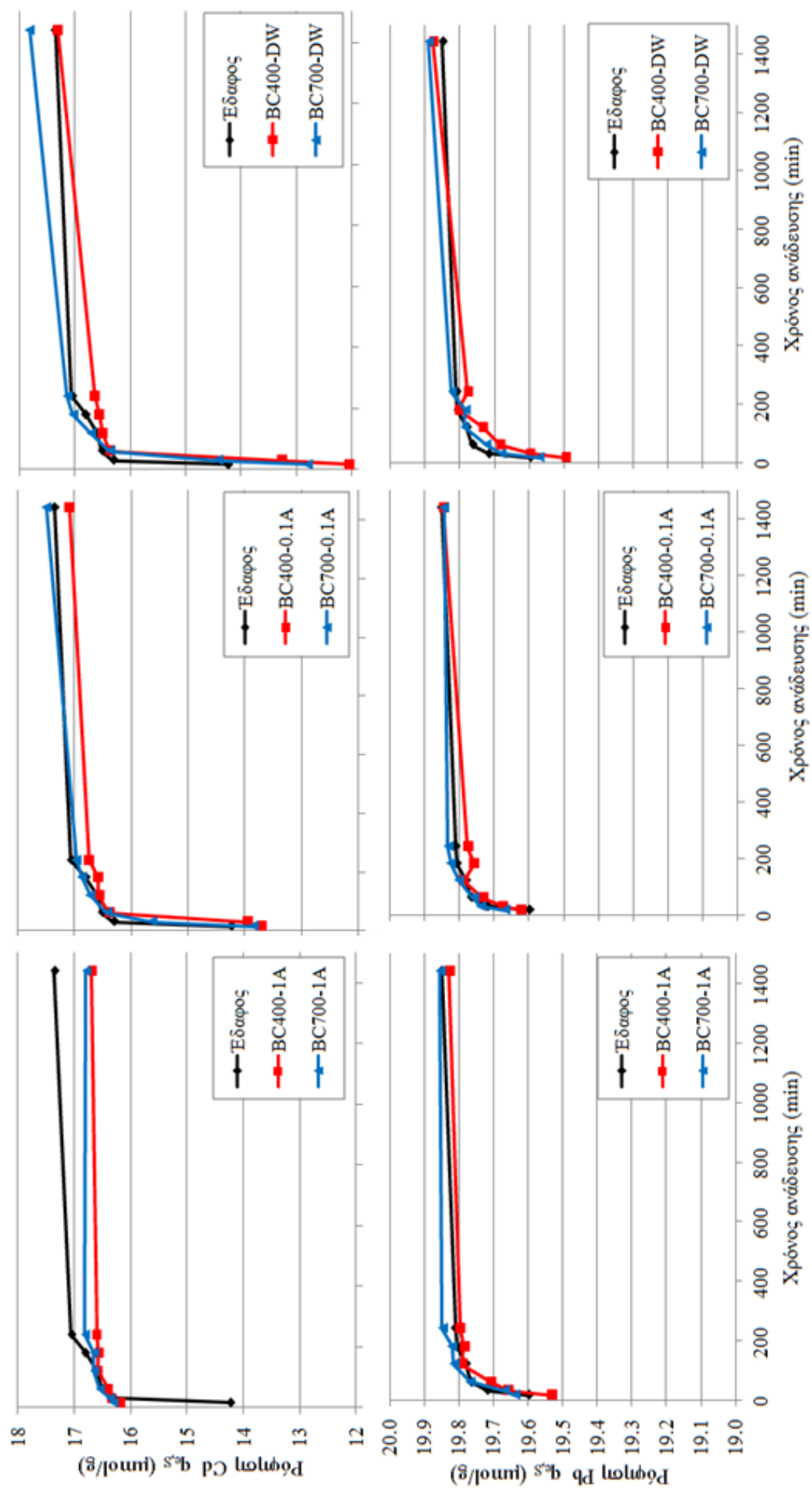
5.2 Πειράματα ρόφησης και εκρόφησης διαλείποντος έργου

5.2.1 Πειράματα διερεύνησης

Στο Διάγραμμα 2 φαίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων διερεύνησης (Πίνακας Β.1) που πραγματοποιήθηκαν με χρήση μιγμάτων εδάφους με τα biochar BC400-1A, BC700-1A, BC400-0.1A, BC700-0.1A, BC400-DW και BC700-DW σε αναλογία 5%, σε δι-μεταλλικό διάλυμα Cd και Pb συγκέντρωσης 0.5 mM έκαστο (μέγιστη δυνατή ρόφηση 0.02 mmol μετάλλου/g εδάφους ή 20 μmol/g).

Με την αύξηση του χρόνου ανάδευσης παρατηρείται αύξηση της ρόφησης μετάλλων, τόσο από το έδαφος χωρίς προσθήκες, όσο και από τα διάφορα μίγματα. Σε γενικές γραμμές η ρόφηση μετάλλων λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια, ένα σχετικά γρήγορο που φαίνεται να διαρκεί για τις πρώτες 4 ώρες ανάδευσης, καθώς και ένα αργό στη συνέχεια, το οποίο καταλήγει σε ισορροπία στις 24 h. Ακόμα, παρατηρείται ότι ο μόλυβδος έχει ισχυρότερη τάση προσρόφησης σε σχέση με το κάδμιο. Αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί από το γεγονός ότι μεγαλύτερη τάση ρόφησης έχουν τα στοιχεία με μεγαλύτερη ικανότητα πόλωσης και μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα (Fonseca et al., 2009). Η ύπαρξη αυτών των δύο σταδίων είναι εμφανέστερη για το κάδμιο, αφού η μεταβολή της ρόφησης του στα πρώτα λεπτά ανάδευσης είναι σημαντικότερη από αυτή του μολύβδου. Για αμφότερα μέταλλα παρατηρείται ότι τιμές ρόφησης υψηλότερες από αυτές του εδάφους χωρίς προσθήκες, παρουσιάζουν τα δείγματα εδάφους που είχαν αναμιχθεί με τα biochar BC400-DW και BC700-DW, τα οποία είχαν ξεπλυθεί με απιονισμένο νερό. Αυτό παρατηρείται ιδιαίτερα καθώς αυξάνεται ο χρόνος ανάδευσης και αποδίδεται κυρίως στην επίδραση του pH των biochar στο pH του εδαφικού διαλύματος. Όπως σχολιάστηκε παραπάνω (§5.1.3), τα biochar που έχουν ξεπλυθεί με απιονισμένο νερό έχουν τιμές pH μεγαλύτερες από τα biochar ίδιας θερμοκρασίας, που έχουν ξεπλυθεί με τα διαλύματα οξέος, με αποτέλεσμα να προσδίδουν περισσότερη αλκαλικότητα στο εδαφικό διάλυμα με την πάροδο του χρόνου και να αυξάνουν την ρόφηση των μετάλλων (Uchmiya, 2010). Η ειδική επιφάνεια δεν φαίνεται να έχει εξίσου σημαντική επίδραση. Χαρακτηριστικά, τα BC400-0.1A και BC700-0.1A, τα οποία έχουν μεγαλύτερες τιμές ειδικής επιφάνειας από τα BC400-DW και BC700-DW, αντίστοιχα, παρουσιάζουν μικρότερη τάση ρόφησης σε σχέση με αυτά. Αξιοσημείωτη είναι η περίπτωση των biochar BC400-1A και BC700-1A, για τα οποία παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται ο χρόνος ανάδευσης, η ρόφηση μετάλλων στα μίγματα που τα περιέχουν είναι μικρότερη από την αντίστοιχη ρόφηση του εδάφους χωρίς προσθήκες. Σε γενικές γραμμές όμως, παρατηρείται ότι για κάθε περίπτωση έκπλυσης, τα biochar που παρήχθησαν στους 700 °C, είχαν καλύτερη τάση ρόφησης από αυτά που παρήχθησαν στους 400 °C. Αυτό μπορεί επίσης να αποδοθεί στην μεταβολή του pH στο εδαφικό διάλυμα.

Για τους παραπάνω λόγους, τα δύο υλικά που επιλέχθηκαν για την διεξαγωγή των υπόλοιπων πειραμάτων είναι τα BC400-DW και BC700-DW. Παρόλα αυτά, το biochar BC700-0.1A παρουσιάζει επίσης ικανοποιητικά αποτελέσματα, αλλά προκειμένου να γίνει η σύγκριση δύο υλικών που παρήχθησαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκαν τα δύο που προαναφέρθηκαν. Στο υπόλοιπο τμήμα των αποτελεσμάτων, για λόγους συντομίας τα δύο biochar BC400-DW και BC700-DW θα αναφέρονται ως BC400 και BC700, αντίστοιχα.

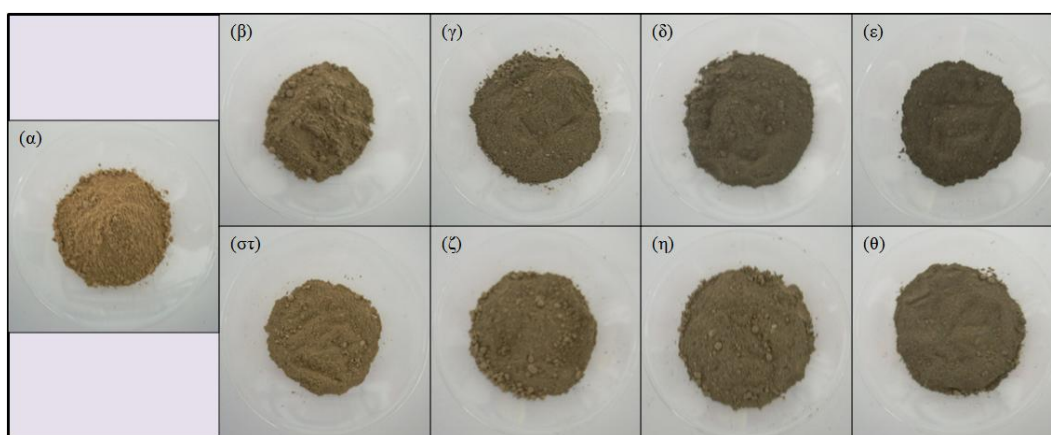


Διάγραμμα 2: Διερευνητικά πειράματα ρόφησης με μεταβαλλόμενο χρόνο ανάδευσης

Σε αυτό το σημείο σημειώνεται ότι ο μόλυβδος δεν χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω στα υπόλοιπα πειράματα. Ο λόγος είναι το γεγονός ότι το συγκεκριμένο μέταλλο παρουσιάζει υψηλή τάσης ρόφησης στο εξεταζόμενο έδαφος, ακόμα και χωρίς προσθήκες biochar, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις του στα διαλύματα προς ανάλυση να ήταν πολύ χαμηλές, στο όριο της ευαισθησίας του φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης. Εξαιτίας αυτού αποφασίστηκε αντικατάσταση του μολύβδου με το νικέλιο.

Σε αυτό το σημείο κρίνεται σκόπιμη η παράθεση ορισμένων επιπλέον πληροφοριών σχετικά με τα μίγματα εδάφους-biochar που δημιουργήθηκαν με χρήση των υλικών BC400-DW και BC700-DW.

Όπως προαναφέρθηκε, δημιουργήθηκαν συνολικά 8 μίγματα εδάφους-biochar, τέσσερα για κάθε biochar, για την επίτευξη τεσσάρων διαφορετικών αναλογιών 5, 10, 15 και 20% (w/w) (Εικόνα 5). Για λόγους συντομίας, στο εξής το έδαφος χωρίς προσθήκες θα αναφέρεται ως "έδαφος", ενώ τα μίγματα θα αναφέρονται ως: 5% BC400, 5% BC700, 10% BC400, 10% BC700, κοκ.



Εικόνα 5: Μίγματα εδάφους-biochar, όπου (α) το έδαφος, (β) 5% BC400, (γ) 10% BC400, (δ) 15% BC400, (ε) 20% BC400, (στ) 5% BC700, (ζ) 10% BC700, (η) 15% BC700, (θ) 20% BC700

Με σκοπό την καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων, τα προαναφερόμενα μίγματα χαρακτηρίστηκαν, όμοια με το έδαφος, ως προς δύο παραμέτρους το pH (σε απιονισμένο νερό και σε KCl) και το περιεχόμενο σε οργανικό υλικό (μέσω απώλειας πύρωσης στους 440 °C). Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Μεταβολές σε pH και οργανικό υλικό εδάφους μετά την προσθήκη biochar

Δείγμα	pH (1:2.5)		Οργανικό υλικό (%)
	Απιονισμένο νερό	KCl	
Έδαφος	7.95	7.12	5.69
5% BC400	7.98	7.29	10.79
10% BC400	8.06	7.36	14.65
15% BC400	8.28	7.44	15.89
20% BC400	8.41	7.49	19.08
5% BC700	8.41	7.31	11.79
10% BC700	8.53	7.70	15.08
15% BC700	8.66	7.97	16.47
20% BC700	8.95	8.15	20.00

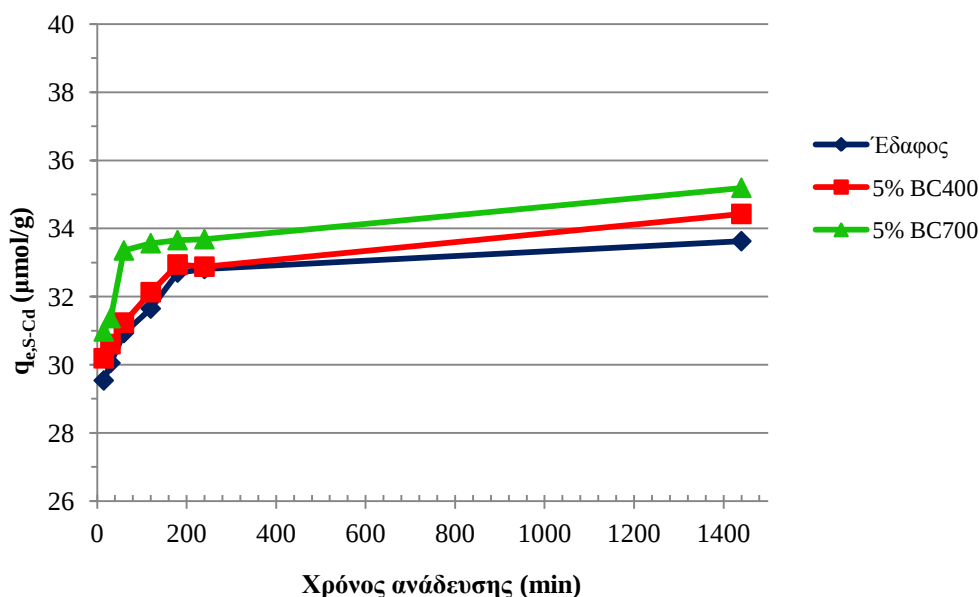
Αρχικά, αξίζει να σημειωθεί ότι, όπως είναι εμφανές στην Εικόνα 3, η προσθήκη biochar στο έδαφος προκαλεί τη μεταβολή του χρώματός του προς μια όλο και πιο σκούρα απόχρωση, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα από 5 έως 20%.

Από τα δεδομένα του Πίνακα 7, παρατηρείται ότι όλα τα μίγματα εδάφους-biochar χαρακτηρίζονται από υψηλότερο pH σε σχέση με το έδαφος χωρίς προσθήκες. Συγκεκριμένα, με την αύξηση της περιεκτικότητας σε biochar, παρατηρείται αύξηση στη μεταβολή του pH, με τα δείγματα που περιέχουν BC700 να χαρακτηρίζονται από υψηλότερες τιμές σε σχέση με αυτά που περιέχουν BC400. Αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι το πρώτο έχει μεγαλύτερο pH από το δεύτερο. Χαρακτηριστικά, οι μεταβολές pH σε απιονισμένο νερό κυμαίνονται από 0.03 έως 0.46 μονάδες, για το BC400 και από 0.46 έως 1 μονάδες, για το BC700.

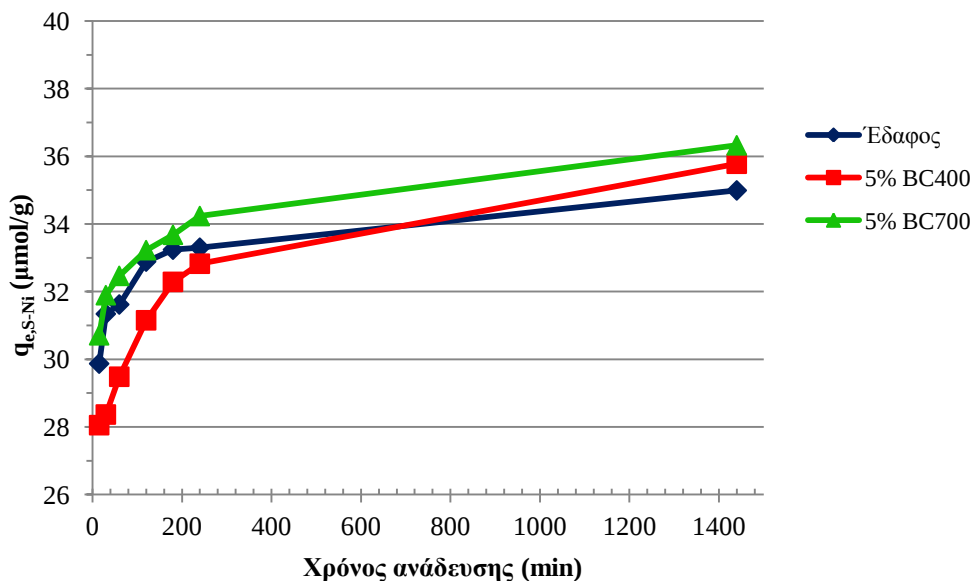
Όσον αφορά στο περιεχόμενο σε οργανικό υλικό, παρατηρείται ότι μεταβάλλεται όμοια με το pH, δηλαδή αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε biochar των δειγμάτων. Επίσης και σε για αυτή την παράμετρο, το BC700 προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση σε σχέση με το BC400. Δεδομένου ότι με την μέθοδο της απώλειας πύρωση εκτιμάται το περιεχόμενο οργανικού υλικού που αντιστοιχεί στον άνθρακα που υπάρχει σε οργανική μορφή (Hartley et al., 2009), αυτό το αποτέλεσμα αποδίδεται στο γεγονός ότι το BC700, έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα σε σχέση με το BC400.

5.2.2 Πειράματα με μεταβαλλόμενο χρόνο ανάδευσης

Στα Διαγράμματα 3 και 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ρόφησης με μεταβαλλόμενο χρόνο ανάδευσης για το κάδμιο και το νικέλιο, αντίστοιχα, με χρήση των μιγμάτων 5% BC400 και 5% BC700 (Πίνακας Β. 2).



Διάγραμμα 3: Μεταβολή ρόφησης Cd συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης



Διάγραμμα 4: Μεταβολή ρόφησης Ni συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης

Όμοια με τα πειράματα διερεύνησης και σε αυτή την περίπτωση η διεργασία ρόφησης των μετάλλων ακολουθεί πορεία δύο σταδίων. Όσον αφορά στο κάδμιο, παρατηρείται ότι και τα δύο μίγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάση ρόφησης από το έδαφος καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας, με το 5% BC700 να εμφανίζει τα καλύτερα αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, επιτυγχάνει μεγαλύτερη ρόφηση σε μικρότερο χρονικό διάστημα σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά. Χαρακτηριστικά, σε χρόνο ανάδευσης 1 h, η ρόφηση του 5% BC700 (33.35 μmol/g) είναι περίπου ίση με τη ρόφηση του εδάφους σε χρόνο 24 h (33.62 μmol/g), ενώ η ρόφηση του πρώτου στις 24 h είναι 35.19 μmol/g.

Για το νικέλιο παρατηρείται ότι μόνο το 5% BC700 υπερσχύει του εδάφους καθ' όλη τη διάρκεια της ρόφησης. Αντίθετα, το 5% BC400 φαίνεται να δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα μόνο στις τελευταίες ώρες της ανάδευσης. Έτσι, ενώ η μέγιστη ρόφηση για το έδαφος είναι 34.99 μmol/g, για το 5% BC400 και το 5% BC700 είναι 35.78 μmol/g και 36.32 μmol/g, αντίστοιχα.

Το γεγονός ότι και για τα δύο μέταλλα το 5% BC700 παρουσιάζει μεγαλύτερη ρόφηση από το 5% BC400, μπορεί να αποδοθεί και πάλι στη μεταβολή του pH, αφού όπως φαίνεται στον Πίνακα 7 υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών των δύο μιγμάτων.

Γενικά από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται επίσης ότι το εξεταζόμενο έδαφος, έχει υψηλή τάση για ρόφηση μετάλλων. Αυτό πιθανόν να οφείλεται τόσο στο περιεχόμενό του σε οργανικό υλικό, όσο και στην ορυκτολογική σύστασή του. Παρόλο που η περιεκτικότητα σε άργιλο του συγκεκριμένου εδάφους είναι σχετικά χαμηλή, το γεγονός ότι αυτό περιέχει καολινίτη και ιλλίτη, τα οποία είναι ορυκτά με μεσαίου επιπέδου κατιονεναλλακτική ικανότητα, καθιστά το έδαφος ικανό να ροφάει μέταλλα (McBride, 1994; Yang et al., 2006).

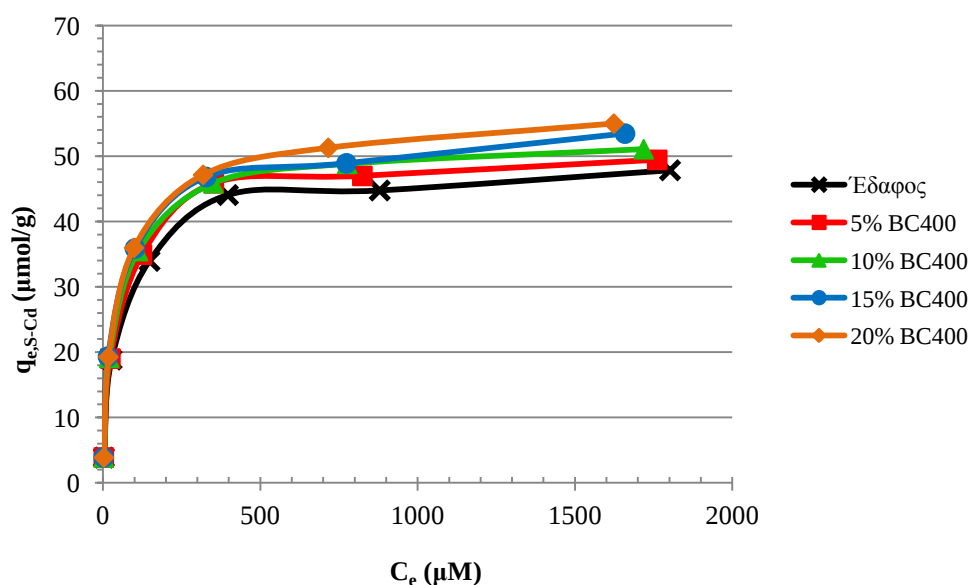
Όσον αφορά στην επίτευξη της ισορροπίας, από τα παραπάνω αυτή φαίνεται να επιτυγχάνεται σε ικανοποιητικό βαθμό σε χρόνο ανάδευσης 24 h, τουλάχιστον για το έδαφος. Δεδομένου ότι σκοπός των πειραμάτων της παρούσας διατριβής είναι η εκτίμηση του βαθμού βελτίωσης της ρόφησης μετάλλων με την προσθήκη biochar, θεωρείται ότι αυτός ο χρόνος ανάδευσης είναι κατάλληλος για την ικανοποίηση αυτού του σκοπού, λαμβάνοντας υπόψη και το γεγονός ότι ίδιος χρόνος έχει χρησιμοποιηθεί στην βιβλιογραφία (Cerqueira et al.,

2011; Uchimiya et al., 2010). Έτσι, στις υπόλοιπες δύο σειρές πειραμάτων ο χρόνος ανάδευσης καθορίστηκε στις 24 h.

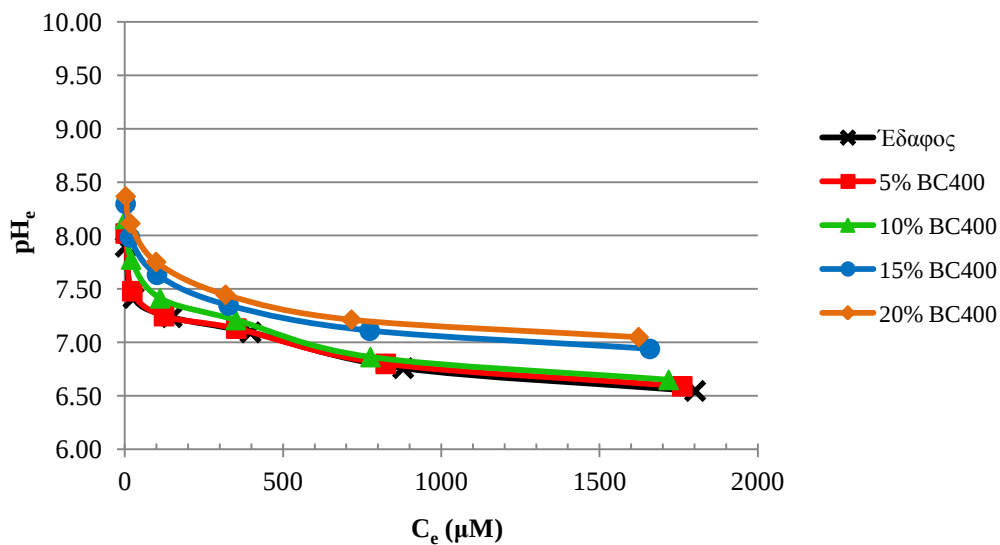
5.2.3 Πειράματα με μεταβαλλόμενη αρχική συγκέντρωση μετάλλων

Σε αυτή τη σειρά πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης/εκρόφησης Cd και Ni, με χρήση και των 8 μιγμάτων εδάφους–biochar (Πίνακες Β. 3 – Β. 8). Οι συγκεντρώσεις και των δύο μετάλλων στα μονο-μεταλλικά διαλύματα κυμαίνονταν από 0.1 έως 3 mM (100 – 3000 μM).

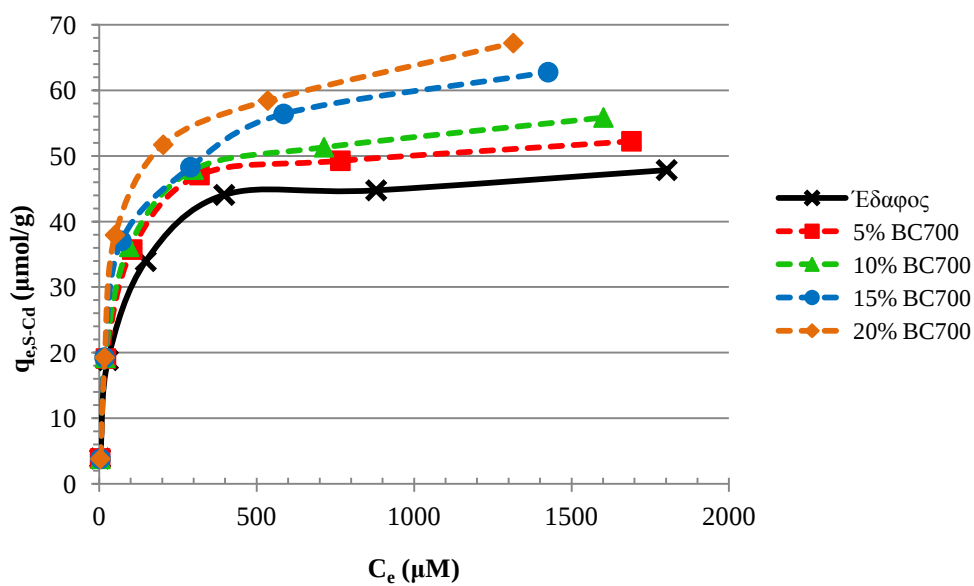
Στα Διαγράμματα 5 – 12, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του σταδίου ρόφησης των πειραμάτων αυτής της σειράς. Συγκεκριμένα τα Διαγράμματα 5 – 8, αναφέρονται στο κάδμιο, ενώ τα Διαγράμματα 9 – 12, στο νικέλιο. Στα Διαγράμματα 5, 7, 9, και 11 αναπαρίσταται η διακύμανση της ρόφησης των μετάλλων ανά γραμμάριο εδαφικού δείγματος $q_{e,S-Cd}$ και $q_{e,S-Ni}$ συναρτήσει της συγκέντρωσής τους στο διάλυμα στην ισορροπία C_e , ενώ στα Διαγράμματα 6, 8, 10 και 12 παρουσιάζεται η διακύμανση του τελικού pH (pH_e) συναρτήσει της συγκέντρωσης C_e , στα αντίστοιχα πειράματα.



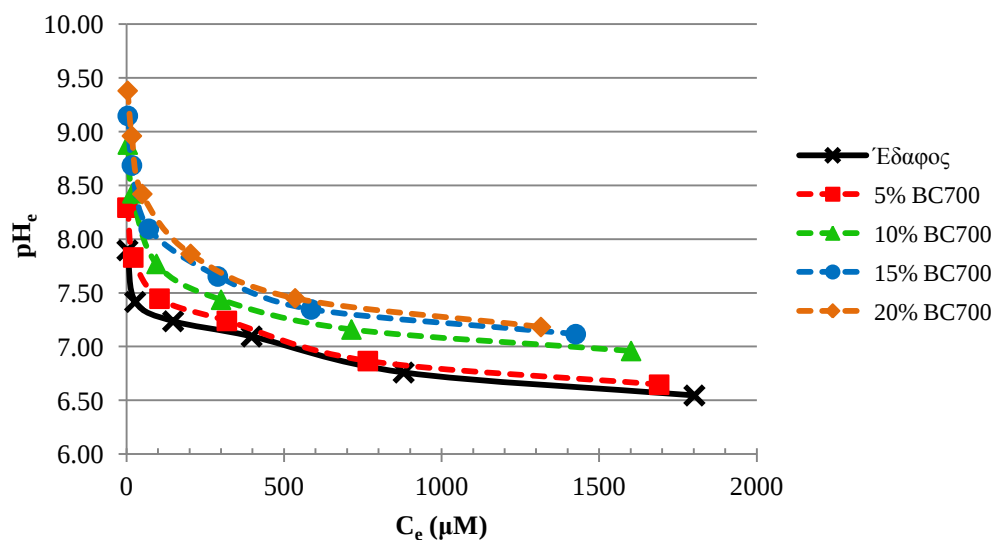
Διάγραμμα 5: Διακύμανση ρόφησης Cd σε μίγματα εδάφους–BC400 συναρτήσει της συγκέντρωσης στην ισορροπία



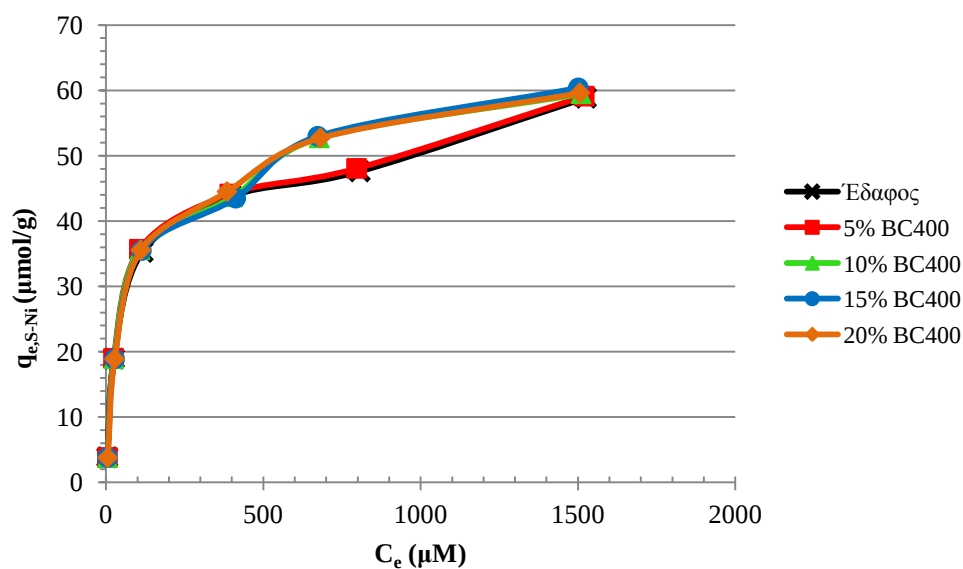
Διάγραμμα 6: Διακύμανση τελικού pH συναρτήσει της συγκέντρωσης Cd στην ισορροπία κατά τη ρόφηση με μίγματα εδάφους-BC400



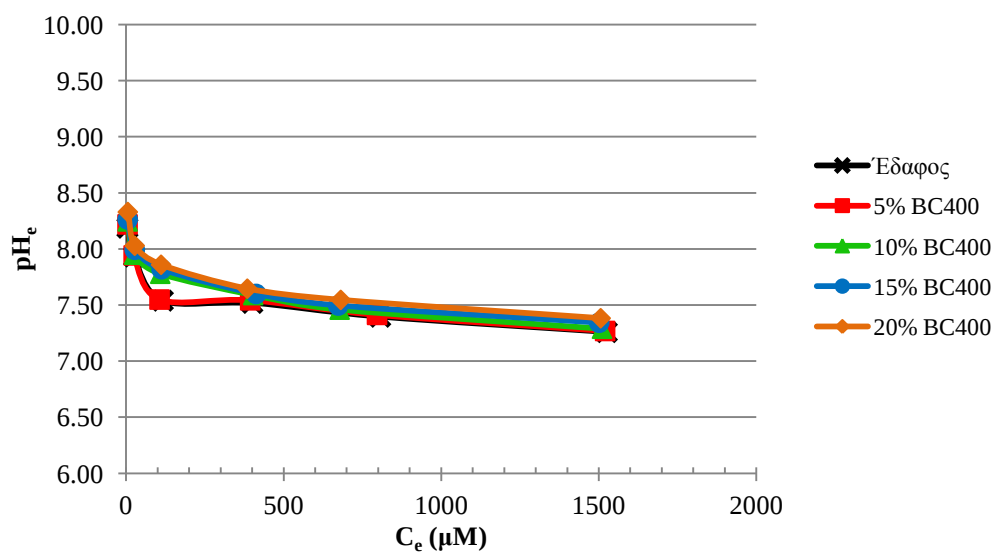
Διάγραμμα 7: Διακύμανση ρόφησης Cd σε μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της συγκέντρωσης Cd στην ισορροπία



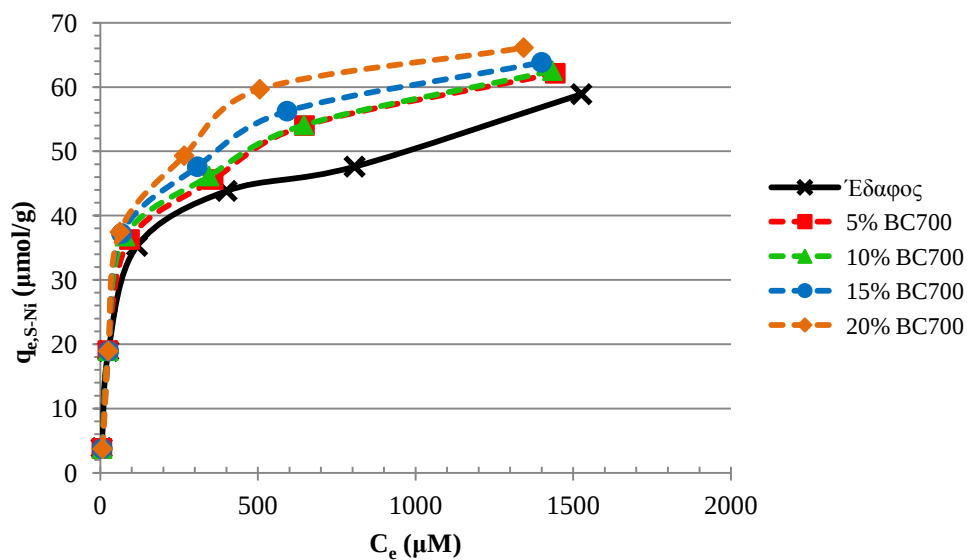
Διάγραμμα 8: Διακύμανση τελικού pH συναρτήσει της συγκέντρωσης Cd στην ισορροπία κατά τη ρόφηση με μίγματα εδάφους-BC700



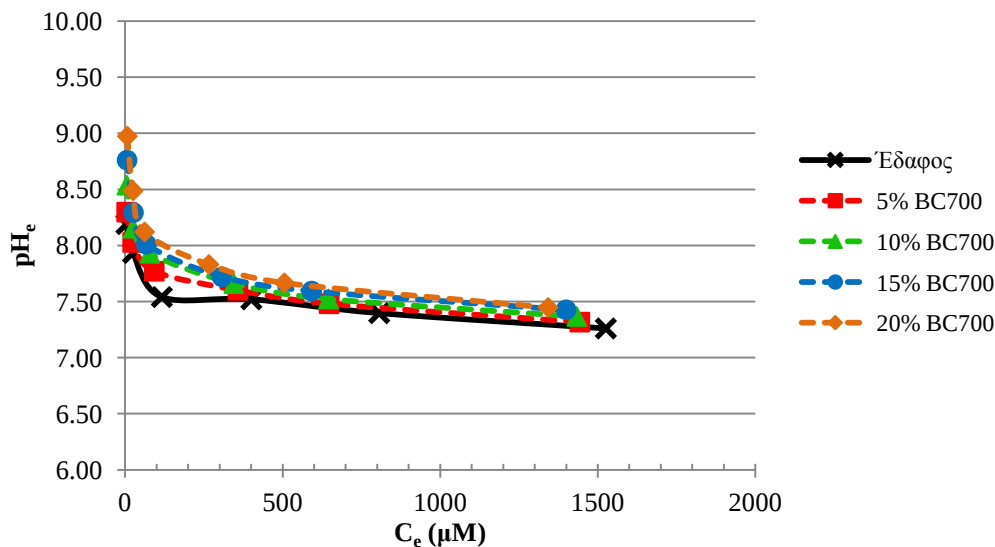
Διάγραμμα 9: Διακύμανση ρόφησης Ni σε μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της συγκέντρωσης στην ισορροπία



Διάγραμμα 10: Διακύμανση τελικού pH συναρτήσει της συγκέντρωσης Ni στην ισορροπία κατά τη ρόφηση με μίγματα εδάφους-BC400



Διάγραμμα 11: Διακύμανση ρόφησης Ni σε μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της συγκέντρωσης Ni στην ισορροπία



Διάγραμμα 12: Διακύμανση τελικού pH συναρτήσει της συγκέντρωσης Ni στην ισορροπία κατά τη ρόφηση με μίγματα εδάφους-BC700

Αρχικά αναφέρεται ότι σε όλα τα διαγράμματα παρατηρείται αύξηση της ρόφησης μετάλλων και μείωση του τελικού pH με την αύξηση της συγκέντρωσης ισορροπίας. Εδώ σημειώνεται ότι η αυξανόμενη συγκέντρωση ισορροπίας αντιστοιχεί σε αυξανόμενη αρχική συγκέντρωση μετάλλων στο διάλυμα. Παρόλα αυτά, ο ρυθμός αύξησης και μείωσης αντίστοιχα, δεν διατηρείται σταθερός. Συγκεκριμένα για τις μικρότερες τιμές αρχικής συγκέντρωσης, από 100 έως 1500 μM , για το κάδμιο και από 100 έως 1000 μM για το νικέλιο, η ρόφηση μετάλλων αυξάνεται απότομα, ενώ για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, μέχρι τα 3000 μM παρατηρείται πιο ομαλή αύξηση της ρόφησης, όπου συγκεκριμένα για το κάδμιο τείνει περισσότερο προς την ισορροπία. Όσον αφορά στο pH (Διαγράμματα 6, 8, 10 και 12), παρατηρείται ανάλογη συμπεριφορά μείωσης στα αντίστοιχα εύρη συγκεντρώσεων. Παρόλα αυτά το εύρος τιμών στο οποίο κυμαίνεται το pH στα πειράματα με το νικέλιο είναι μικρότερο από αυτό των πειραμάτων με κάδμιο, αφού δεν παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις για τις διαφορετικές αναλογίες biochar.

Ειδικότερα για το κάδμιο, παρατηρείται ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε biochar προκαλείται σε γενικές γραμμές αύξηση της ρόφησης ανά γραμμάριο υλικού ($q_{e,S-Cd}$) σε τιμές μεγαλύτερες από αυτές που προκύπτουν για το έδαφος. Αυτή η αύξηση είναι πιο εμφανής για αρχικές συγκεντρώσεις πάνω από 1000 μM και είναι πιο έντονη για τα δείγματα που περιέχουν BC700. Πιο συγκεκριμένα σε αυτό το εύρος συγκεντρώσεων (1000 – 3000 μM), η ρόφηση καδμίου για το έδαφος κυμαίνεται από 33.979 έως 47.847 $\mu\text{mol/g}$. Από την άλλη, για τα μίγματα που περιέχουν BC400, κυμαίνεται από 34.942 έως 49.443 $\mu\text{mol/g}$, για το 5% BC400 και από 35.978 έως 54.984 $\mu\text{mol/g}$, για το 20% BC400, ενώ για τα μίγματα που περιέχουν BC700, από 35.734 έως 52.248 $\mu\text{mol/g}$, για το 5% BC700 και από 37.945 έως 67.217 $\mu\text{mol/g}$, για το 20% BC700. Παρατηρείται λοιπόν ότι αν και αμφότερα τα biochar έχουν θετική επίδραση στην ρόφηση καδμίου, η προσθήκη BC700 προκαλεί αρκετά σημαντικότερη αύξηση, ακόμα και σε χαμηλές ποσότητες. Επιπλέον, σημειώνεται ότι σε αρκετές περιπτώσεις, τα επίπεδα ρόφησης που επιτυγχάνονται με την μέγιστη προσθήκη BC400, μπορούν να επιτευχθούν με προσθήκη πολύ μικρότερης ποσότητας BC700. Παρόλα αυτά, σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις καδμίου, με την αύξηση της περιεκτικότητας σε biochar και ιδιαίτερα για τα μίγματα 20% BC400 και 20%

BC700, παρατηρείται μια ελαφρά μείωση της ρόφησης, ακόμα και σε τιμές χαμηλότερες από αυτές που προκύπτουν για το έδαφος (κυρίως σε συγκέντρωση 100 μM). Αυτό φαίνεται καλύτερα από τα δεδομένα των Πινάκων Β. 3 και Β. 4 του Παραρτήματος.

Για το νικέλιο, παρατηρείται η ίδια γενική τάση αύξησης της ρόφησης ανά γραμμάριο υλικού ($q_{e,S-Ni}$) με την αύξηση της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε biochar. Στην περίπτωση των μιγμάτων που περιέχουν BC400 όμως αυτή η τάση δεν είναι πάντα ξεκάθαρη, ενώ στο μεγαλύτερο μέρος του εύρους συγκεντρώσεων, μεταξύ 100 και 1500 μM , σε γενικές γραμμές παρατηρείται ελαφρά μείωση της ρόφησης με την αύξηση της προσθήκης biochar πάνω από 5% (Πίνακες Β. 5 και Β.6). Και σε αυτή την περίπτωση η μείωση της ρόφησης ενδέχεται να οδηγήσει σε τιμές μικρότερες από αυτές που προκύπτουν για το έδαφος, ιδιαίτερα στην χαμηλότερη αρχική συγκέντρωση (100 μM). Σε συγκεντρώσεις μεταξύ 2000 και 3000 μM όμως, σχετική μείωση παρατηρείται μόνο για το 20% BC400. Από την άλλη με την προσθήκη του BC700 στο έδαφος, μικρή μείωση της ρόφησης με την αύξηση της περιεκτικότητας σε biochar παρατηρείται μόνο σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, μεταξύ 100 και 1000 μM . Αντίθετα στο εύρος 1000 – 3000 μM παρατηρείται σημαντική αύξηση της ρόφησης νικελίου με την αύξηση της προσθήκης biochar. Ειδικότερα, σε αυτό το εύρος το έδαφος επιτυγχάνει ρόφηση νικελίου από 35.277 έως 58.868 $\mu\text{mol/g}$, ενώ για τα μίγματα που περιέχουν BC700 η ρόφηση κυμαίνεται από 36.263 έως 62.114 $\mu\text{mol/g}$, για το 5% BC700 και από 37.436 έως 66.105 $\mu\text{mol/g}$, για το 20% BC700. Έτσι και στην περίπτωση του νικελίου το BC700 φαίνεται να δίνει καλύτερα αποτελέσματα από το BC400.

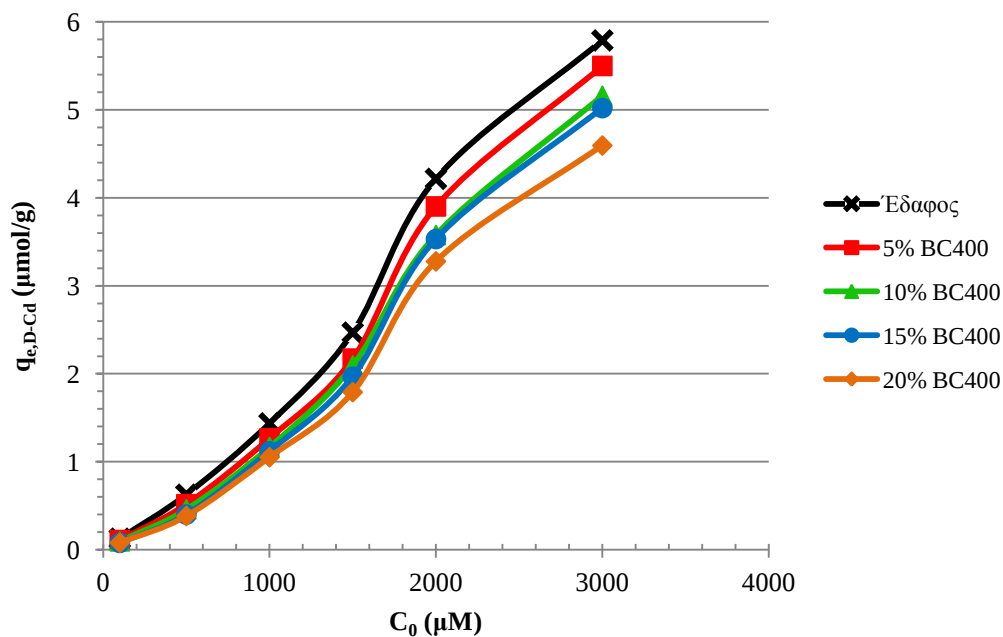
Όσον αφορά στο τελικό pH των διαλυμάτων, ομοίως με τις τιμές ρόφησης, αυτό υφίσταται αύξηση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε biochar, για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις, τόσο για το κάδμιο, όσο και για το νικέλιο. Για αμφότερα τα μέταλλα η μεγαλύτερη αύξηση προκαλείται με τη χρήση των μιγμάτων που περιέχουν BC700. Χαρακτηριστικά, για το κάδμιο, ενώ οι μεταβολές pH χάρη στην προσθήκη BC400 κυμαίνονται από 0.01 έως 0.70 μονάδες, οι μεταβολές εξαιτίας της προσθήκης BC700 κυμαίνονται από 0.10 έως 1.54 μονάδες, σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων. Αντίστοιχα για το νικέλιο, η προσθήκη BC400 αυξάνει το pH κατά 0.01 – 0.32 μονάδες, ενώ η προσθήκη BC700 κατά 0.06 – 0.78 μονάδες. Το γεγονός ότι παρατηρείται τάση αύξησης των $q_{e,S-Cd}$ και $q_{e,S-Ni}$ ανάλογη με την τάση μείωσης του pH_e για το εκάστοτε μέταλλο, υποδεικνύει ότι η διεργασία της ρόφησης των μετάλλων εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες pH που επικρατούν στο εδαφικό διάλυμα.

Έτσι λοιπόν, η αύξηση της ρόφησης μετάλλων με την αύξηση των προστιθέμενων ποσοτήτων biochar στο έδαφος μπορεί να αποδοθεί στην ενίσχυση της προσρόφησης των μετάλλων σε επιφάνειες του εδάφους, όπως ορυκτά ή οξείδια, μέσω της αύξησης της CEC του, ή/και στην κατακρήμνιση των μετάλλων, αμφότερα ως αποτέλεσμα της αύξησης του pH (Uchimiya et al., 2010). Ειδικότερα στην περίπτωση του καδμίου, θεωρείται αρκετά πιθανό ότι η αυξημένη παρουσία ασβεστίτη, εξαιτίας της ύπαρξής του στο έδαφος και στα δύο biochar, μπορεί να ενισχύει τόσο την προσρόφηση του καδμίου σε αυτό, όσο και την συν-κατακρήμνισή του με CaCO_3 ή την κατακρήμνισή του με τη μορφή CdCO_3 , ιδιαίτερα όταν το μέταλλο υπάρχει στο διάλυμα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (Alloway, 1995), δηλαδή 1000 – 3000 μM . Όσον αφορά στο νικέλιο, η ενίσχυση της προσρόφησης του (ειδικά και μη-ειδικά) φαίνεται το πιθανότερο ενδεχόμενο. Το ενδεχόμενο κατακρήμνισης με τη μορφή υδροξειδίων από την άλλη, δεν φαίνεται πολύ πιθανό στην προκειμένη περίπτωση, δεδομένου

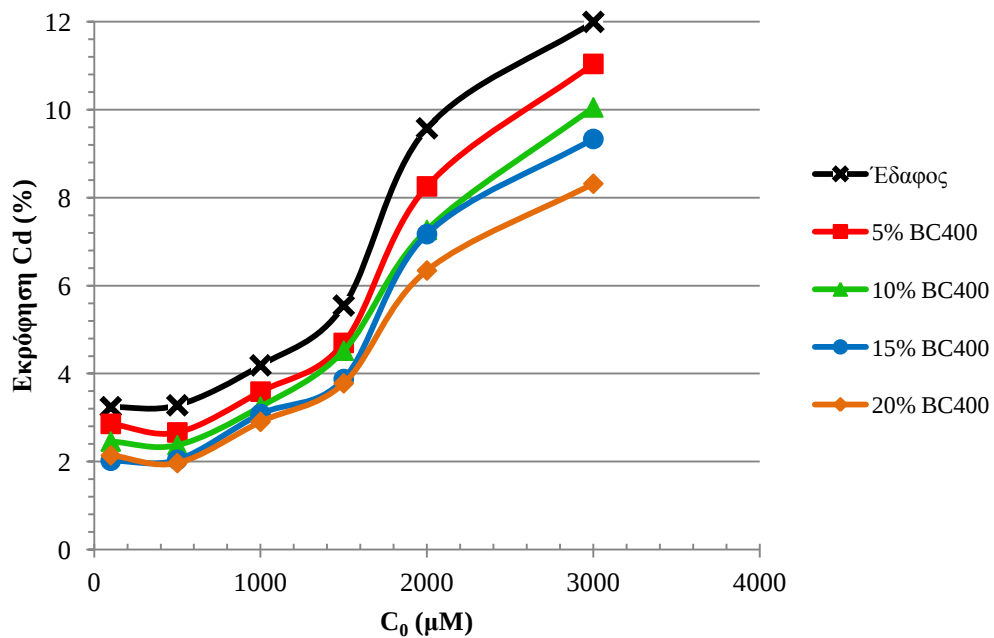
οι τιμές τελικών pH στις οποίες λαμβάνουν χώρα τα πειράματα είναι χαμηλότερες, σε γενικές γραμμές, από αυτές στις οποίες αρχίζει η κατακρήμνιση υδροξειδίων για το κάθε μέταλλο, δηλαδή 9 για το Cd (Grant et al., 1998) και 11 για το Ni (López et al., 2000). Επιπλέον, δεν πρέπει να αποκλειστεί η περίπτωση προσρόφησης των δύο μετάλλων σε άλλες αρνητικά φορτισμένες θέσεις (π.χ. οξείδια). Παρόλα αυτά, η προσρόφηση στις επιφάνειες των biochar φαίνεται να έχει μικρότερες πιθανότητες να συμβεί, δεδομένου ότι τα pH_{PZC} του εδάφους και των BC400 και BC700 είναι 8.8, 9 και 10.2, αντίστοιχα, με αποτέλεσμα τα μίγματα που προκύπτουν να έχουν ενδεχομένως υψηλότερες τιμές pH_{PZC} από τα επίπεδα pH που συναντώνται στα εν λόγω πειράματα. Σε αυτή την περίπτωση οι ενδεχόμενες θέσεις προσρόφησης θα είναι θετικά φορτισμένες και δεν θα ελκύουν τα κατιόντα μετάλλων.

Όπως προαναφέρθηκε, σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται και μια ελαφρά μείωση της ρόφησης των μετάλλων στα χρησιμοποιούμενα υλικά. Αυτό επίσης θεωρείται επακόλουθο της αύξησης του pH. Συγκεκριμένα, για το κάδμιο μειωμένη ρόφηση παρατηρείται σε τιμές pH μεγαλύτερες από 8.10 και 8.90 για τα πειράματα όπου προστίθεται BC400 και BC700, αντίστοιχα. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι συνήθως μεταξύ pH 8.2 – 9.0 μεγιστοποιείται η συγκέντρωση του διαλυτού συμπλόκου $CdOH^+$ στο διάλυμα (Grant et al., 1998), με αποτέλεσμα τα κάδμιο να είναι περισσότερο διαθέσιμο και η ρόφησης του να είναι μειωμένη. Όσον αφορά στο νικέλιο, μείωση της ρόφησης του παρατηρείται σε τιμές pH μεγαλύτερες από 7.60 και 8.15 για τα πειράματα όπου προστίθεται BC400 και BC700, αντίστοιχα. Οι Ashworth και Alloway (2008) έδειξαν ότι σε τιμές pH μεγαλύτερες από 7 η διαλυτότητα του οργανικού υλικού στο έδαφος αυξάνεται. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι η διαλυτότητα του νικελίου, ενώ μειώνεται μέχρι την συγκεκριμένη τιμή pH, από αυτήν και πάνω σημειώνει μικρή αύξηση. Τα παραπάνω σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το νικέλιο δημιουργεί σταθερά σύμπλοκα με οργανικό υλικό (McBride, 1994), οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η μειωμένη ρόφηση νικελίου στην προκειμένη περίπτωση μπορεί να οφείλεται στη δημιουργία διαλυτών οργανικών συμπλόκων, ως αποτέλεσμα τη αύξησης του pH. Επιπλέον, σε $pH > 8$ υπάρχει πιθανότητα δημιουργίας συμπλόκων $Ni(OH)^+$ στο διάλυμα (Alloway, 1995), γεγονός που ενισχύει την διαθεσιμότητα του νικελίου. Επιπλέον, μια γενική παρατήρηση είναι ότι, ενώ σε όλες τις συγκεντρώσεις τα μίγματα του BC700 υπερσχύουν των μιγμάτων του BC400, στα πειράματα με αρχική συγκέντρωση μετάλλων 100 μM , η μείωση ρόφησης για το BC700 είναι μικρότερη από αυτήν που παρατηρείται για το BC400. Βέβαια, αξίζει να σημειωθεί ότι οι προαναφερόμενες μειώσεις στην ρόφηση μετάλλων είναι αρκετά μικρές, με αποτέλεσμα να μπορεί να θεωρηθεί ότι η ρόφηση παραμένει περίπου σταθερή.

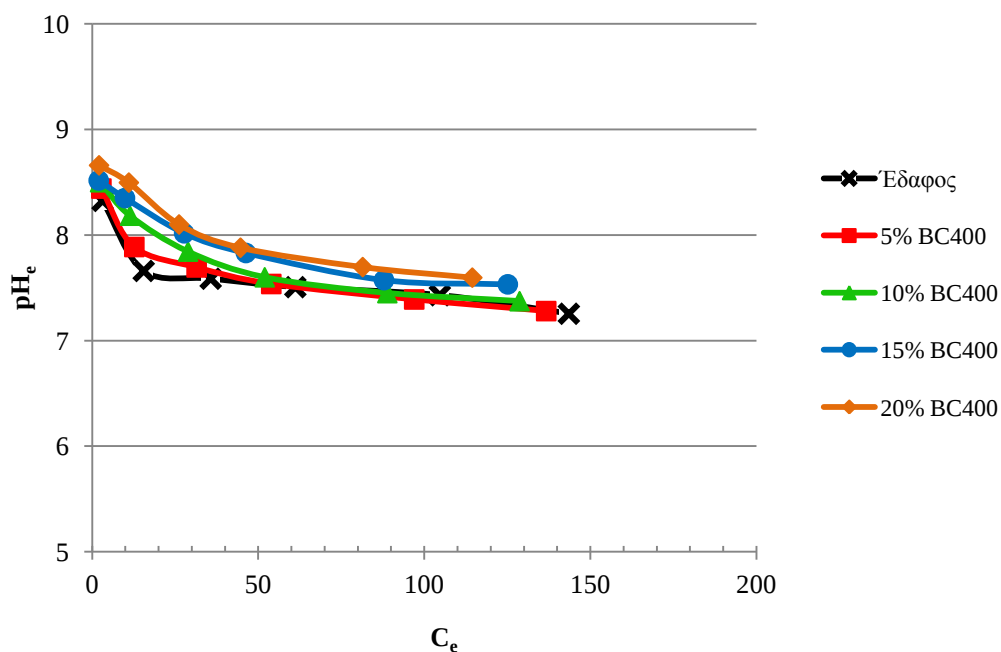
Στα Διαγράμματα 13 – 24, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του σταδίου εκρόφησης των πειραμάτων αυτής της σειράς. Συγκεκριμένα τα Διαγράμματα 13 – 18, αναφέρονται στο κάδμιο, ενώ τα Διαγράμματα 19 – 24, στο νικέλιο. Στα Διαγράμματα 13, 16, 19, και 22 αναπαρίσταται η διακύμανση της εκρόφησης των μετάλλων ανά γραμμάριο εδαφικού δείγματος $Q_{e,S-Cd}$ και $Q_{e,S-Ni}$ συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσής τους στο διάλυμα C_0 , στα Διαγράμματα 14, 17, 20 και 23 παρουσιάζεται η διακύμανση της εκρόφησης των μετάλλων ως ποσοστό της ροφημένης ποσότητας, συναρτήσει της συγκέντρωσης C_0 , και στα Διαγράμματα 15, 18, 21 και 24 φαίνεται η διακύμανση του τελικού pH (pH_e) συναρτήσει της συγκέντρωσης των μετάλλων στην ισορροπία C_e .



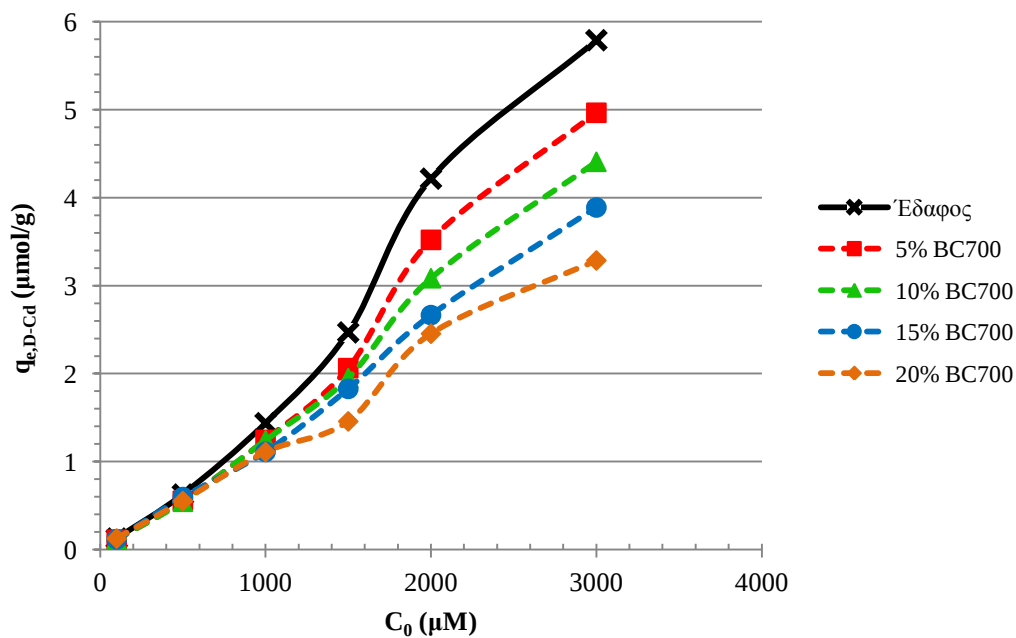
Διάγραμμα 13: Διακύμανση εκρόφησης Cd σε μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



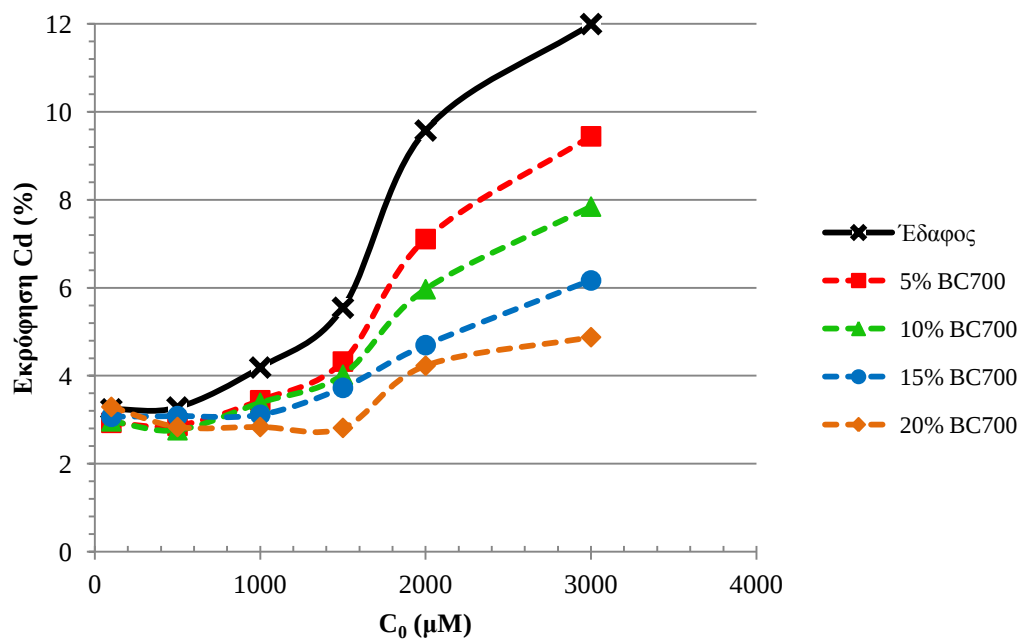
Διάγραμμα 14: Διακύμανση ποσοστιαίας εκρόφησης Cd σε μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



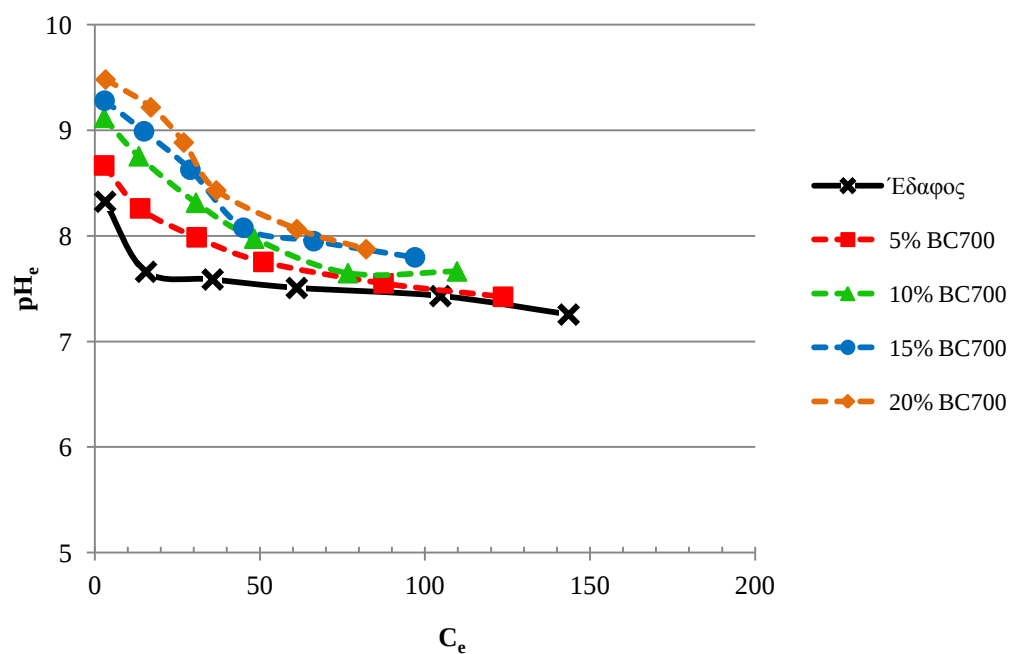
Διάγραμμα 15: Διακύμανση τελικού pH σε πειράματα με Cd και μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



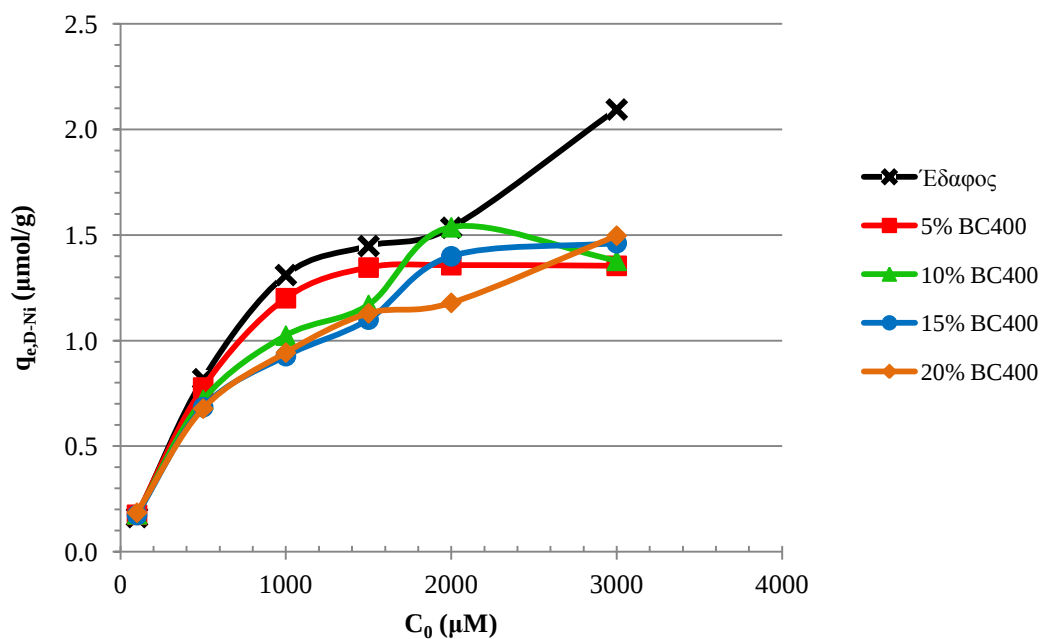
Διάγραμμα 16: Διακύμανση εκρόφησης Cd σε μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



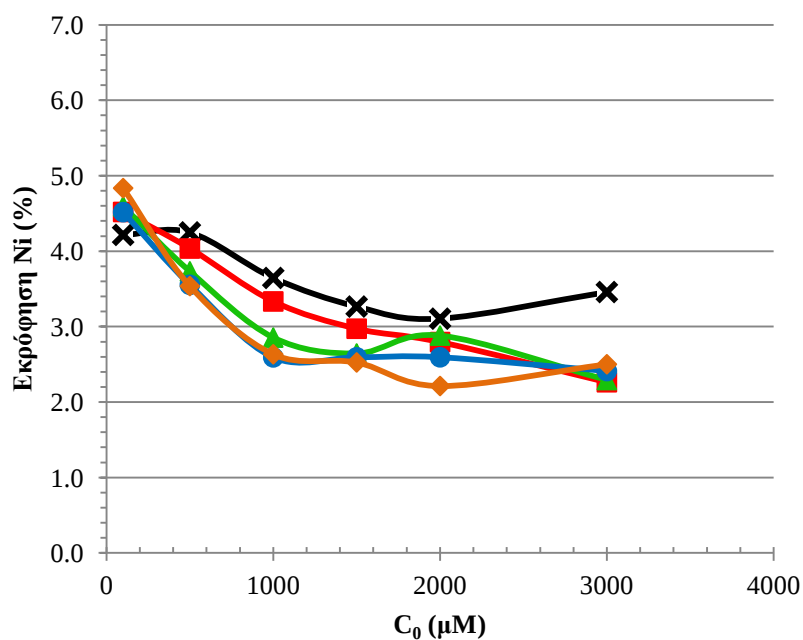
Διάγραμμα 17: Διακύμανση ποσοστιαίας εκρόφησης Cd σε μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



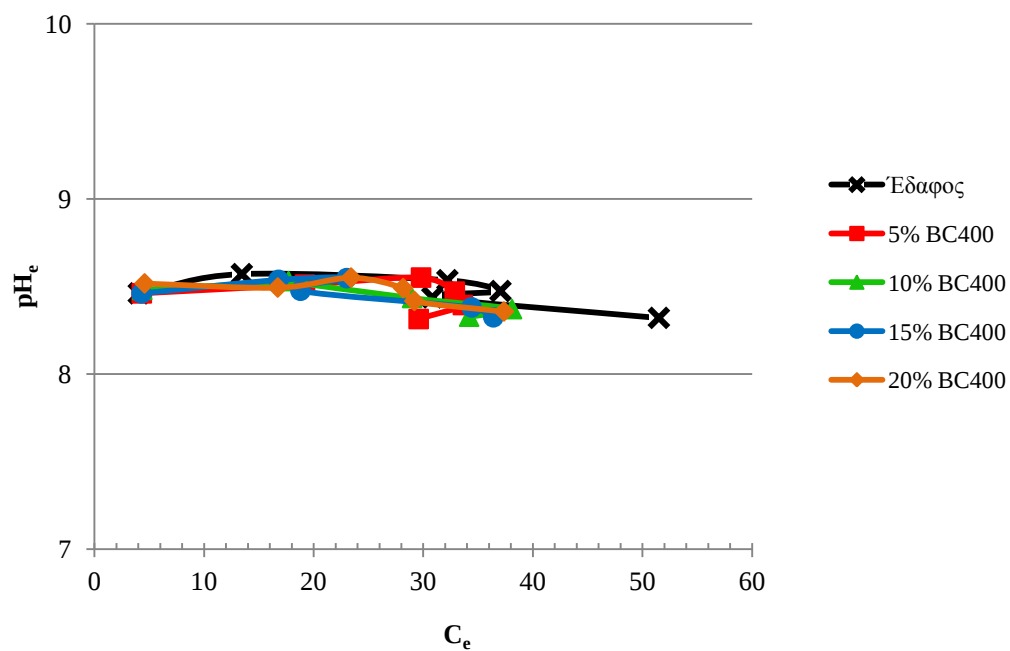
Διάγραμμα 18: Διακύμανση τελικού pH σε πειράματα με Cd και μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



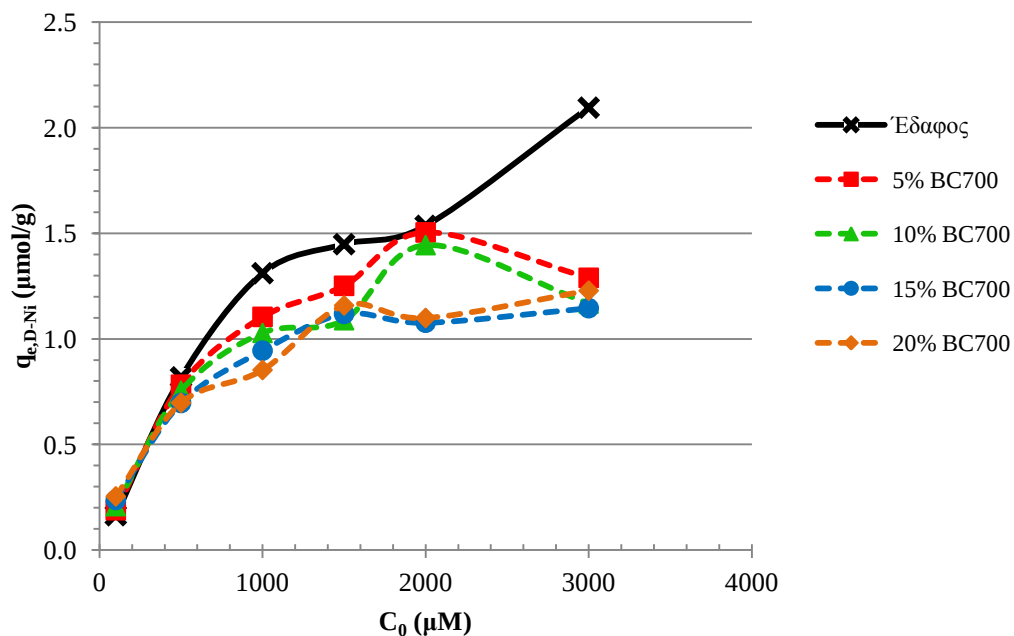
Διάγραμμα 19: Διακύμανση εκρόφησης Ni σε μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



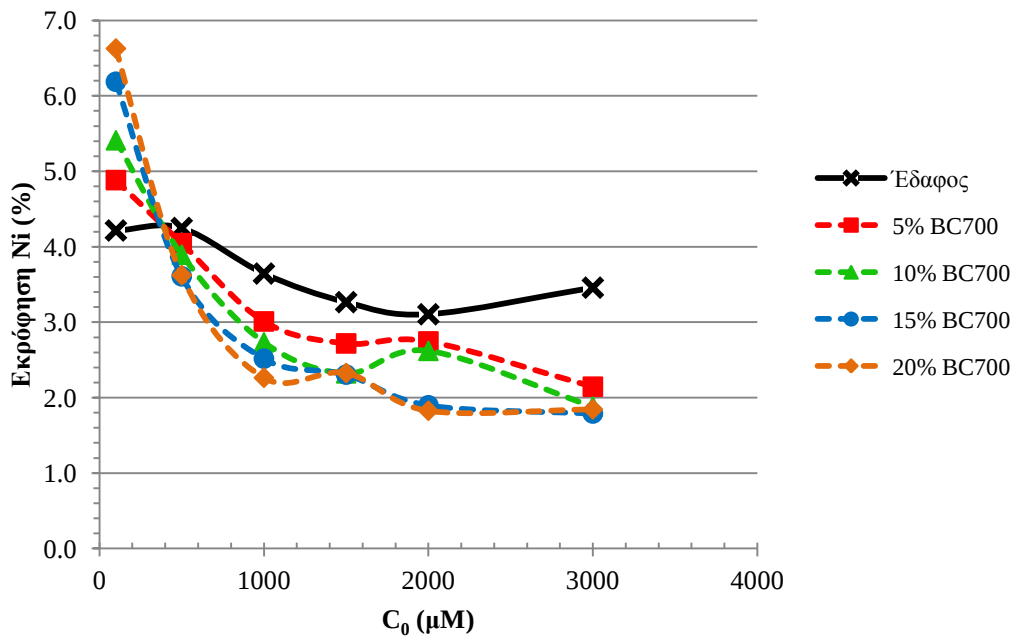
Διάγραμμα 20: Διακύμανση ποσοστιαίας εκρόφησης Ni σε μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



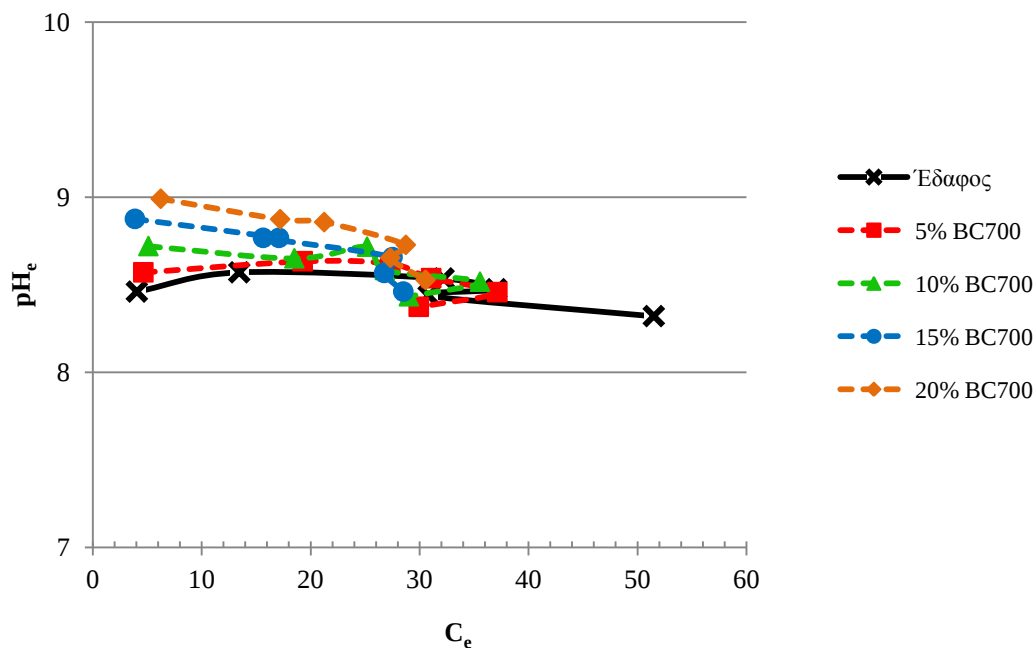
Διάγραμμα 21: Διακύμανση τελικού pH σε πειράματα με Ni και μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



Διάγραμμα 22: Διακύμανση εκρόφησης Ni σε μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



Διάγραμμα 23: Διακύμανση ποσοστιαίας εκρόφησης Ni σε μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



Διάγραμμα 24: Διακύμανση τελικού pH σε πειράματα με Ni και μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης

Όσον αφορά στα Διαγράμματα 13, 16, 19, και 22, παρατηρείται ότι για αμφότερα τα μέταλλα σε γενικές γραμμές, η εκρόφησή τους ανά γραμμάριο εδαφικού δείγματος αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσής τους στο διάλυμα. Ο ρυθμός αύξησης της εκρόφησης φαίνεται περίπου σταθερός για το κάδμιο (Διαγράμματα 13 και 16), όπου παρατηρείται μικρή μετατόπιση της καμπύλης προς τα πάνω για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Από την άλλη για το νικέλιο (Διαγράμματα 19 και 22) παρατηρείται μια πιο απότομη αύξηση στις μικρότερες τιμές αρχικής συγκέντρωσης, ενώ σε μεγαλύτερες τιμές η αύξηση είναι πιο

ομαλή. Εδώ, σημειώνεται ότι το νικέλιο, τουλάχιστον για μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις, εκροφάται σε μικρότερες ποσότητες σχετικά με το κάδμιο, οι οποίες είναι παραπλήσιες σε όλο το εύρος αρχικών συγκεντρώσεων. Σχετικά με τα Διαγράμματα 14, 17, 20 και 23, παρατηρείται ότι αν η εκρόφηση των μετάλλων αποδοθεί με τη μορφή ποσοστού της εκάστοτε ροφημένης ποσότητας, τα αποτελέσματα που προκύπτουν για το κάθε μέταλλο διαφέρουν αρκετά. Για το κάδμιο (Διαγράμματα 14 και 17) παρατηρείται αύξηση του ποσοστού εκρόφησης με την αύξηση της συγκέντρωσης C_0 , όπου οι καμπύλες έχουν σιγμοειδή μορφή, παρόμοια με τη μορφή των αντίστοιχων καμπυλών στα Διαγράμματα 13 και 16. Όσον αφορά στο νικέλιο, παρατηρείται εντελώς αντίθετη συμπεριφορά του ποσοστού εκρόφησης, συγκριτικά με το κάδμιο. Συγκεκριμένα, στα Διαγράμματα 20 και 23, το ποσοστό εκρόφησης μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης C_0 . Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η ρόφηση του νικελίου (Διαγράμματα 9 και 11) δεν έχει φτάσει στην ισορροπία στο εξεταζόμενο εύρος συγκεντρώσεων, επομένως οι όποιες επιφάνειες ρόφησης δεν έχουν κορεστεί και κατακρατούν ισχυρότερα την ροφημένη ποσότητα. Αναφορικά με το τελικό pH των διαλυμάτων, αυτό παρουσιάζει μια τάση μείωσης με την αύξηση της συγκέντρωσης ισορροπίας C_e , όμοια με αυτό που ίσχυε στο στάδιο ρόφησης. Η μόνη διαφορά είναι ότι οι τιμές pH στην εκρόφηση είναι μεγαλύτερες από αυτές στην ρόφηση. Η διακύμανση αυτή είναι περισσότερο εμφανής για το κάδμιο (Διαγράμματα 15 και 18) παρά για το νικέλιο (Διαγράμματα 21 και 24).

Εξετάζοντας το κάθε μέταλλο ξεχωριστά, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η εκρόφηση καδμίου, τόσο σε μονάδες $\mu\text{mol/g}$ ($q_{e,D-Cd}$), όσο και σε ποσοστιαία μορφή, μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε biochar σε τιμές μικρότερες από αυτές που προκύπτουν για το έδαφος. Όμοια με την περίπτωση της ρόφησης, και στην εκρόφηση τα μίγματα που περιέχουν BC700 δίνουν σε γενικές γραμμές καλύτερα αποτελέσματα, ιδιαίτερα σε τιμές αρχικής συγκέντρωσης καδμίου πάνω από 1000 μM . Πιο συγκεκριμένα σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων, η εκρόφηση καδμίου για το έδαφος κυμαίνεται από 0.127 $\mu\text{mol/g}$ (3.24%) έως 5.788 $\mu\text{mol/g}$ (11.99%), για τα μίγματα που περιέχουν BC400, από 0.112 $\mu\text{mol/g}$ (2.86%) έως 5.499 $\mu\text{mol/g}$ (11.04%), για το 5% BC400 και από 0.081 $\mu\text{mol/g}$ (2.14%) έως 4.594 $\mu\text{mol/g}$ (8.32%), για το 20% BC400, ενώ για τα μίγματα που περιέχουν BC700, από 0.115 $\mu\text{mol/g}$ (2.93%) έως 4.964 $\mu\text{mol/g}$ (9.44%), για το 5% BC700 και από 0.127 (3.30%) $\mu\text{mol/g}$ έως 3.286 $\mu\text{mol/g}$ (4.88%), για το 20% BC700.

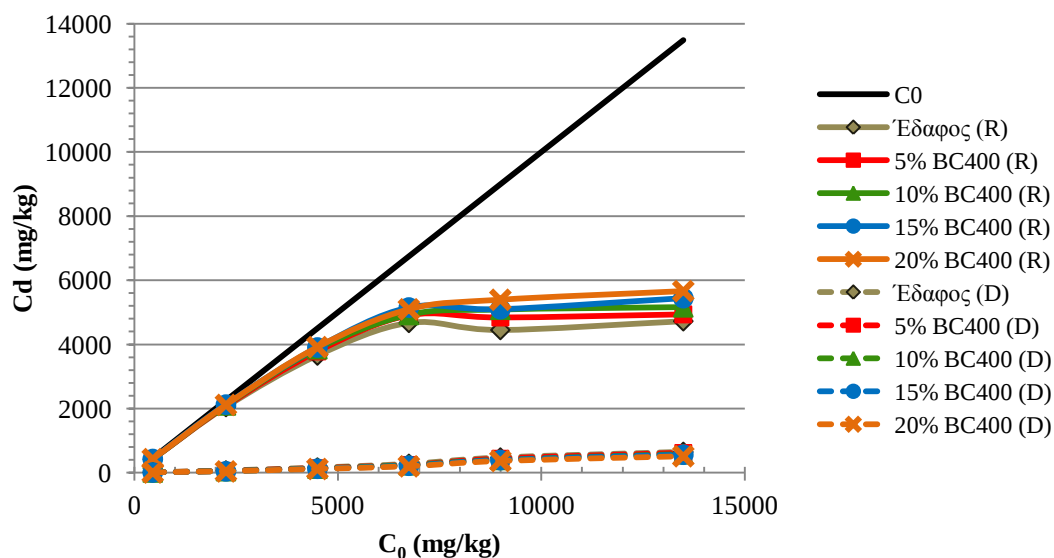
Όσον αφορά στο νικέλιο, σε γενικές γραμμές παρατηρείται η ίδια τάση αύξησης της εκρόφησης ανά γραμμάριο υλικού ($q_{e,D-Ni}$) με την αύξηση της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε biochar, παρόλο που ιδιαίτερα στις τιμές που αντιστοιχούν σε αρχικές συγκεντρώσεις 2000 και 3000 μM η τάση αυτή δεν είναι ξεκάθαρη, ιδιαίτερα για τις τιμές που αφορούν τα μίγματα του BC400. Αυτό μπορεί να οφείλεται τόσο σε κάποια ιδιαιτερότητα στην αλληλεπίδραση του νικελίου με το biochar, όσο και σε πιθανό πειραματικό σφάλμα. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων, με εξαίρεση την χαμηλότερη τιμή (100 μM), η εκρόφηση νικελίου από τα μίγματα εδάφους-biochar είναι μικρότερη από την εκρόφησης του από το έδαφος. Όσον αφορά στην συγκέντρωση των 100 μM , εκεί η αύξηση που σημειώνεται είναι πολύ μικρής κλίμακας. Παρόλα αυτά, το εύρος τιμών της εκρόφησης νικελίου, γενικά κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές, επομένως θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι η εκρόφηση από κάποιο σημείο και

έπειτα παραμένει περίπου σταθερή. Οι ανάλογες παρατηρήσεις ισχύουν και σχετικά με την ποσοστιαία εκρόφηση.

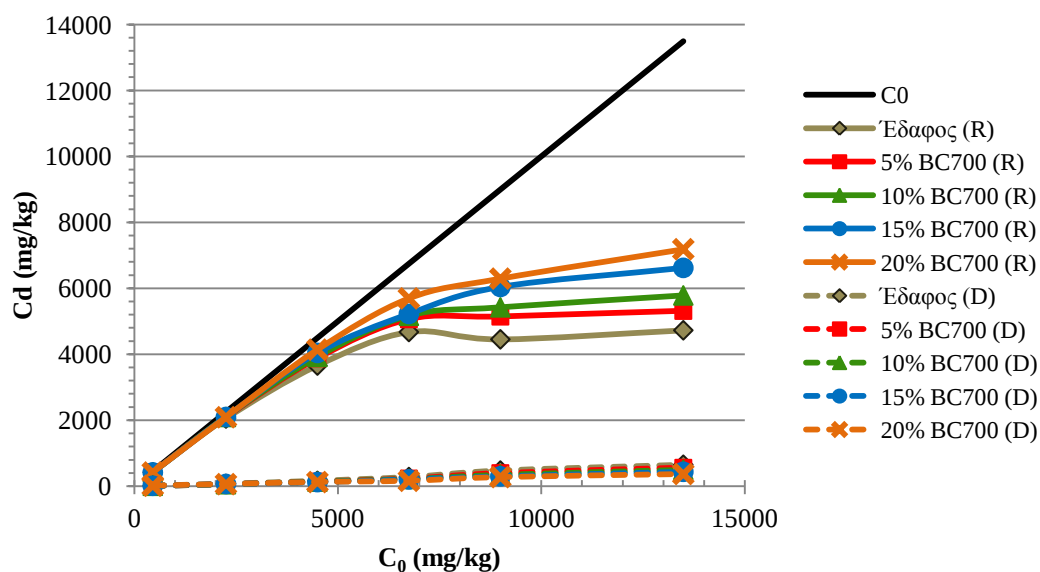
Όσον αφορά στο τελικό pH των διαλυμάτων, αυτό φαίνεται, σε γενικές γραμμές, να αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε biochar, για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις, με αυτό να είναι περισσότερο εμφανές για το κάδμιο. Για το νικέλιο οι μεταβολές στο pH είναι πιο ξεκάθαρες για τα πειράματα που αφορούν στο BC700 σε σχέση με αυτά που αφορούν στο BC400, όπου οι διαφορές τιμών είναι αρκετά μικρές ώστε να μπορεί να θεωρηθεί περίπου σταθερό για όλα τα δείγματα. Για αμφότερα τα μέταλλα η μεγαλύτερη αύξηση στις τιμές pH προκαλείται με τη χρήση των μιγμάτων που περιέχουν BC700. Ενδεικτικά, για το κάδμιο, η προσθήκη BC400 προκαλεί αύξηση του pH από 0.02 έως 0.84 μονάδες, ενώ η προσθήκη BC700 από 0.12 έως 1.56 μονάδες, σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων. Αντίστοιχα για το νικέλιο, οι μεταβολές pH εξαιτίας της προσθήκης BC400 φτάνουν μέχρι και τις 0.08 μονάδες, ενώ για προσθήκη BC700 κυμαίνονται από 0.02 έως 0.53 μονάδες.

Συμπερασματικά, η μειωμένη εκρόφηση μετάλλων με την αύξηση των προστιθέμενων ποσοτήτων biochar στο έδαφος, πιθανόν να εξαρτάται και πάλι από το pH και συγκεκριμένα από το γεγονός ότι οι τιμές pH των διαλυμάτων μετά το στάδιο εκρόφησης είναι υψηλότερες από αυτές που προσδιορίστηκαν μετά το στάδιο ρόφησης. Η παρατηρούμενη εκρόφηση μπορεί να οφείλεται, στην αρχική επαφή των δειγμάτων με το NaNO_3 , του οποίου το pH είναι της τάξης του 5.4. Παρόλα αυτά, το γεγονός ότι στην πλειοψηφία των περιπτώσεων το κάδμιο εκροφάται σε σημαντικότερες ποσότητες σε σχέση με το νικέλιο, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός κατακράτησης των δύο μετάλλων μπορεί να διαφέρει. Αυτό σχετίζεται και με τον βαθμό υδρόλυσης των δύο μετάλλων. Συγκεκριμένα, το νικέλιο έχει τιμή pK μικρότερη από αυτή του καδμίου, όπου K είναι η σταθερά της αντίδρασης υδρόλυσης, με αποτέλεσμα να έχει μεγαλύτερη τάση να δεσμεύεται μέσω ειδικής προσρόφησης (Alloway, 1995; Antoniadis and Tsadilas, 2007), η οποία είναι λιγότερο αναστρέψιμη από την μη-ειδική. Παρόλα αυτά, μέρος της εκροφούμενης ποσότητας ενδέχεται να βρισκόταν σε διαλυτή μορφή ήδη από το στάδιο της ρόφησης και με την διαδικασία ξήρανσης να παρέμεινε στο στερεό δείγμα. Θεωρείται όμως, ότι αυτό προσδίδει το ίδιο ποσοστό σφάλματος σε όλες τις μετρήσεις.

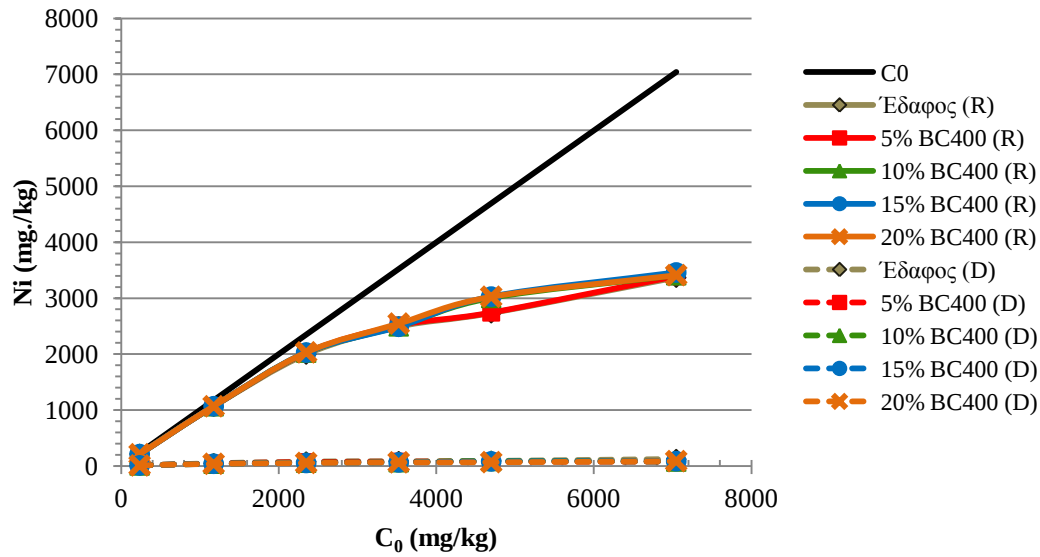
Με σκοπό την πληρέστερη αναπαράσταση των αποτελεσμάτων, στα Διαγράμματα 25, 26, 27 και 28 (Πίνακες Β. 7 και Β. 8) αναπαρίστανται τα δεδομένα κατακράτησης και εκρόφησης μετάλλων σε μονάδες mg/kg, όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση μετάλλων στο διάλυμα.



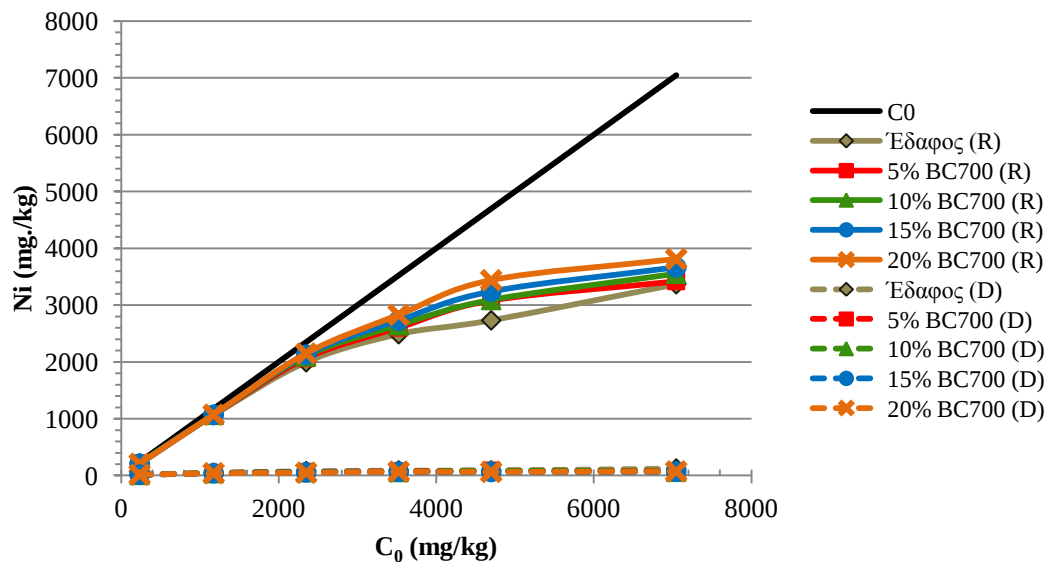
Διάγραμμα 25: Διακύμανση κατακράτησης και εκρόφησης Cd σε πειράματα με μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



Διάγραμμα 26: Διακύμανση κατακράτησης και εκρόφησης Cd σε πειράματα με μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



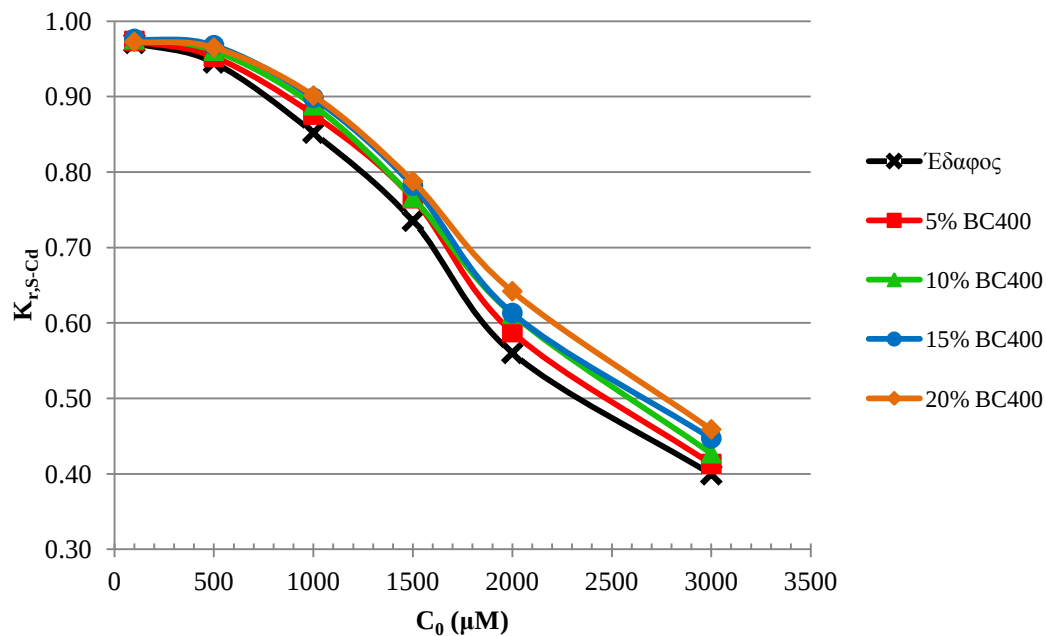
Διάγραμμα 27: Διακύμανση κατακράτησης και εκρόφησης Ni σε πειράματα με μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



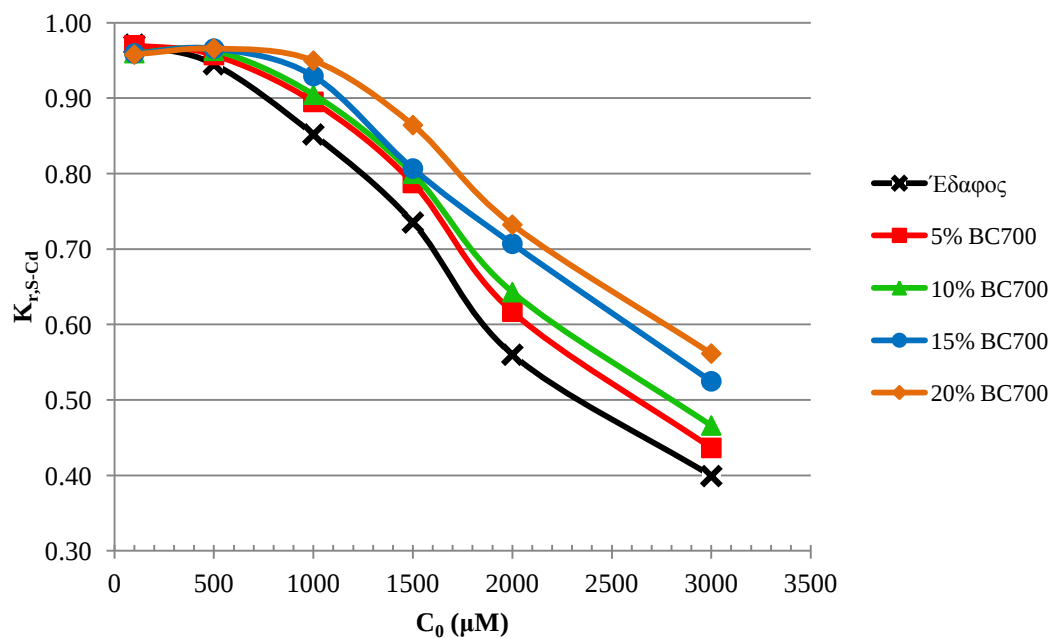
Διάγραμμα 28: Διακύμανση κατακράτησης και εκρόφησης Ni σε πειράματα με μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης

Με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των παραπάνω αποτελεσμάτων, αυτά αποδόθηκαν με τη μορφή τριών παραμέτρων: των συντελεστών ρόφησης ($K_{r,S}$), κατακράτησης ($K_{r,R}$) και υστέρησης (HI). Από τον υπολογισμό των παραπάνω συντελεστών με χρήση των εξισώσεων που περιγράφονται στο Κεφάλαιο 4, προκύπτουν οι Πίνακες Β. 9 και Β. 10, καθώς και τα Διαγράμματα 29 – 40 όπου η διακύμανση των τριών συντελεστών αναπαρίστανται συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στο διάλυμα C_0 . Τα Διαγράμματα 29 – 34, αναφέρονται στο κάδμιο, ενώ τα Διαγράμματα 35 – 40, στο νικέλιο. Εξ αυτών, τα Διαγράμματα 29, 30, 35, και 36 αφορούν στον συντελεστή ρόφησης $K_{r,S}$, τα

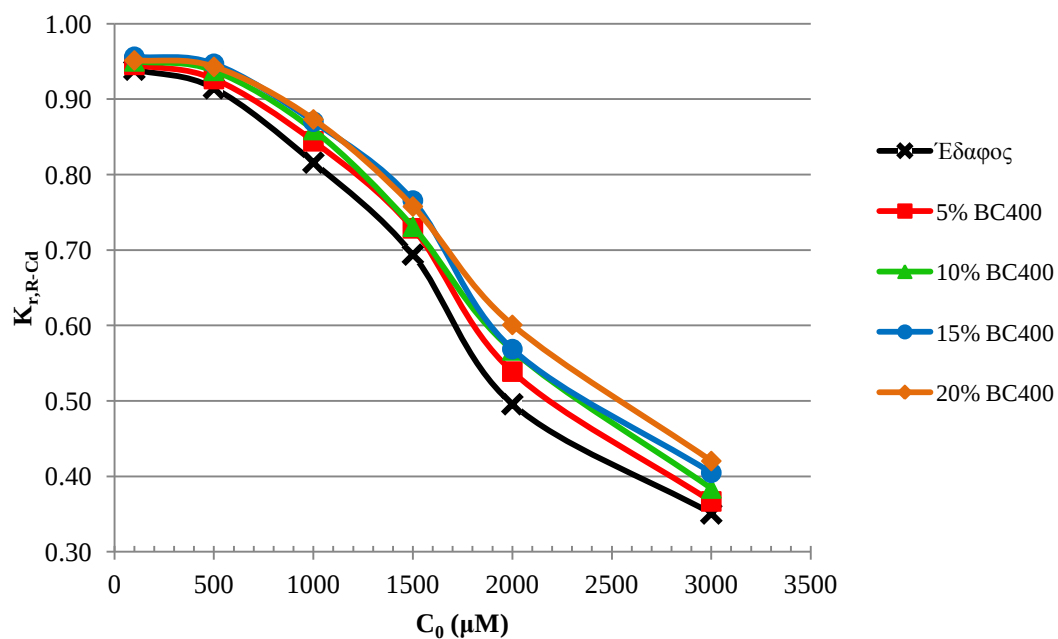
Διαγράμματα 31, 32, 37 και 38 στον συντελεστή κατακράτησης $K_{r,R}$ και τα Διαγράμματα 33, 34, 39 και 40 στον συντελεστή υστέρησης HI .



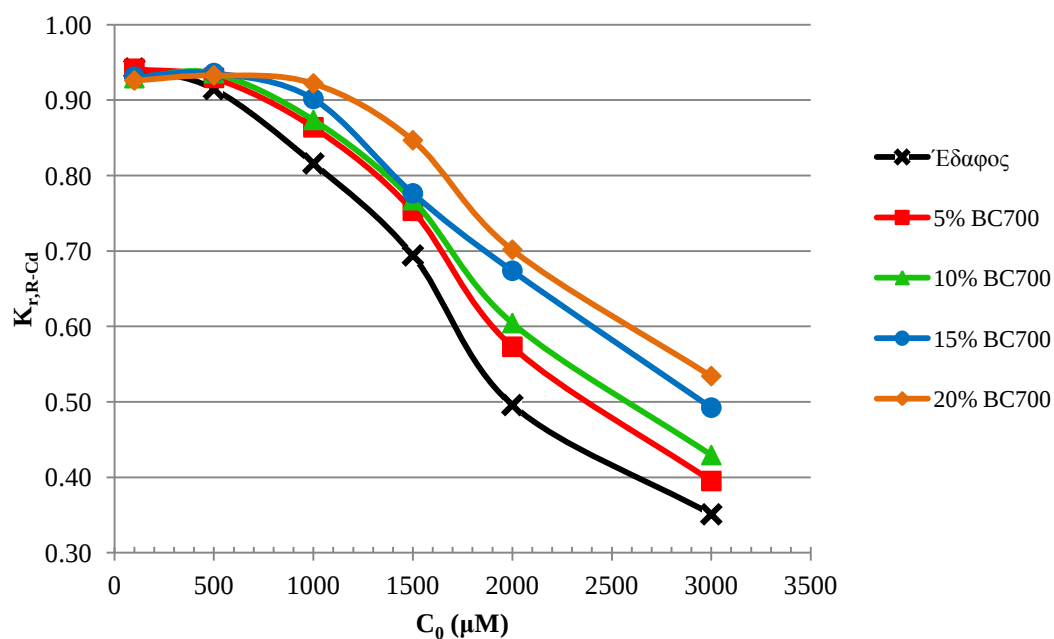
Διάγραμμα 29: Διακύμανση συντελεστή ρόφησης σε πειράματα με Cd και μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



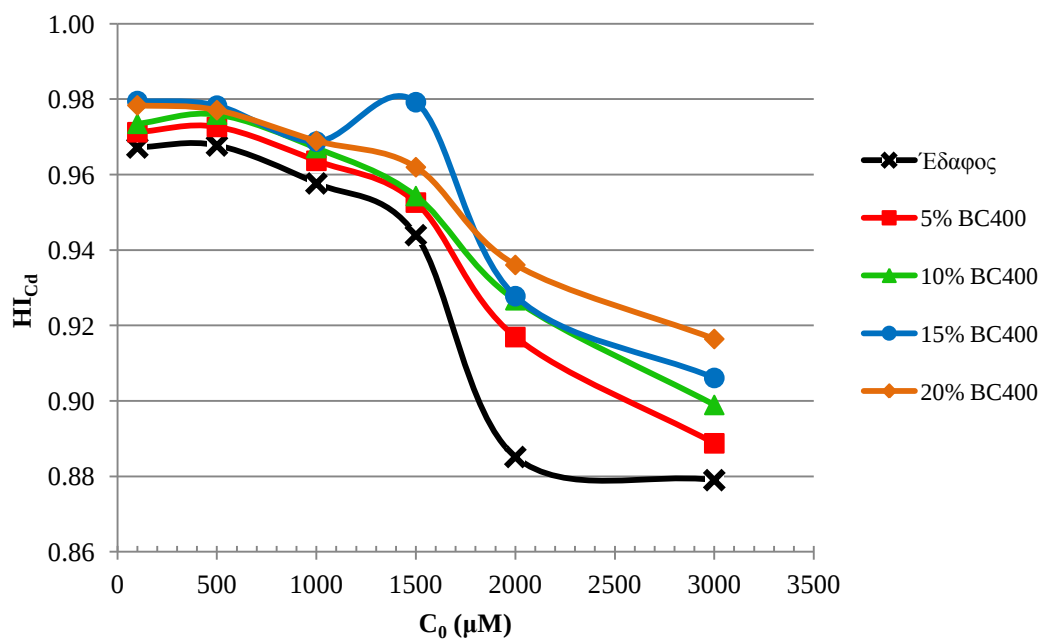
Διάγραμμα 30: Διακύμανση συντελεστή ρόφησης σε πειράματα με Cd και μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



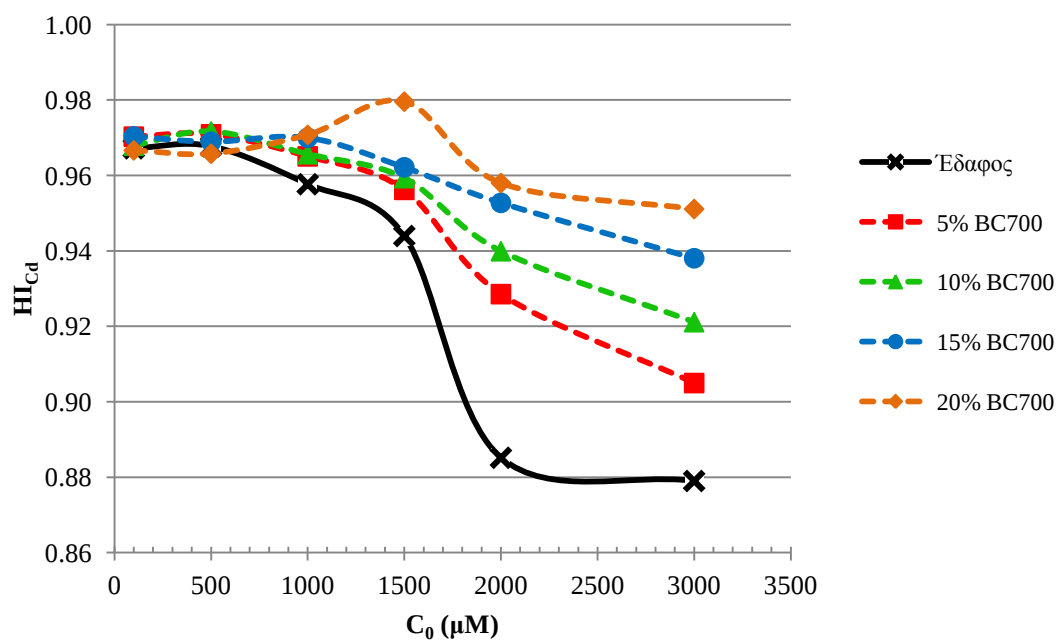
Διάγραμμα 31: Διακύμανση συντελεστή κατακράτησης σε πειράματα με Cd και μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



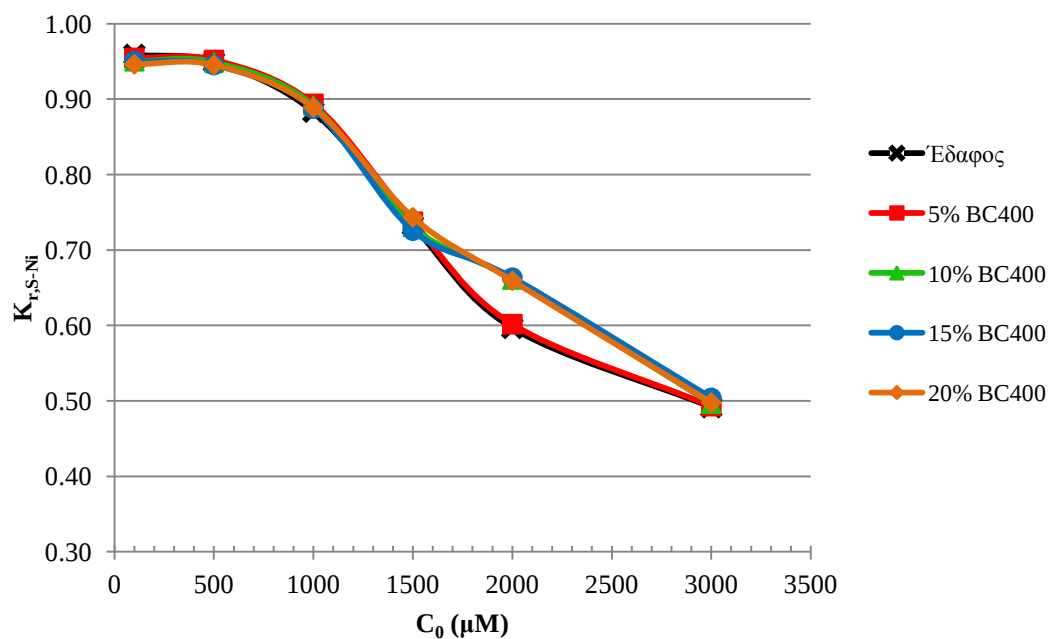
Διάγραμμα 32: Διακύμανση συντελεστή κατακράτησης σε πειράματα με Cd και μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



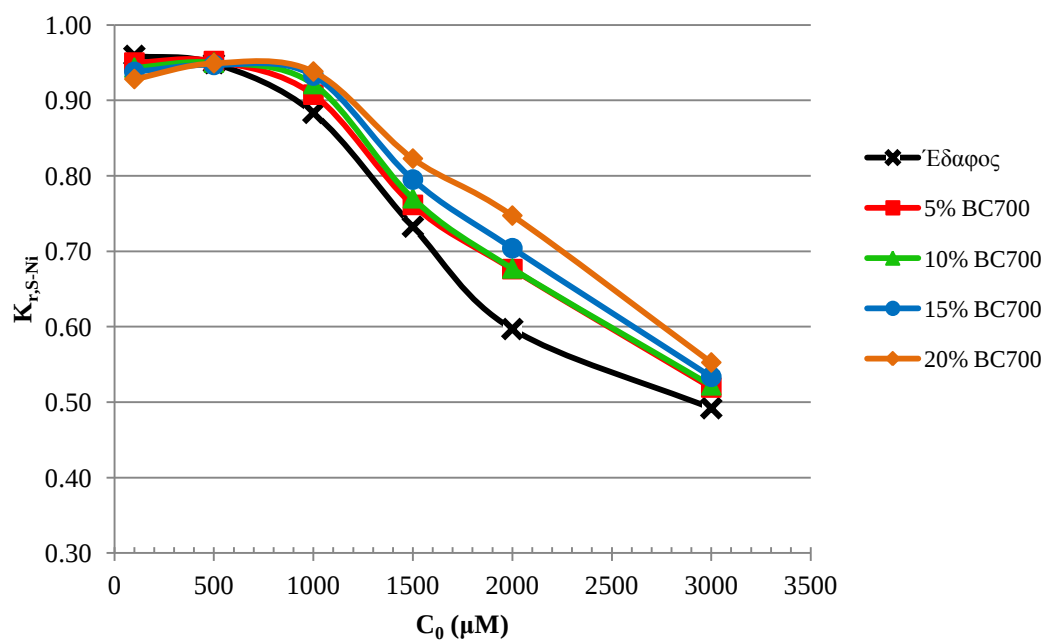
Διάγραμμα 33: Διακύμανση συντελεστή υστέρησης σε πειράματα με Cd και μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



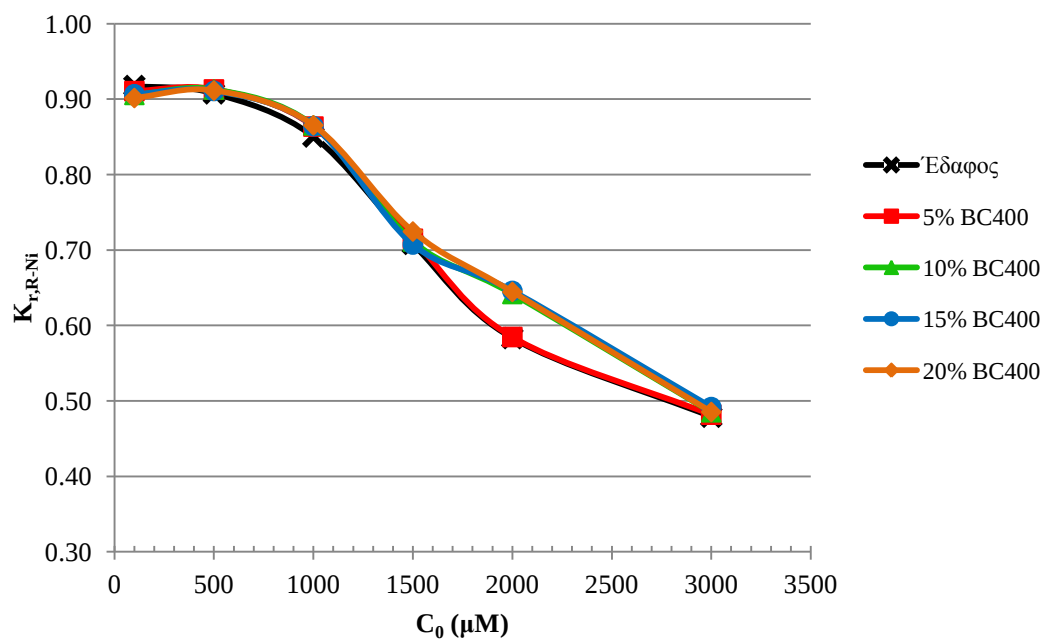
Διάγραμμα 34: Διακύμανση συντελεστή υστέρησης σε πειράματα με Cd και μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



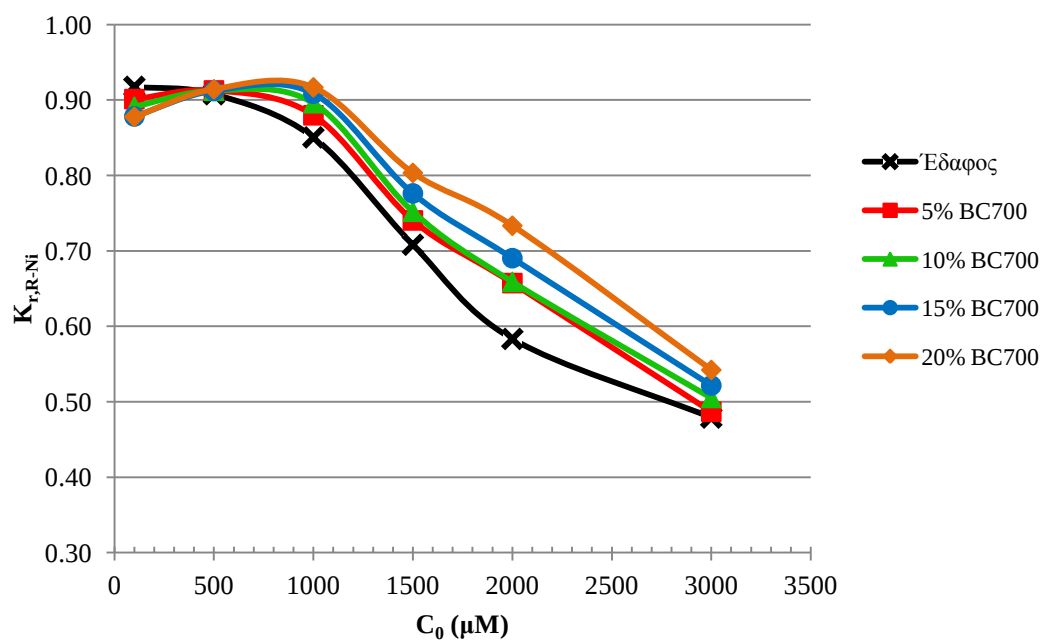
Διάγραμμα 35: Διακύμανση συντελεστή ρόφησης σε πειράματα με Ni και μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



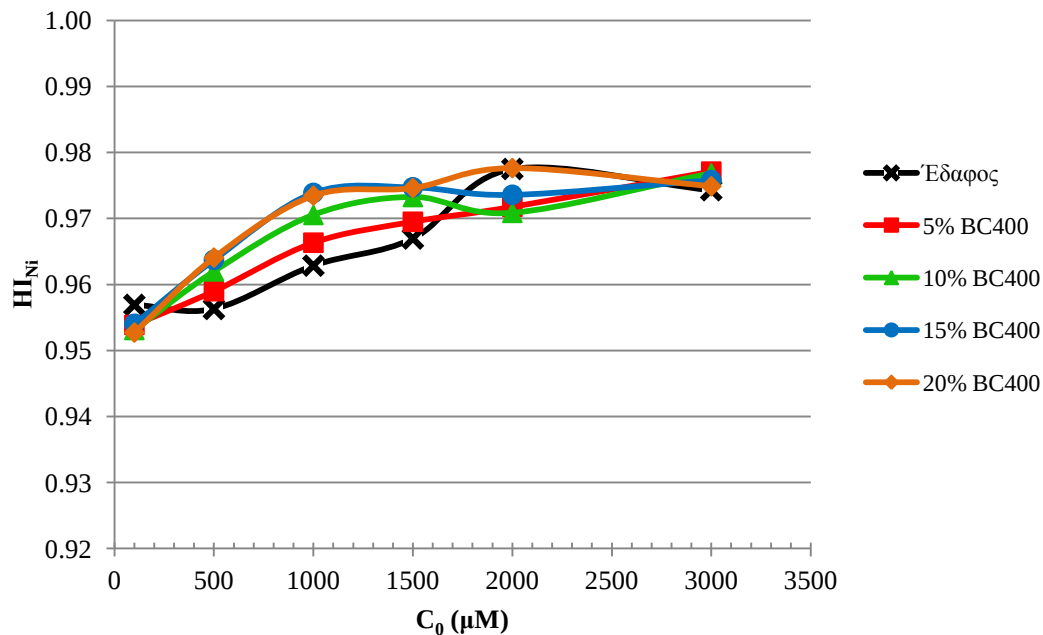
Διάγραμμα 36: Διακύμανση συντελεστή ρόφησης σε πειράματα με Ni και μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



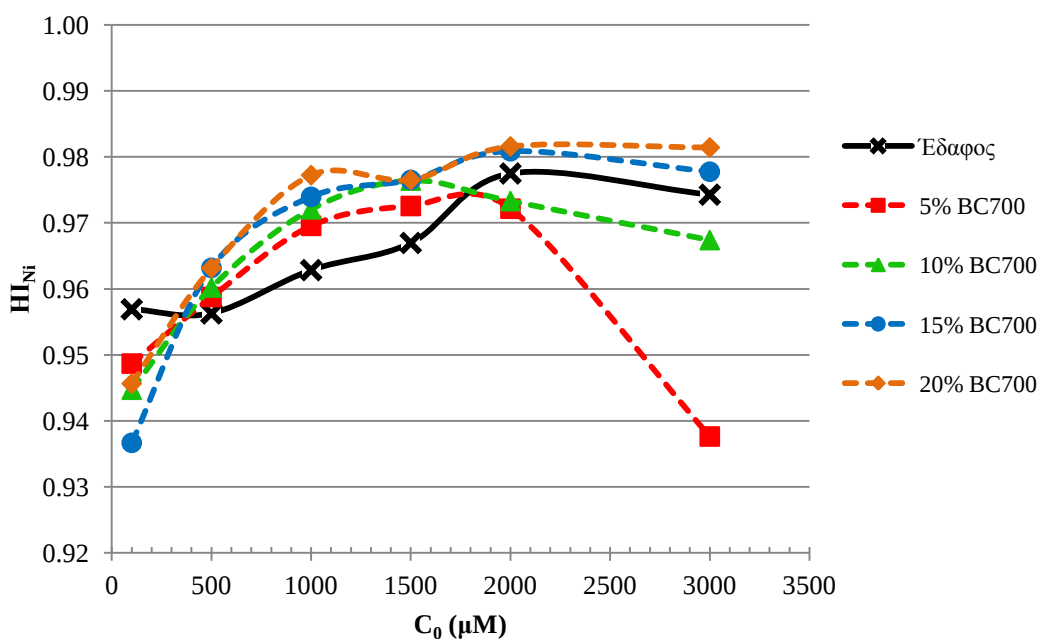
Διάγραμμα 37: Διακύμανση συντελεστή κατακράτησης σε πειράματα με Ni και μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



Διάγραμμα 38: Διακύμανση συντελεστή κατακράτησης σε πειράματα με Ni και μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



Διάγραμμα 39: Διακύμανση συντελεστή υστέρησης σε πειράματα με Ni και μίγματα εδάφους-BC400 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



Διάγραμμα 40: Διακύμανση συντελεστή υστέρησης σε πειράματα με Ni και μίγματα εδάφους-BC700 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα που αφορούν στον συντελεστή ρόφησης με αυτά που αφορούν στον συντελεστή κατακράτησης, για την κάθε περίπτωση ξεχωριστά (2 μέταλλα και 2 προστιθέμενα biochar), παρατηρείται ότι οι δύο συντελεστές εμφανίζουν πολύ μεγάλη ομοιότητα μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, σε όλες τις περιπτώσεις οι καμπύλες έχουν φθίνουσα τάση, πράγμα που σημαίνει ότι οι τιμές μειώνονται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου C_0 . Αυτό σημαίνει ότι καθώς οι τιμές των $K_{r,S}$ και $K_{r,R}$ αποκλίνουν από την

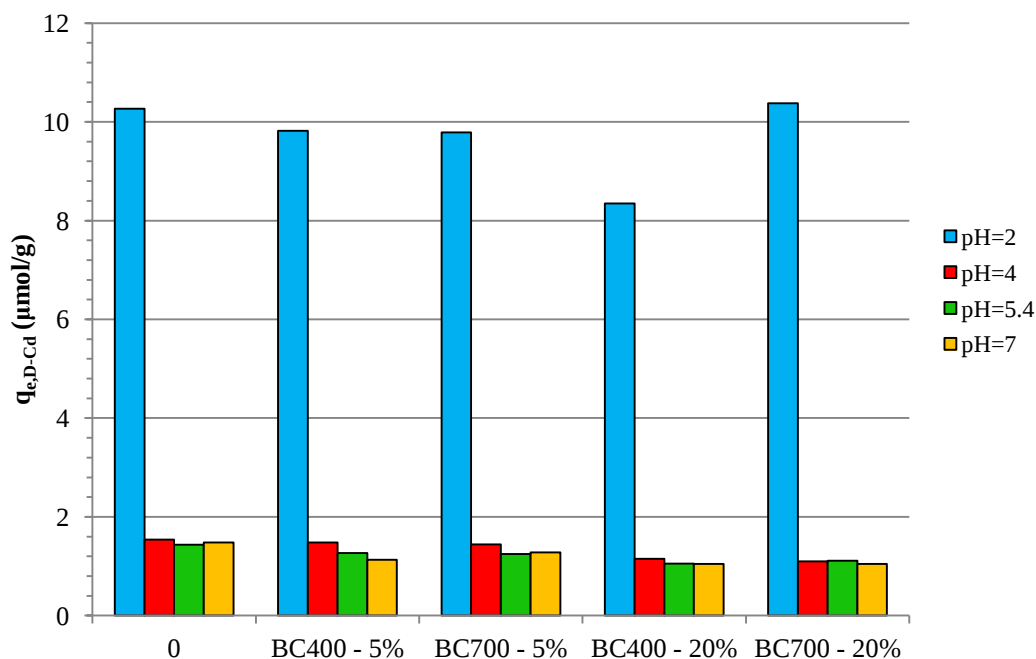
μονάδα (1) και πλησιάζουν στο 0, η τάση των αντίστοιχων υλικών για ρόφηση και κατακράτηση μετάλλων, αντίστοιχα, μειώνεται. Όσον αφορά στις μεταβολές των συντελεστών συναρτήσεως της αύξησης της περιεκτικότητας του εδάφους σε biochar, αυτές ακολουθούν τις τάσεις των $Q_{e,S-Cd}$, $Q_{e,S-Ni}$, $Q_{e,D-Cd}$ και $Q_{e,D-Ni}$ που περιγράφηκαν παραπάνω. Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν μέσω αυτής της ανάλυσης επιβεβαιώνεται ότι η παρουσία biochar στο έδαφος αυξάνει την ικανότητά του ως προς την ρόφηση και κατακράτηση καδμίου και νικελίου, με το BC700 να επιτυγχάνει σε γενικές γραμμές τα καλύτερα αποτελέσματα.

Σχετικά με τον συντελεστή υστέρησης, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις μεταξύ των τιμών που προκύπτουν για τα δύο μέταλλα. Όσον αφορά στο κάδμιο, ο συντελεστής HI σημειώνει μείωση με την αύξηση της συγκέντρωσης C_0 , γεγονός που συνεπάγεται την αύξηση της αναστρεψιμότητας της ρόφησης. Παρόλα αυτά, οι τιμές μεταξύ των οποίων κυμαίνεται ο συντελεστής HI σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων είναι αρκετά υψηλές, πάνω από 0.88, υποδεικνύοντας ότι η οποιαδήποτε αναστρεψιμότητα δεν θα είναι πολύ μεγάλης κλίμακας. Σε γενικές γραμμές, παρατηρείται ότι η προσθήκη biochar στο έδαφος αυξάνει την μη-αναστρεψιμότητα της ρόφησης καδμίου σε αυτό. Από την άλλη, για το νικέλιο ο συντελεστής HI παρουσιάζει σε γενικές γραμμές αύξουσα τάση, δηλαδή καθώς η αρχική συγκέντρωση νικελίου C_0 αυξάνεται, η ρόφησή του καθίσταται περισσότερο μη-αναστρέψιμη. Επιπλέον, ανάλογα με τις τιμές αρχικής συγκέντρωσης του νικελίου, η αναστρεψιμότητα της ρόφησης του σε έδαφος και μίγματα εδάφους-biochar ποικίλει. Συγκεκριμένα, σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 500 μM , το έδαφος υπερισχύει των μιγμάτων, ενώ σε συγκεντρώσεις μεταξύ 500 και 1500 μM , υπερισχύουν τα μίγματα. Στο εύρος 1500 – 3000 μM εμφανίζεται διαφοροποίηση μεταξύ BC400 και BC700, όπου τα BC400 αυξάνουν την αναστρεψιμότητα της ρόφησης μέχρι τα 3000 μM και στη συνέχεια την μειώνουν, ενώ από τα BC700 μόνο το 15% BC700 και το 20% BC700 μειώνουν την αναστρεψιμότητα σε αυτό το εύρος, με τα υπόλοιπα δύο να την αυξάνουν. Έτσι, προκύπτει ότι η παρουσία biochar ενισχύει την μη-αναστρεψιμότητα της ρόφησης νικελίου στο έδαφος, εάν το νικέλιο συναντάται σε συγκεντρώσεις γενικά πάνω από 500 μM . Παρόλα αυτά, το εύρος τιμών για τον συντελεστή HI στην προκειμένη περίπτωση είναι αρκετά περιορισμένο και κυμαίνεται σε αρκετά υψηλές τιμές. Επομένως σε κάθε περίπτωση η ρόφηση νικελίου θεωρείται αρκετά μη-αναστρέψιμη. Από τη σύγκριση των συντελεστών HI για τα δύο μέταλλα, φαίνεται ότι η ρόφηση νικελίου είναι αρκετά πιο ισχυρή και λιγότερο αναστρέψιμη από την ρόφηση καδμίου, γενικά σε όλα τα δείγματα και σε συγκεντρώσεις πάνω από 500 μM . Αυτό υποδεικνύει ότι το κάδμιο παρουσιάζει μεγαλύτερη κινητικότητα και ενδεχομένως, ανάμεσα στους μηχανισμούς που ευθύνονται για τη ρόφησή του στα εξεταζόμενα εδαφικά δείγματα, να συμπεριλαμβάνεται και η εναλλαγή κατιόντων (Alloway, 1995; McBride, 1994), η οποία είναι μια πιο εύκολα αναστρέψιμη διεργασία σε σχέση με την ειδική προσρόφηση. Από την άλλη, για το νικέλιο πιθανός μηχανισμός φαίνεται η ειδική προσρόφηση.

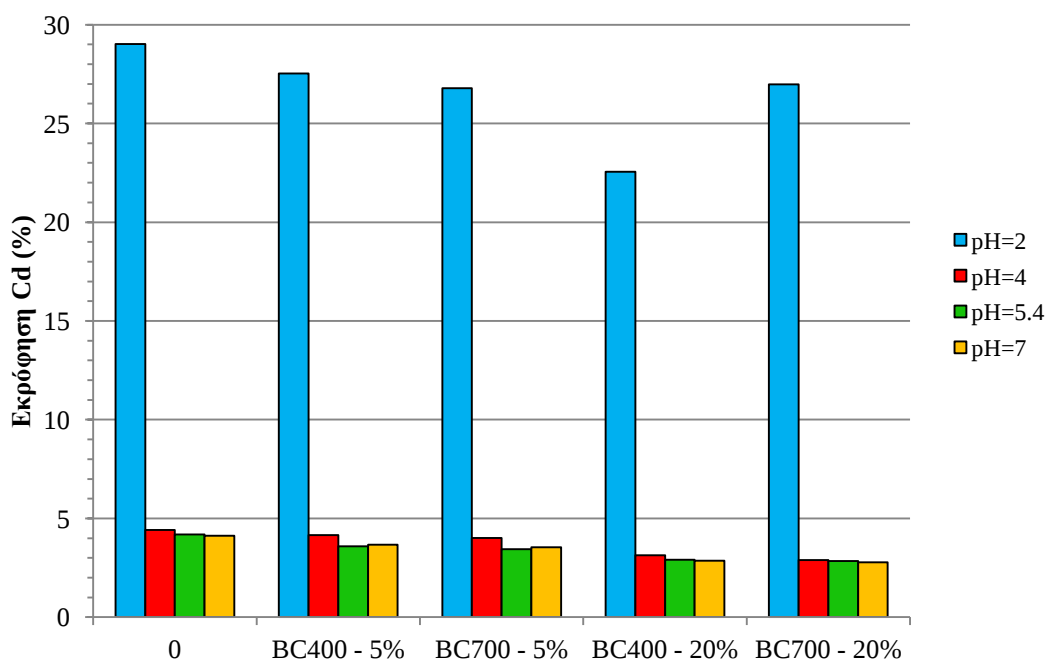
5.2.4 Πειράματα με μεταβαλλόμενο pH εκρόφησης

Στα Διαγράμματα 41 – 44, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων με μεταβαλλόμενο pH εκρόφησης (Πίνακες Β. 11 και Β. 12). Συγκεκριμένα τα Διαγράμματα 41 και 42, αναφέρονται στο κάδμιο, ενώ τα Διαγράμματα 43 και 44, στο νικέλιο. Στα Διαγράμματα 41 και 43 αναπαρίσταται η διακύμανση της εκρόφησης των μετάλλων ανά

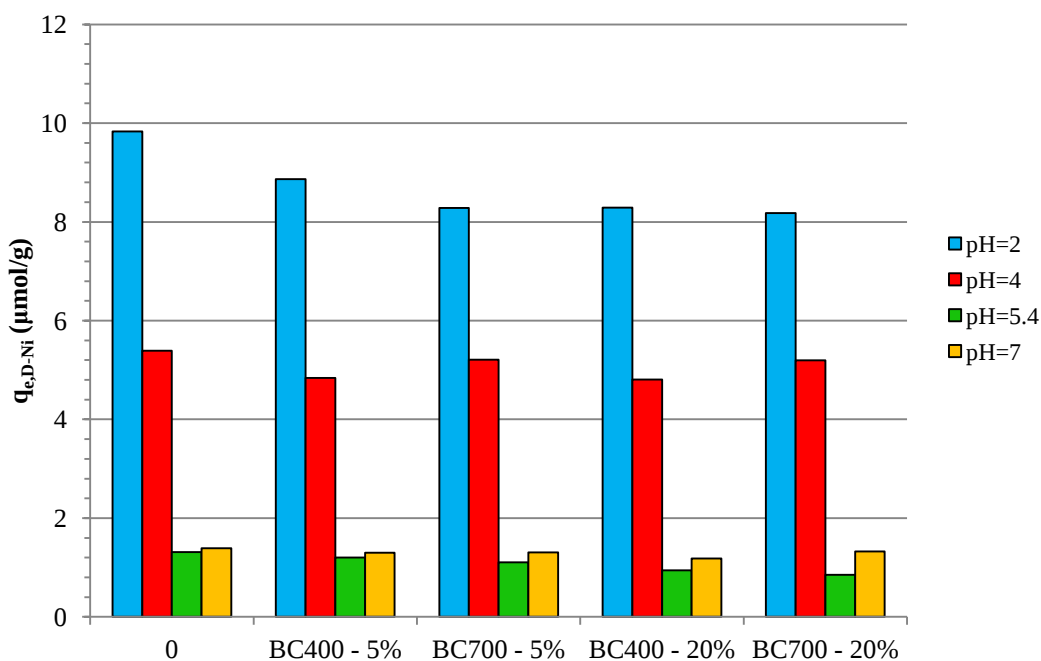
γραμμάριο εδαφικού δείγματος $q_{e,S-Cd}$ και $q_{e,S-Ni}$ συναρτήσει του pH εκρόφησης, ενώ στα Διαγράμματα 42 και 44 η εκρόφηση των μετάλλων αποδίδεται ως ποσοστό της ροφημένης ποσότητας και παρουσιάζεται επίσης συναρτήσει του pH εκρόφησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο σχολιασμός που ακολουθεί αφορά μόνο στα αποτελέσματα του σταδίου εκρόφησης.



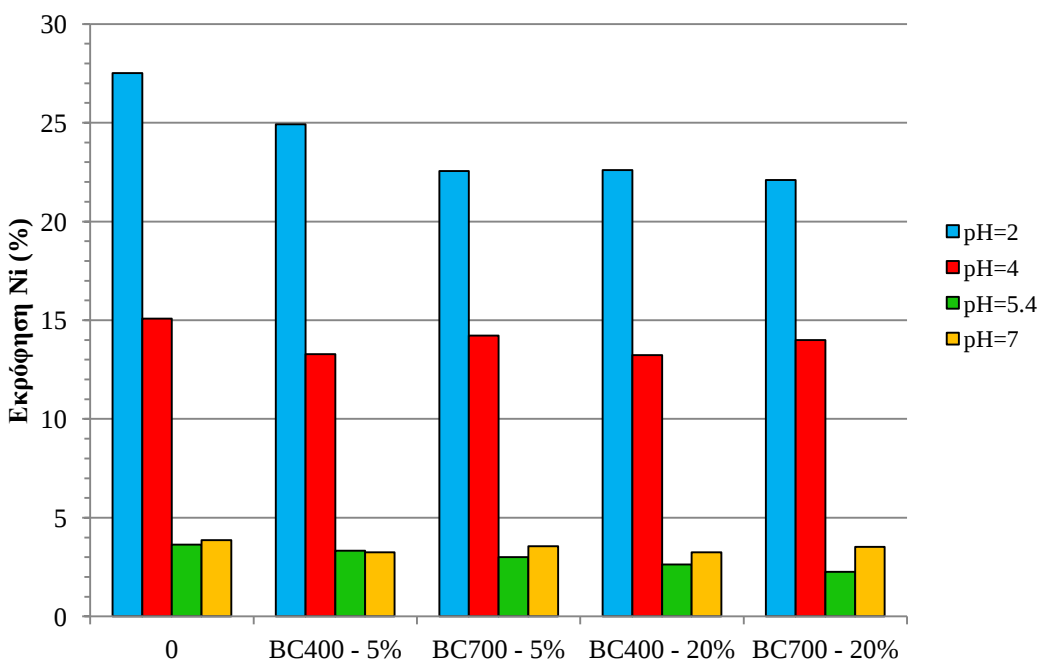
Διάγραμμα 41: Διακύμανση εκρόφησης Cd συναρτήσει του pH εκρόφησης



Διάγραμμα 42: Διακύμανση ποσοστιαίας εκρόφησης Cd συναρτήσει του pH εκρόφησης



Διάγραμμα 43: Διακύμανση εκρόφησης Ni συναρτήσει του pH εκρόφησης



Διάγραμμα 44: Διακύμανση ποσοστιαίας εκρόφησης Ni συναρτήσει του pH εκρόφησης

Σε γενικές γραμμές τα Διαγράμματα 41 – 44 δείχνουν ότι χαμηλότερες τιμές pH στο διάλυμα εκρόφησης, συνδυάζονται με αυξημένες τιμές εκρόφησης μετάλλων, τόσο σε μονάδες $\mu\text{mol/g}$, όσο και σε ποσοστιαία μορφή. Τέτοιου είδους συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και από τους Yang et al. (2006) σε πειράματα εκρόφησης μολύβδου σε διαφορετικές τιμές pH. Ακόμα παρατηρείται ότι η παρουσία biochar, σε γενικές γραμμές, μειώνει την εκρόφηση των μετάλλων σε σχέση με το έδαφος. Για το κάθε μέταλλο όμως παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά.

Συγκεκριμένα για το κάδμιο παρατηρείται πολύ υψηλή εκρόφιση σε pH 2 της τάξης των 10 $\mu\text{mol/g}$ ή αλλιώς του 30%, όσον αφορά στο έδαφος. Σε pH 4 η εκρόφιση υφίσταται απότομη μείωση και από εκεί μέχρι και το pH 7, διατηρείται περίπου σταθερή με μια ελαφρώς φθίνουσα τάση, όντας της τάξης των 1.5 $\mu\text{mol/g}$ ή 4% για το έδαφος. Όλα τα μίγματα εδάφους-biochar φαίνεται να έχουν θετική επίδραση στην μείωση της εκρόφησης των μετάλλων, με τα 20% BC400 και 20% BC700 να παρουσιάζουν τα καλύτερα αποτελέσματα, τουλάχιστον όσον αφορά στα pH πάνω από 2. Αντίθετα, σε pH 2, για το 20% BC700 εμφανίζεται μεγαλύτερη εκρόφιση συγκριτικά με αυτή των άλλων δειγμάτων. Δεδομένου ότι η ρόφιση καδμίου στο συγκεκριμένο υλικό ήταν μεγαλύτερη από αυτήν στα υπόλοιπα υλικά (Πίνακας Β. 11), θεωρείται πιθανό αυτή να οφείλεται, μεταξύ άλλων και στην κατακρήμνιση του καδμίου ως CdCO_3 , ή στην συν-κατακρήμνισή του με CaCO_3 , όπως προαναφέρθηκε (§ 5.2.3). Έτσι, ενδέχεται οι αυξημένες ποσότητες κατακρημνισμάτων να διαλυτοποιούνται σε pH 2, με αποτέλεσμα να προκαλείται μεγαλύτερη εκρόφιση καδμίου. Σε γενικές γραμμές, αν εξαιρεθεί η περίπτωση του pH 2, την μεγαλύτερη μείωση στην εκρόφιση καδμίου επιτυγχάνει το 20% BC700, σε τιμές της τάξης του 1.1 $\mu\text{mol/g}$ ή αλλιώς 2.8%.

Όσον αφορά στο νικέλιο, η μέγιστη εκρόφιση είναι για το έδαφος σε pH 2, της τάξης των 9.8 $\mu\text{mol/g}$ ή αλλιώς του 27.5%. Επιπλέον, σε αυτή την περίπτωση η μείωση της εκρόφησης σε pH 4 δεν είναι τόσο απότομη, ενώ σε pH 5.4 και 7 οι τιμές είναι αρκετά μικρότερες. Με χρήση BC700, σε pH 2 και 5.4 επιτυγχάνονται καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τη χρήση BC400. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι σε pH 7 σημειώνεται, αύξηση της εκρόφησης νικελίου σε σχέση με τις τιμές που προκύπτουν σε pH 5.4. Αυτό ενδέχεται να μπορεί να δικαιολογηθεί όμοια με παραπάνω (5.2.3). Συγκεκριμένα, όταν το pH του διαλύματος εκρόφησης είναι 7, η πρώτη επαφή με το στερεό δείγμα, πιθανόν να προκαλέσει την επιπλέον διαλυτοποίηση τόσο του νικελίου, όσο και του οργανικού υλικού του εδάφους, με αποτέλεσμα να μπορούν να δημιουργηθούν διαλυτά σύμπλοκα στο διάλυμα, αυξάνοντας την τελική συγκέντρωση του διαθέσιμου νικελίου. Έτσι, γενικότερα για το νικέλιο χαμηλότερες τιμές εκρόφησης επιτυγχάνονται με χρήση των 20% BC400 και BC700, με τη χαμηλότερη τιμή να παρατηρείται σε pH 5.4, για το 20% BC700 και να είναι της τάξης των 0.85 $\mu\text{mol/g}$ ή αλλιώς του 2.3%.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 Συμπεράσματα

Τα βασικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία είναι τα ακόλουθα:

- Τόσο η θερμοκρασία παραγωγής (πυρόλυσης), όσο και η μεταγενέστερη διαδικασία έκπλυσης των biochar συνέβαλαν καθοριστικά στις τελικές ιδιότητες των υλικών, καθώς και στην απόδοτικότητά τους σε ότι αφορά στην ακινητοποίηση μετάλλων στο έδαφος.
- Η έκπλυση των υλικών με απιονισμένο νερό έχει ως αποτέλεσμα τα τελικά biochar BC400-DW και BC700-DW, να παρέχουν καλύτερα αποτελέσματα, όσον αφορά στη ρόφηση μετάλλων, μετά από προσθήκη τους στο έδαφος.
- Η προσθήκη BC400-DW και BC700-DW στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση, τόσο του pH, όσο και του περιεχομένου του εδάφους σε οργανικό υλικό. Συγκεκριμένα, η μεταβολή είναι μεγαλύτερη για μεγαλύτερες προστιθέμενες ποσότητες biochar.
- Η διεργασία ρόφησης καδμίου και νικελίου ακολουθεί πορεία δύο σταδίων στα εξεταζόμενα δείγματα, με την επίτευξη της ισορροπίας σε χρόνο ανάδευσης 24 h. Καθ' όλη τη διάρκεια της περιόδου αυτής η παρουσία BC700 στο έδαφος οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα, όσον αφορά στη ρόφηση αμφοτέρων των μετάλλων, αφού επιτυγχάνει μεγαλύτερη ρόφηση σε ίσο ή μικρότερο χρονικό διάστημα και καταλήγει σε τιμές υψηλότερες σε σχέση με το έδαφος που περιέχει BC400, ή το έδαφος χωρίς προσθήκες.
- Η ρόφηση των δύο μετάλλων αυξάνεται με την αύξηση των προστιθέμενων ποσοτήτων biochar στο έδαφος, εξαιτίας της επίδρασης των biochar στο pH του εδάφους. Συγκεκριμένα, η αύξηση του pH έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση ορισμένων μηχανισμών όπως:
 - η προσρόφηση μετάλλων σε επιφάνειες του εδάφους, όπως ορυκτά ή οξείδια, η οποία ενισχύεται μέσω της αύξησης της CEC του εδάφους
 - η κατακρήμνιση των μετάλλων
- Η εκρόφηση των δύο μετάλλων μειώνεται με την αύξηση των προστιθέμενων ποσοτήτων biochar στο έδαφος, γεγονός που αποδίδεται κυρίως στις αυξημένες τιμές pH μετά το στάδιο εκρόφησης.
- Σχετικά με τους μηχανισμούς που ευθύνονται για την ρόφηση των μετάλλων προκύπτει ότι:
 - Στην περίπτωση του καδμίου, θεωρείται αρκετά πιθανό ότι η παρουσία ασβεστίτη στο έδαφος και στα δύο biochar, συμβάλλει σημαντικά στην ρόφησή του στο έδαφος, ενισχύοντας τόσο την προσρόφηση του καδμίου σε αυτό, όσο και την συν-κατακρήμνισή του με CaCO_3 ή την κατακρήμνισή του με τη μορφή CdCO_3 , ιδιαίτερα όταν το μέταλλο υπάρχει στο διάλυμα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις.

- Το ενδεχόμενο κατακρήμνισης με τη μορφή υδροξειδίων δεν φαίνεται πολύ πιθανό στην προκειμένη περίπτωση, εξαιτίας της έλλειψης αρκετά υψηλών συνθηκών pH
 - Η προσρόφηση στις επιφάνειες των biochar φαίνεται λιγότερο πιθανή, αφού τα pH_{PZC} του εδάφους και των BC400 και BC700, επομένως και των μιγμάτων τους, είναι σε υψηλότερα επίπεδα από τα επίπεδα pH που συναντώνται στα πειράματα.
 - Ενδεχόμενες αποκλίσεις από την κυρίαρχη τάση αύξησης της ρόφησης, σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, μπορούν να οφείλονται στη δημιουργία διαλυτών συμπλόκων $CdOH^+$, για το κάδμιο και διαλυτών συμπλόκων $Ni(OH)^+$ ή διαλυτών οργανικών συμπλόκων, για το νικέλιο, εξαιτίας ευνοϊκών συνθηκών pH.
- Από τον προσδιορισμό των συντελεστών ρόφησης, κατακράτησης και υστέρησης προκύπτει ότι:
- Για το κάδμιο, ο συντελεστής HI σημειώνει μείωση με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης C_0 , γεγονός που συνεπάγεται την αύξηση της αναστρεψιμότητας της ρόφησης. Η προσθήκη biochar στο έδαφος αυξάνει την μη-αναστρεψιμότητα της ρόφησης καδμίου σε αυτό. Εξαιτίας αυτού, ανάμεσα στους μηχανισμούς που ευθύνονται για τη ρόφησή του, ενδέχεται να συμπεριλαμβάνεται και η εναλλαγή κατιόντων.
 - Για το νικέλιο, ο συντελεστής HI παρουσιάζει αύξουσα τάση, δηλαδή ενίσχυση της μη-αναστρεψιμότητας με την αύξηση της C_0 , με την παρουσία biochar να ενισχύει την μη-αναστρεψιμότητα της ρόφησης νικελίου στο έδαφος, κυρίως σε εύρος συγκεντρώσεων 500 – 1500 μM .
 - Η ρόφηση νικελίου είναι πιο ισχυρή και λιγότερο αναστρέψιμη από την ρόφηση καδμίου, γενικά για όλα τα δείγματα και σε συγκεντρώσεις πάνω από 500 μM , γεγονός που σχετίζεται με την τάση υδρόλυσης του νικελίου και υποδεικνύει ότι πιθανός μηχανισμός ρόφησης του είναι η ειδική προσρόφηση.
- Η παρουσία biochar μειώνει την εκρόφηση των μετάλλων σε σχέση με το έδαφος, ακόμα και σε χαμηλές τιμές pH
- Σε γενικές γραμμές, παρατηρείται ότι η παρουσία αμφότερων των biochar βελτιώνει την ικανότητα του εδάφους να ακινητοποιεί τα δύο εξεταζόμενα μέταλλα, σε παρόμοιο βαθμό. Επιπλέον, μεγαλύτερη περιεκτικότητα του εδάφους σε biochar συνεπάγεται συνήθως καλύτερα αποτελέσματα, ενώ στην πλειοψηφία των περιπτώσεων τα μίγματα του BC700 υπερισχύουν των μιγμάτων του BC400, αφού με χρήση τους η ρόφηση καθίσταται περισσότερο μη-αναστρέψιμη.

Τελικά, συμπεραίνεται ότι τα δύο παραγόμενα biochar ενδέχεται να είναι αρκετά αποτελεσματικά για την ακινητοποίηση/σταθεροποίηση καδμίου και νικελίου στο έδαφος, παρόλα αυτά είναι απαραίτητη περεταίρω μελέτη και έρευνα για την ενίσχυση αυτής της άποψης.

6.2 Προτάσεις

Οι κύριες προτάσεις για την περεταίρω μελέτη και έρευνα σχετικά με το αντικείμενο της παρούσας διατριβής περιλαμβάνουν:

- ✓ την εξέταση της εφαρμοσιμότητας της μεθόδου με χρήση: διαφορετικών μετάλλων, σε ανταγωνιστικές και μη-ανταγωνιστικές συνθήκες, διαφορετικών περιεκτικοτήτων biochar στο έδαφος, διαφορετικών ειδών εδάφους
- ✓ την διεξαγωγή περεταίρω μελετών σχετικά με την δομή και σύσταση των biochar, καθώς και το ενδεχόμενο απελευθέρωσης επικίνδυνων ουσιών από αυτά
- ✓ την διεξαγωγή μελετών στήλης, επώασης και τέλος πεδίου, για την αξιολόγηση της επίδρασης και άλλων παραμέτρων στην αποδοτικότητα της μεθόδου, όπως η γήρανση του biochar
- ✓ την αξιολόγηση της επίδρασης των biochar στον μικροβιακό πληθυσμό του εδάφους, σε γεωσκώληκες και φυτά (καλλιεργήσιμα ή μη)
- ✓ την αξιολόγηση της επίδρασης των biochar στην δέσμευση άνθρακα
- ✓ την αξιολόγηση των biochar BC400–1A, BC700–1A, BC400–0.1A και BC700–0.1A ως προς άλλες χρήσεις
- ✓ την εξέταση διαφορετικών θερμοκρασιών και μεθόδων πυρόλυσης για την παραγωγή biochar από πυρηνόξυλο, διαφορετικών πρωτογενών υλικών (π.χ. κόμποστ και άλλα αγροβιομηχανικά απόβλητα), καθώς και διαφορετικών ρύπων (π.χ. οργανικών ενώσεων όπως φυτοφάρμακα, παρασιτοκτόνα, κλπ.)

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

Βολικάκη Χρυσή, «Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών και στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2008

Κυριτσάκης, Α.Κ., 1993. "ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ : Χημική σύνθεση, Τεχνολογία, Ποιοτικός έλεγχος, Βιολογική αξία", 3η Έκδοση, Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις Α.Ε., Θεσσαλονίκη.

ΚΥΑ 80568/4225/91 (ΦΕΚ 641 Β')

Διεθνής Βιβλιογραφία

Alburquerque, J.A., de la Fuente, C., Bernal, M.P., 2010. Improvement of soil quality after "alperujo" compost application to two contaminated soils characterised by differing heavy metal solubility. *Journal of Environmental Management* 92, 733 – 741.

Alloway, B.J., 1995. "Heavy Metals in Soils". Blackie Academic & Professional, 2nd Edition, London, NewYork.

Alvarenga, P., Palma, P., Gonçalves, A.P., Baião, N., Fernandes, R.M., de Varennes, A., Vallini, G., Duarte, E., Cunha-Queda, A.C., 2008. Assessment of chemical, biochemical and ecotoxicological aspects in a mine soil amended with sludge of either urban or industrial origin. *Chemosphere* 72, 1774 – 1781.

Antoniadis, V., Tsadilas, C.D., 2007. Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetal systems. *Applied Geochemistry* 22, 2375 – 2380.

Ashworth, D. J., Alloway, B. J., 2008. Influence of Dissolved Organic Matter on the Solubility of Heavy Metals in Sewage-Sludge-Amended Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 39, 538 – 550.

Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D., Hipps, N.A., 2010. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant Soil* 337, 1 – 18.

Barrow, C.J., 2012. Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture. *Applied Geography* 34, 21 – 28.

Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution* 159, 3269 – 3282.

Bolan, N.S., Adriano, D.C., Duraisamy, P., Mani, A., Arulmozhiselvan, K., 2003a. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition. *Plant and Soil* 250, 83 – 94.

- Bolan, N.S., Adriano, D.C., Mani, P.A., Duraisamy, A., 2003b. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition. *Plant and Soil* 251, 187 – 198.
- Brakels, R., Nguyen, V., Van Der Wijngaart, M., Walters, J., West, N., 2010. *Enriching Soil with Biochar*. Engineers Without Borders, Australia.
- Cao, X., Wahbi, A., Ma, L., Li, B., Yang, Y., 2009. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials* 164, 555 – 564.
- Cao, X., Harris, W., 2010. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology* 101, 5222 – 5228.
- Cerqueira, B., Covelo, E.F., Andrade, L., Vega, F.A., 2011. The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd. *Geoderma* 162, 20 – 26.
- Chouchene, A., Jeguirim, M., Khiari, B., Zagrouba, F., Trouvé, G., 2010. Thermal degradation of olive solid waste: Influence of particle size and oxygen concentration. *Resources, Conservation and Recycling* 54, 271 – 277.
- Clemente, R., Hartley, W., Riby, P., Dickinson, N.M., Lepp, N.W., 2010. Trace element mobility in a contaminated soil two years after field-amendment with a greenwaste compost mulch. *Environmental Pollution* 158, 1644 – 1651.
- Demirbas, A., 2004. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from Pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Applied Pyrolysis* 72, 243 – 248.
- European Commission, 1986. Council Directive 86/278/EEC. *Official Journal of the European Communities*, No L 181/6, 4.7.86.
- Evanko, C.R., Dzombak, D.A., 1997. "Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater". *Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center*.
- Florido, M.D.C., Madrid, F., Madrid, L., 2011. Effect of an organic amendment on availability and bio-accessibility of some metals in soils of urban recreational areas. *Environmental Pollution* 159, 383 – 390.
- Fonseca, B., Maio, H., Quintelas, C., Teixeira, A., Tavares, T., 2009. Retention of Cr(VI) and Pb(II) on a loamy sand soil. Kinetics, equilibria and breakthrough. *Chemical Engineering Journal* 152, 212 – 219.
- Gadd, G.M., 2010. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology* 156, 609 – 643.
- Gaskin, J.W., Steiner, C., Harris, K., Das, K. C., Bibens, B., 2008. *Transactions of the ASABE* 51 (6), 2061 – 2069.
- Gomez-Eyles, J.L., Sizmur, T., Collins, C.D., Hodson, M.E., 2011. Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environmental Pollution* 159, 616 – 622.

- Grant, C.A., Buckley, W.T., Bailey, L.D., Selles, F., 1998. Cadmium accumulation in crops. *Canadian Journal of Plant Science* 78 (1), 1 – 17.
- Guo, G., Zhou, Q., Ma, L.Q., 2006. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review. *Environmental Monitoring and Assessment* 116, 513 – 528.
- Hartley, W., Dickinson, N.M., Riby, P., Lepp, N.W., 2009. Arsenic mobility in brownfield soils amended with green waste compost or biochar and planted with *Miscanthus*. *Environmental Pollution* 157, 2654 – 2662.
- Hilber, I., Bucheli, T.D., 2010. Activated carbon amendment to remediate contaminated sediments and soils: A review. *Global NEST* 12, 305 – 317.
- Illera, V., Garrido, F., Serrano, S., Garcia-González, M.T., 2004. Immobilizaion of the heavy metals Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with gypsum- and lime-rich industrial by-products. *European Journal of Soil Science* 55, 135 – 145.
- Janoš, P., Vávrová, J., Herzogová, L., Pilařová, V., 2010. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study. *Geoderma* 159, 335 – 341.
- Joseph, S.D., Downie, A., Munroe, P., Crosky, A., Lehmann, J., 2007. Biochar for Carbon Sequestration, Reduction of Greenhouse Gas Emissions and Enhancement of Soil Fertility: A Review of the Materials Science. *Proceedings of the Australian Combustion Symposium December 9-11, 2007, University of Sydney*.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28, 215 – 225.
- Kwapinski, W., Byrne, C.M.P., Kryachko, E., Wolfram, P., Adley, C., Leahy, J.J., Novotny, E.H., Hayes, M.H.B., 2010. Biochar from Biomass and Waste. *Waste Biomass Valorization* 1, 177 – 189.
- Lee, S.-H., Lee, J.-S., Jeong Choi, Y., Kim, J.-G., 2009. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere* 77, 1069 – 1075.
- Lehmann, J., 2007. A handful of carbon. *Nature* 447, 143 – 144.
- Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., Crowley, D., 2011. Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology & Biochemistry* 43, 1812 – 1836.
- Lin, D., Zhou, Q., 2009. Effects of Soil Amendments on the Extractability and Speciation of Cadmium, Lead, and Copper in a Contaminated Soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 83, 136 – 140.
- López, A., Lázaro, N., Priego, J.M., Marqués, AM, 2000. Effect of pH on the biosorption of nickel and other heavy metals by *Pseudomonas fluorescens* 4F39. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 24, 146 – 151.

- Lothenbach, B., Krebs, R., Furrer, G., Gupta, S.K., Schulin, R., 1998. Immobilization of cadmium and zinc in soil by Al-montmorillonite and gravel sludge. *European Journal of Soil Science* 49, 141 – 148.
- Major, J., Lehmann, J., Rondon, M., Goodale, C., 2010a. Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration. *Global Change Biology* 16, 1366 – 1379.
- Major, J., Rondon, M., Molina, D., Riha, S.J., Lehmann, J., 2010b. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. *Plant Soil* 333, 117 – 128.
- Marques, A.P.G.C. , Rangel, A.O.S.S., Castro, P.M.L., 2011. Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: An Overview of Site Remediation Techniques. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*.
- Maschio, G., Koufopoulos, C., Lucchesi, A., 1992. Pyrolysis, a Promising Route for Biomass Utilization. *Bioresource Technology* 42, 219-231.
- McBride, M.B., 1994. "Environmental Chemistry of Soils". Oxford University Press, New York.
- McLean, J.E., Bledsoe, B.E., 1985. "Ground Water Issue: Behavior of Metals in Soils". Superfund Technology Support Center for Ground Water, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory Ada, Oklahoma, Technology Innovation Office, Office of Solid Waste and Emergency Response, US EPA, Washington, DC.
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H., 2007. Sorption of arsenic, cadmium and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science* 310, 57 – 73.
- Mukherjee, A., Zimmerman, A.R., Harris, W., 2011. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma* 163, 247 – 255.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* 60, 193 – 207.
- Navarro, A., Cardellach, E., Corbella, M., 2011. Immobilization of Cu, Pb and Zn in mine-contaminated soils using reactive materials. *Journal of Hazardous Materials* 186, 1576 – 1585.
- Pagnanelli, F., Cruz Viggi, C., Toro, L., 2010. Development of new composite biosorbents from olive pomace wastes. *Applied Surface Science*.
- Park, J.H., Lamb, D., Paneerselvam, P., Choppala, G., Bolan, N., Chung, J.-W., 2010. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 185, 549 – 574.

- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Cama, J., Ayora, C., Simón, M., 2006. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62, 171 – 180.
- Reed, B.E., Matsumoto, M.R., 1993. Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions. *Separation Science and Technology* 28 (13&14), 2179 – 2195.
- Silva Moreira, C., Alleoni, L.R.F., 2010. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. *Scientia Agricola* 67, 301 – 307.
- Tica, D., Udovic, M., Lestan, D., 2011. Immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments. *Chemosphere* 85, 577 – 583.
- Uchimiya, M., Lima, I.M., Klasson, K.T., Chang, S.C., Wartelle, L.H., Rodgers, J.E., 2010. Immobilization of Heavy Metal Ions (Cu-II, Cd-II, Ni-II, and Pb-II) by Broiler Litter-Derived Biochars in Water and Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 5538 – 5544.
- Uchimiya, M., Wartelle, L.H., Klasson, K.T., Fortier, C.A., Lima, I.M., 2011a. Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59 (6), 2501 – 2510.
- Uchimiya, M., Chang, S.C., Klasson, K.T., 2011b. Screening Biochars for Heavy Metal Retention in Soil: Role of Oxygen Functional Groups. *Journal of Hazardous Materials* 190, 432 – 441.
- Udeigwe, T.K., Eze, P.N., Teboh, J.M., Stietiya, M.H., 2011. Application, chemistry, and environmental implications of contaminant-immobilization amendments on agricultural soil and water quality. *Environment International* 37, 258 – 267.
- US EPA, 1985. "Ground Water Issue: Behavior of Metals in Soils". Superfund Technology Support Center for Ground Water, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory Ada, Oklahoma, Technology Innovation Office, Office of Solid Waste and Emergency Response, US EPA, Washington, DC.
- US EPA, 2007. The Use of Soil Amendments for Remediation, Revitalization and Reuse. <http://www.clu-in.org/download/remed/epa-542-r-07-013.pdf>
- van Herwijnen, R., Hutchings, T.R., Al-Tabbaa, A., Moffat, A.J., Johns, M.L., Ouki, S.K., 2007. Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. *Environmental Pollution* 150, 347 – 354.
- Verheijen, F.G.A., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M., Diafas, I., 2010. Biochar application to soils – A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. EUR 24099 EN, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Volesky, B., 1994. Advances in biosorption of metals : Selection of biomass types. *FEMS Microbiology Reviews* 14, 291 – 302.

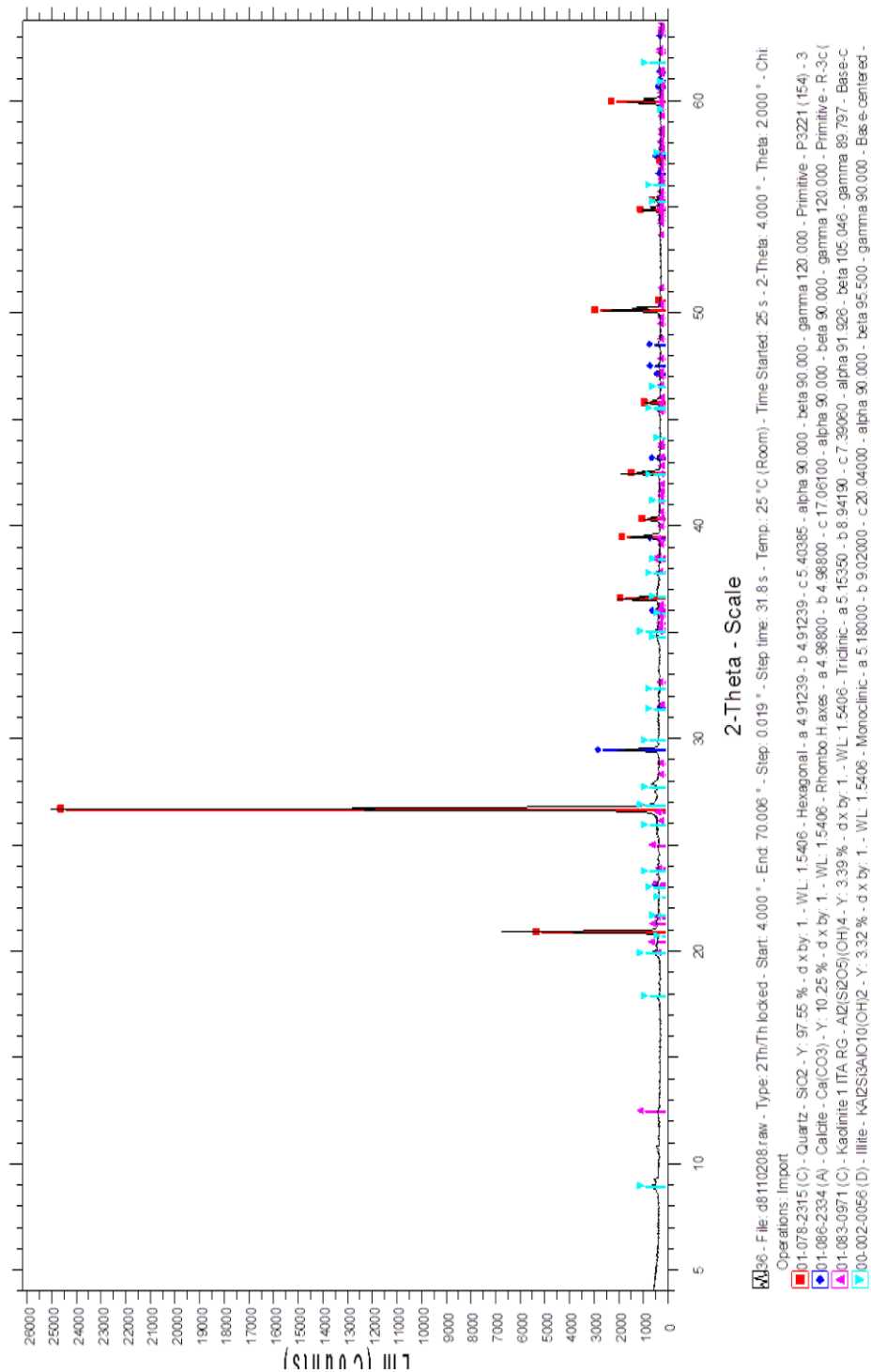
- Walker, D.J., Clemente, R., Bernal, M.P., 2004. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere* 57, 215 – 224.
- Yang, Y., Chun, Y., Sheng, G., Huang, M., 2004. pH-Dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. *Langmuir* 20, 6736 – 6741.
- Yang, J.Y., Yang, X.E., He, Z.L., Li, T.Q., Shentu, J.L., Stoffella, P.J., 2006. Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead desorption from soils. *Environmental Pollution* 143, 9 – 15.
- Zhang, W., Niu, J., Morales, V.L., Chen, X., Hay, A.G., Lehmann, J., Steenhuis, T.S., 2010. Transport and retention of biochar particles in porous media: effect of pH, ionic strength, and particle size *Ecohydrology* 3, 497 – 508.

Διαδίκτυο

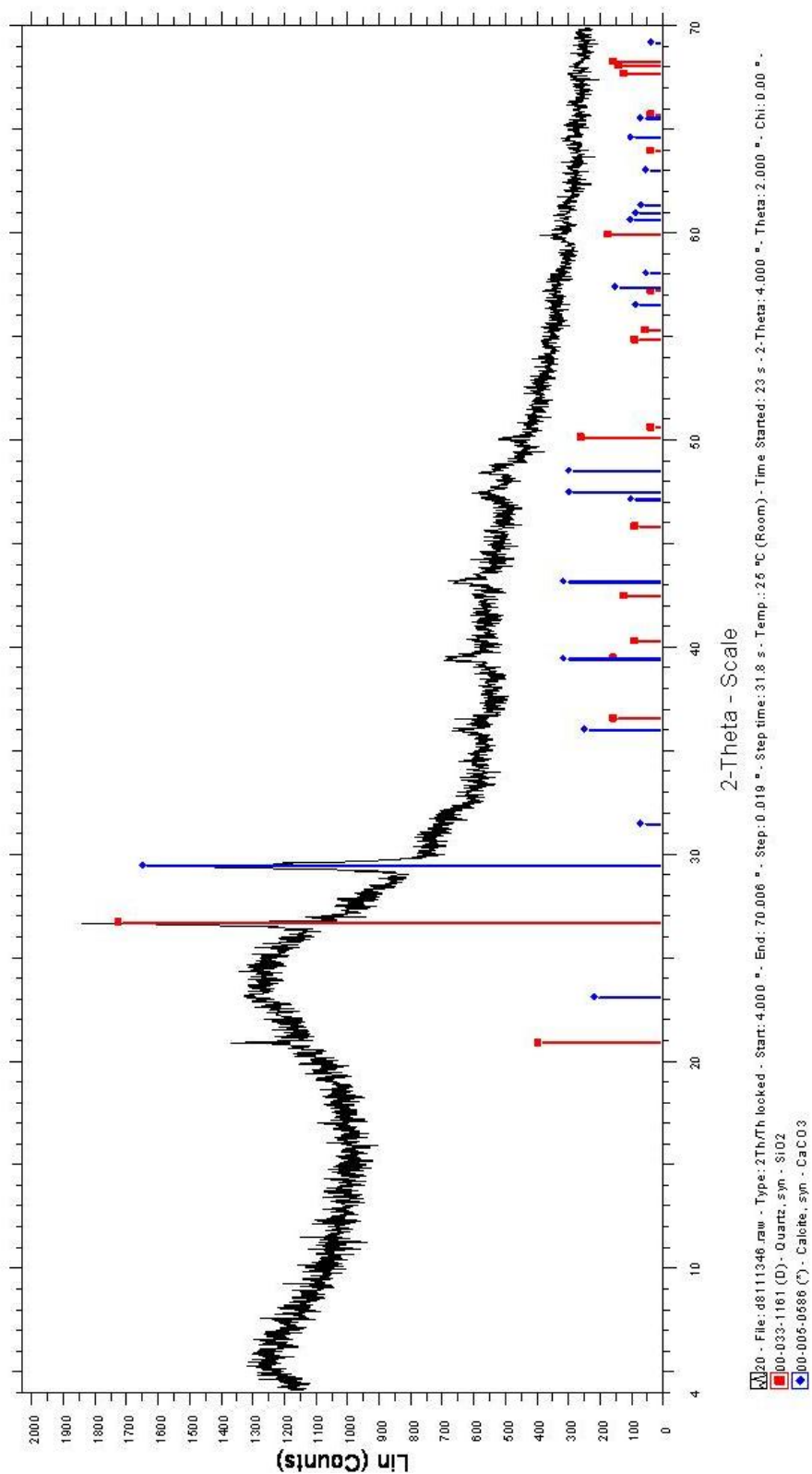
- Major, J., 2009. A Guide to Conducting Biochar Trials. International Biochar Initiative.
<http://www.biochar-international.org/sites/default/files/IBI%20Biochar%20Trial%20Guide%20final.pdf>
- http://www.ecocrete.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=1105&Itemid=0
- <http://faostat.fao.org/site/291/default.aspx>
- <http://www.lenntech.com/periodic/elements/index.htm>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

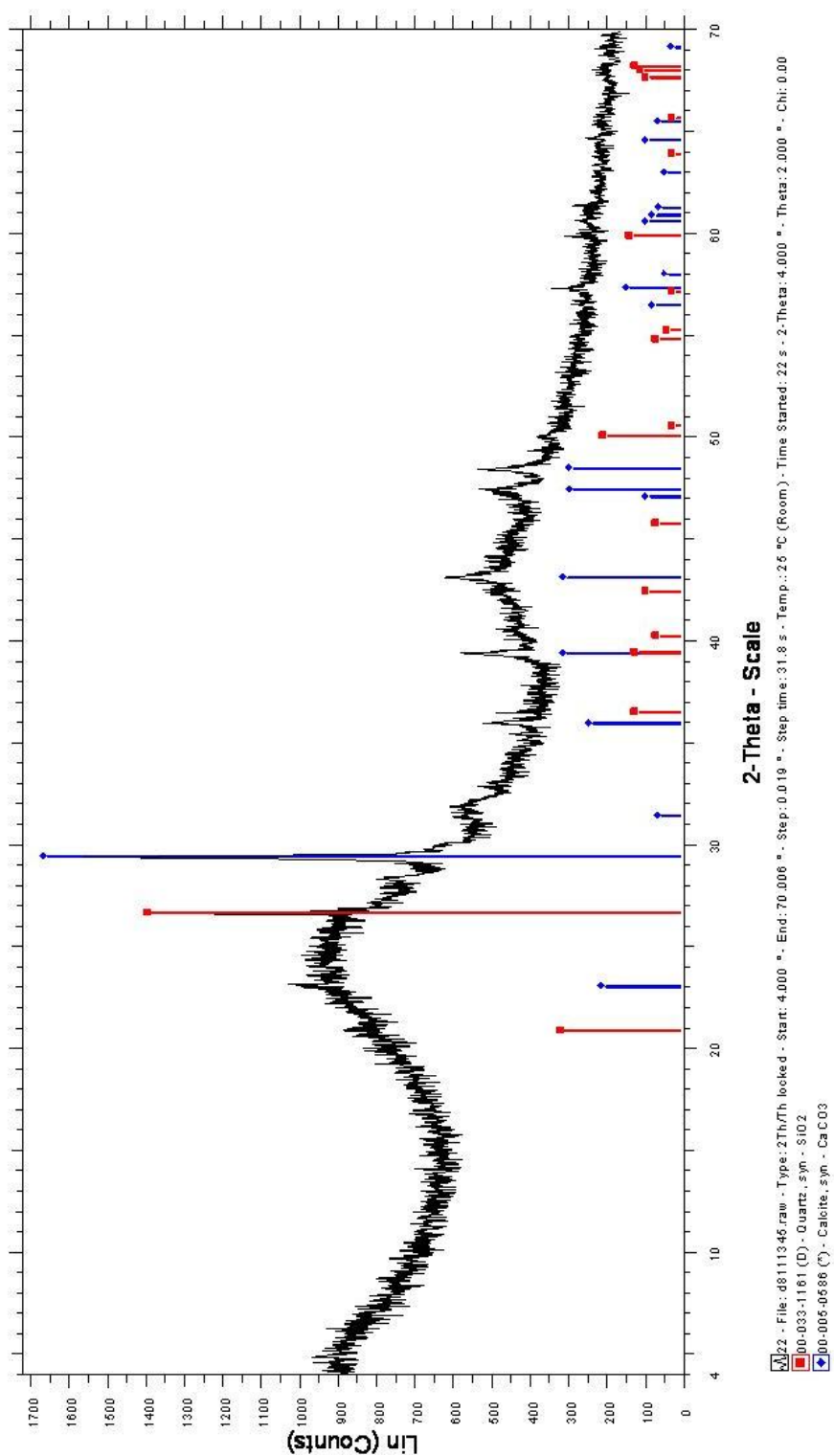
Α. Αναλύσεις XRD



Διάγραμμα Α. 1. Ορυκτολογική ανάλυση (XRD) εδαφικού δείγματος



Διάγραμμα Α. 2. Ορυκτολογική ανάλυση (XRD) BC400-DW



Διάγραμμα Α. 3. Ορυκτολογική ανάλυση (XRD) BC700-DW

Β. Πειράματα διαλείποντος έργου

Πίνακας Β. 1. Δεδομένα πειραμάτων διερεύνησης

Εδαφικό δείγμα	Χρόνος ανάδευσης (min)	Ρόφηση $q_{e,s}$ ($\mu\text{mol/g}$)	
		Cd	Pb
Έδαφος (χωρίς προσθήκες)	15	14.236	19.599
	30	16.313	19.718
	60	16.514	19.766
	120	16.600	19.781
	180	16.806	19.807
	240	17.058	19.810
	1440	17.356	19.851
5% BC400 - 1A	15	16.193	19.531
	30	16.355	19.658
	60	16.406	19.710
	120	16.588	19.793
	180	16.581	19.786
	240	16.607	19.797
	1440	16.701	19.829
5% BC700 - 1A	15	16.315	19.638
	30	16.371	19.669
	60	16.553	19.767
	120	16.659	19.816
	180	16.663	19.821
	240	16.817	19.849
	1440	16.793	19.855
5% BC400 - 0.1A	15	13.708	19.623
	30	13.964	19.677
	60	16.395	19.733
	120	16.570	19.788
	180	16.585	19.757
	240	16.744	19.777
	1440	17.087	19.846
5% BC700 - 0.1A	15	13.855	19.670
	30	15.632	19.739
	60	16.434	19.759
	120	16.730	19.802
	180	16.869	19.823
	240	16.971	19.832
	1440	17.499	19.844
5% BC400 - DW	15	12.058	19.495
	30	13.278	19.597
	60	16.376	19.683
	120	16.504	19.734
	180	16.564	19.806
	240	16.645	19.779
	1440	17.316	19.879
5% BC700 - DW	15	12.806	19.571
	30	14.434	19.681
	60	16.372	19.723
	120	16.717	19.787
	180	17.036	19.785
	240	17.135	19.826
	1440	17.817	19.890

Πίνακας Β. 2. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενο χρόνο ανάδευσης

Εδαφικό δείγμα	Χρόνος ανάδευσης (min)	Ρόφηση $q_{e,s}$ ($\mu\text{mol/g}$)	
		Cd	Ni
Έδαφος (χωρίς προσθήκες)	15	29.535	29.869
	30	30.047	31.341
	60	30.925	31.619
	120	31.644	32.887
	180	32.702	33.239
	240	32.808	33.298
	1440	33.624	34.991
5% BC400	15	30.185	28.051
	30	30.602	28.366
	60	31.233	29.482
	120	32.126	31.152
	180	32.939	32.287
	240	32.875	32.824
	1440	34.424	35.780
5% BC700	15	30.974	30.708
	30	31.366	31.894
	60	33.351	32.465
	120	33.563	33.225
	180	33.654	33.679
	240	33.682	34.234
	1440	35.192	36.325

Πίνακας Β. 3. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων – Cd, BC400

Προστιθέμενη ποσότητα biochar (%)	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (μM)	Τελικό pH ρόφησης	Ρόφηση μετάλλου			Τελικό pH εκρόφησης	Εκρόφηση μετάλλου	
			Εν δυνάμει q_p (μmol/g)	Πραγματική $q_{e,s}$ (μmol/g)	Ποσοστιαία ρόφηση (%) (ως προς την εν δυνάμει ρόφηση)		$q_{e,D}$ (μmol/g)	Ποσοστιαία εκρόφηση (%)
0 (έδαφος χωρίς προσθήκες)	100	7.90	3.991	3.875	97.10	8.32	0.127	3.24
	500	7.42	19.969	18.872	94.51	7.66	0.627	3.28
	1000	7.24	39.879	33.979	85.21	7.59	1.438	4.19
	1500	7.10	59.928	44.064	73.53	7.51	2.469	5.55
	2000	6.76	79.917	44.760	56.01	7.43	4.216	9.58
	3000	6.55	119.840	47.847	39.93	7.26	5.788	11.99
5	100	8.02	3.993	3.888	97.36	8.44	0.112	2.86
	500	7.48	19.961	19.020	95.28	7.89	0.520	2.67
	1000	7.25	39.883	34.942	87.61	7.69	1.269	3.59
	1500	7.13	59.934	45.861	76.52	7.54	2.173	4.70
	2000	6.80	79.933	46.987	58.78	7.39	3.902	8.26
	3000	6.59	119.757	49.443	41.29	7.28	5.499	11.04
10	100	8.16	3.989	3.893	97.61	8.50	0.097	2.46
	500	7.78	19.938	19.155	96.08	8.18	0.461	2.38
	1000	7.41	39.937	35.484	88.85	7.84	1.169	3.25
	1500	7.21	59.884	45.876	76.61	7.60	2.095	4.52
	2000	6.86	79.787	48.824	61.19	7.45	3.578	7.27
	3000	6.65	119.542	51.067	42.72	7.37	5.160	10.05
15	100	8.30	3.996	3.901	97.63	8.52	0.080	2.02
	500	7.98	19.972	19.332	96.80	8.35	0.401	2.04
	1000	7.63	39.936	35.875	89.83	8.02	1.120	3.08
	1500	7.35	59.876	46.820	78.19	7.83	1.968	3.88
	2000	7.11	79.782	48.909	61.30	7.57	3.532	7.17
	3000	6.94	119.617	53.463	44.69	7.53	5.019	9.33
20	100	8.37	3.989	3.879	97.25	8.66	0.081	2.14
	500	8.11	19.969	19.271	96.50	8.50	0.385	1.97
	1000	7.75	39.920	35.978	90.12	8.10	1.053	2.91
	1500	7.45	59.843	47.144	78.78	7.88	1.792	3.78
	2000	7.21	79.883	51.280	64.19	7.70	3.278	6.34
	3000	7.05	119.836	54.984	45.88	7.60	4.594	8.32

Πίνακας Β. 4. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων – Cd, BC700

Προστιθέμενη ποσότητα biochar (%)	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (μM)	Τελικό pH ρόφησης	Ρόφηση μετάλλου			Τελικό pH εκρόφησης	Εκρόφηση μετάλλου	
			Εν δυνάμει q_p (μmol/g)	Πραγματική $q_{e,s}$ (μmol/g)	Ποσοστιαία ρόφηση (%) (ως προς την εν δυνάμει ρόφηση)		$q_{e,D}$ (μmol/g)	Ποσοστιαία εκρόφηση (%)
0 (έδαφος χωρίς προσθήκες)	100	7.90	3.991	3.875	97.10	8.32	0.127	3.24
	500	7.42	19.969	18.872	94.51	7.66	0.627	3.28
	1000	7.24	39.879	33.979	85.21	7.59	1.438	4.19
	1500	7.10	59.928	44.064	73.53	7.51	2.469	5.55
	2000	6.76	79.917	44.760	56.01	7.43	4.216	9.58
	3000	6.55	119.840	47.847	39.93	7.26	5.788	11.99
5	100	8.29	3.996	3.877	97.02	8.67	0.115	2.93
	500	7.83	19.962	19.109	95.73	8.26	0.556	2.87
	1000	7.45	39.918	35.734	89.52	7.99	1.248	3.45
	1500	7.24	59.789	47.098	78.77	7.75	2.063	4.33
	2000	6.87	79.848	49.275	61.71	7.55	3.521	7.11
	3000	6.65	119.673	52.248	43.66	7.42	4.964	9.44
10	100	8.88	3.989	3.828	95.99	9.12	0.116	2.97
	500	8.43	19.959	19.220	96.29	8.75	0.545	2.77
	1000	7.77	39.947	36.142	90.47	8.31	1.242	3.39
	1500	7.44	59.908	47.921	79.99	7.97	1.950	4.03
	2000	7.16	79.832	51.335	64.30	7.65	3.084	5.97
	3000	6.96	119.832	55.870	46.62	7.66	4.407	7.85
15	100	9.15	3.990	3.828	95.94	9.28	0.119	3.07
	500	8.69	19.946	19.263	96.58	8.99	0.598	3.09
	1000	8.10	39.881	37.066	92.94	8.63	1.112	3.12
	1500	7.65	59.859	48.297	80.68	8.08	1.827	3.73
	2000	7.35	79.777	56.415	70.72	7.95	2.665	4.70
	3000	7.12	119.629	62.784	52.48	7.80	3.889	6.17
20	100	9.38	3.986	3.818	95.79	9.48	0.127	3.30
	500	8.96	19.948	19.267	96.59	9.22	0.553	2.84
	1000	8.42	39.949	37.945	94.98	8.88	1.110	2.84
	1500	7.86	59.829	51.718	86.44	8.43	1.458	2.82
	2000	7.45	79.806	58.450	73.24	8.06	2.454	4.23
	3000	7.18	119.685	67.217	56.16	7.87	3.286	4.88

Πίνακας Β. 5. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων – Ni, BC400

Προστιθέμενη ποσότητα biochar (%)	Αρχική συγκέντρωση μετάλλων (μM)	Τελικό pH ρόφησης	Ρόφηση μετάλλου			Τελικό pH εκρόφησης	Εκρόφηση μετάλλου	
			Εν δυνάμει q_p (μmol/g)	Πραγματική $q_{e,s}$ (μmol/g)	Ποσοστιαία ρόφηση (%) (ως προς την εν δυνάμει ρόφηση)		$q_{e,D}$ (μmol/g)	Ποσοστιαία εκρόφηση (%)
0 (έδαφος χωρίς προσθήκες)	100	8.19	3.991	3.827	95.89	8.46	0.165	4.22
	500	7.93	19.944	18.931	94.93	8.57	0.818	4.25
	1000	7.54	39.935	35.277	88.34	8.54	1.311	3.64
	1500	7.52	59.827	43.823	73.25	8.47	1.448	3.27
	2000	7.40	79.753	47.598	59.68	8.44	1.535	3.11
	3000	7.26	119.693	58.868	49.18	8.32	2.094	3.46
5	100	8.22	3.989	3.808	95.48	8.46	0.176	4.52
	500	7.94	19.930	18.974	95.20	8.51	0.778	4.04
	1000	7.55	39.904	35.669	89.39	8.55	1.201	3.33
	1500	7.54	59.843	44.134	73.75	8.47	1.346	2.97
	2000	7.41	79.840	48.053	60.19	8.39	1.357	2.79
	3000	7.27	119.836	59.113	49.33	8.31	1.354	2.26
10	100	8.25	3.993	3.795	95.03	8.48	0.178	4.59
	500	7.95	19.939	18.922	94.90	8.53	0.719	3.73
	1000	7.78	39.908	35.585	89.17	8.54	1.024	2.85
	1500	7.59	59.783	43.708	73.11	8.43	1.169	2.64
	2000	7.46	79.742	52.719	66.11	8.37	1.537	2.88
	3000	7.29	119.749	59.470	49.66	8.33	1.378	2.29
15	100	8.26	3.993	3.795	95.03	8.46	0.174	4.52
	500	7.99	19.973	18.880	94.53	8.54	0.685	3.55
	1000	7.82	39.964	35.470	88.75	8.55	0.927	2.59
	1500	7.60	59.922	43.493	72.58	8.48	1.100	2.59
	2000	7.50	79.840	52.972	66.35	8.38	1.399	2.59
	3000	7.34	119.753	60.374	50.42	8.32	1.461	2.41
20	100	8.33	3.988	3.774	94.64	8.52	0.186	4.84
	500	8.03	19.965	18.876	94.55	8.49	0.678	3.54
	1000	7.86	39.983	35.548	88.91	8.55	0.944	2.63
	1500	7.65	59.845	44.498	74.36	8.49	1.130	2.53
	2000	7.55	79.947	52.718	65.94	8.42	1.179	2.21
	3000	7.38	119.705	59.613	49.80	8.36	1.497	2.50

Πίνακας Β. 6. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων – Ni, BC700

Προστιθέμενη ποσότητα biochar (%)	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (μM)	Τελικό pH ρόφησης	Ρόφηση μετάλλου			Τελικό pH εκρόφησης	Εκρόφηση μετάλλου	
			Εν δυνάμει q_p (μmol/g)	Πραγματική $q_{e,s}$ (μmol/g)	Ποσοστιαία ρόφηση (%) (ως προς την εν δυνάμει ρόφηση)		$q_{e,D}$ (μmol/g)	Ποσοστιαία εκρόφηση (%)
0 (έδαφος χωρίς προσθήκες)	100	8.19	3.991	3.827	95.89	8.46	0.165	4.22
	500	7.93	19.944	18.931	94.93	8.57	0.818	4.25
	1000	7.54	39.935	35.277	88.34	8.54	1.311	3.64
	1500	7.52	59.827	43.823	73.25	8.47	1.494	3.27
	2000	7.40	79.753	47.598	59.68	8.44	1.535	3.11
	3000	7.26	119.693	58.868	49.18	8.32	2.094	3.46
5	100	8.30	3.987	3.787	95.00	8.57	0.188	4.88
	500	8.03	19.945	18.987	95.20	8.63	0.783	4.05
	1000	7.77	39.961	36.263	90.75	8.62	1.104	3.01
	1500	7.60	59.880	45.590	76.14	8.54	1.251	2.72
	2000	7.48	79.838	53.989	67.62	8.46	1.504	2.75
	3000	7.32	119.609	62.114	51.93	8.37	1.289	2.14
10	100	8.54	3.990	3.764	94.33	8.72	0.208	5.41
	500	8.15	19.960	18.963	95.01	8.65	0.754	3.90
	1000	7.93	39.918	36.785	92.15	8.72	1.028	2.73
	1500	7.66	59.902	46.135	77.02	8.58	1.088	2.32
	2000	7.52	79.859	54.076	67.71	8.52	1.444	2.62
	3000	7.37	119.745	62.533	52.22	8.43	1.167	1.88
15	100	8.76	3.991	3.742	93.77	8.88	0.237	6.19
	500	8.29	19.975	18.915	94.69	8.77	0.696	3.61
	1000	8.01	39.871	37.192	93.28	8.77	0.944	2.52
	1500	7.72	59.864	47.587	79.49	8.66	1.118	2.31
	2000	7.59	79.880	56.228	70.39	8.57	1.076	1.90
	3000	7.43	119.617	63.817	53.35	8.46	1.145	1.79
20	100	8.97	3.993	3.706	92.82	8.99	0.254	6.63
	500	8.49	19.942	18.929	94.92	8.87	0.697	3.62
	1000	8.12	39.904	37.436	93.82	8.86	0.852	2.26
	1500	7.83	59.926	49.305	82.28	8.73	1.158	2.33
	2000	7.67	79.817	59.639	74.72	8.65	1.099	1.83
	3000	7.45	119.645	66.105	55.25	8.53	1.228	1.84

Πίνακας Β. 7. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων σε (mg/kg) – Cd

Προστιθέμενη ποσότητα biochar (%)	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/kg)	q _{e,D} (mg/kg)		q _{e,R} (mg/kg)	
		BC400	BC700	BC400	BC700
0 (έδαφος χωρίς προσθήκες)	449.64	14.29	14.29	421.34	421.34
	2248.2	70.53	70.53	2052.92	2052.92
	4496.4	161.63	161.63	3657.97	3657.97
	6744.6	277.56	277.56	4675.72	4675.72
	8992.8	473.91	473.91	4453.74	4453.74
	13489.2	650.66	650.66	4727.84	4727.84
5	449.64	12.57	12.95	424.48	422.87
	2248.2	58.43	62.47	2079.55	2085.59
	4496.4	142.64	140.29	3785.15	3876.59
	6744.6	244.30	231.91	4910.92	5062.33
	8992.8	438.64	395.75	4843.12	5143.27
	13489.2	618.09	558.06	4939.79	5315.12
10	449.64	10.91	13.09	426.02	416.55
	2248.2	51.81	61.26	2101.44	2099.24
	4496.4	131.37	139.61	3857.34	3923.07
	6744.6	235.52	219.24	4921.36	5167.60
	8992.8	402.17	346.70	5086.11	5423.90
	13489.2	580.01	495.43	5160.47	5784.93
15	449.64	8.98	13.42	429.51	417.51
	2248.2	45.12	67.26	2125.98	2098.05
	4496.4	125.93	125.01	3906.81	4041.63
	6744.6	221.19	205.42	5153.67	5223.61
	8992.8	397.00	299.62	5100.82	6041.97
	13489.2	564.21	437.12	5445.52	6620.40
20	449.64	9.13	14.30	426.62	414.92
	2248.2	43.29	62.19	2116.68	2091.68
	4496.4	118.41	124.72	3918.70	4140.67
	6744.6	201.45	163.92	5097.97	5694.87
	8992.8	368.48	275.89	5395.90	6294.44
	13489.2	516.44	369.39	5664.32	7186.52

Πίνακας Β. 8. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων σε (mg/kg) – Ni

Προστιθέμενη ποσότητα biochar (%)	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/kg)	q _{e,D} (mg/kg)		q _{e,R} (mg/kg)	
		BC400	BC700	BC400	BC700
0 (έδαφος χωρίς προσθήκες)	234.84	9.68	9.68	215.03	215.03
	1174.2	48.00	48.00	1062.88	1062.88
	2348.4	76.94	76.94	1994.19	1994.19
	3522.6	85.00	87.73	2487.86	2487.86
	4696.8	90.10	90.10	2731.57	2731.57
	7045.2	122.95	122.95	3367.24	3367.24
5	234.84	10.31	11.07	213.27	210.95
	1174.2	45.69	45.95	1068.26	1068.77
	2348.4	70.51	64.80	2023.60	2064.22
	3522.6	79.03	73.44	2512.09	2603.16
	4696.8	79.69	88.27	2741.48	3081.42
	7045.2	79.51	75.66	3391.01	3419.35
10	234.84	10.45	12.21	212.36	208.75
	1174.2	42.23	44.29	1068.67	1069.05
	2348.4	60.10	60.35	2027.65	2099.32
	3522.6	68.65	63.88	2497.43	2644.68
	4696.8	90.21	84.75	3004.92	3090.06
	7045.2	80.90	68.54	3410.57	3551.59
15	234.84	10.24	13.91	212.56	205.79
	1174.2	40.21	40.87	1068.26	1069.61
	2348.4	54.41	55.42	2028.01	2126.62
	3522.6	64.55	65.63	2488.93	2728.20
	4696.8	82.15	63.19	3027.82	3237.97
	7045.2	85.79	67.23	3458.76	3663.37
20	234.84	10.90	14.92	211.10	205.75
	1174.2	39.83	40.93	1068.40	1070.37
	2348.4	55.40	50.04	2031.62	2147.85
	3522.6	66.33	67.97	2546.14	2826.72
	4696.8	69.22	64.50	3025.85	3436.91
	7045.2	87.88	72.08	3411.97	3808.93

Πίνακας Β. 9. Συντελεστές ρόφησης, κατακράτησης και υστέρησης, για το Cd

Προστιθέμενη ποσότητα biochar (%)	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (μM)	$K_{r,S-Cd}$		$K_{r,R-Cd}$		HI_{Cd}	
		BC400	BC700	BC400	BC700	BC400	BC700
0 (έδαφος χωρίς προσθήκες)	100	0.971	0.971	0.939	0.939	0.967	0.967
	500	0.945	0.945	0.915	0.915	0.968	0.968
	1000	0.852	0.852	0.816	0.816	0.958	0.958
	1500	0.735	0.735	0.694	0.694	0.944	0.944
	2000	0.560	0.560	0.496	0.496	0.885	0.885
	3000	0.399	0.399	0.351	0.351	0.879	0.879
5	100	0.974	0.970	0.946	0.941	0.971	0.970
	500	0.953	0.957	0.927	0.929	0.973	0.971
	1000	0.876	0.895	0.844	0.864	0.964	0.965
	1500	0.765	0.788	0.729	0.753	0.953	0.956
	2000	0.588	0.617	0.539	0.573	0.917	0.929
	3000	0.413	0.437	0.367	0.395	0.889	0.905
10	100	0.976	0.960	0.950	0.929	0.973	0.968
	500	0.961	0.963	0.938	0.936	0.976	0.972
	1000	0.888	0.905	0.859	0.874	0.967	0.966
	1500	0.766	0.800	0.731	0.767	0.954	0.959
	2000	0.612	0.643	0.567	0.604	0.927	0.940
	3000	0.427	0.466	0.384	0.429	0.899	0.921
15	100	0.976	0.959	0.956	0.931	0.980	0.970
	500	0.968	0.966	0.947	0.936	0.978	0.969
	1000	0.898	0.929	0.870	0.902	0.969	0.970
	1500	0.782	0.807	0.766	0.776	0.979	0.962
	2000	0.613	0.707	0.569	0.674	0.928	0.953
	3000	0.447	0.525	0.405	0.492	0.906	0.938
20	100	0.972	0.958	0.951	0.926	0.978	0.967
	500	0.965	0.966	0.943	0.933	0.977	0.966
	1000	0.901	0.950	0.873	0.922	0.969	0.971
	1500	0.788	0.864	0.758	0.847	0.962	0.980
	2000	0.642	0.732	0.601	0.702	0.936	0.958
	3000	0.459	0.562	0.420	0.534	0.916	0.951

Πίνακας Β. 10. Συντελεστές ρόφησης, κατακράτησης και υστέρησης, για το Ni

Προστιθέμενη ποσότητα biochar (%)	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (μM)	$K_{r,S-Ni}$		$K_{r,R-Ni}$		HI_{Ni}	
		BC400	BC700	BC400	BC700	BC400	BC700
0 (έδαφος χωρίς προσθήκες)	100	0.959	0.959	0.918	0.918	0.957	0.957
	500	0.949	0.949	0.908	0.908	0.956	0.956
	1000	0.883	0.883	0.851	0.851	0.963	0.963
	1500	0.733	0.733	0.708	0.708	0.967	0.967
	2000	0.597	0.597	0.583	0.583	0.977	0.977
	3000	0.492	0.492	0.479	0.479	0.974	0.974
5	100	0.955	0.950	0.911	0.901	0.954	0.949
	500	0.952	0.952	0.913	0.913	0.959	0.959
	1000	0.894	0.907	0.864	0.880	0.966	0.970
	1500	0.738	0.761	0.715	0.740	0.969	0.973
	2000	0.602	0.676	0.585	0.657	0.972	0.972
	3000	0.493	0.519	0.482	0.487	0.977	0.938
10	100	0.950	0.943	0.906	0.891	0.953	0.945
	500	0.949	0.950	0.913	0.912	0.962	0.960
	1000	0.892	0.922	0.865	0.896	0.971	0.972
	1500	0.731	0.770	0.712	0.752	0.973	0.976
	2000	0.661	0.677	0.642	0.659	0.971	0.973
	3000	0.497	0.522	0.485	0.505	0.977	0.967
15	100	0.950	0.938	0.907	0.878	0.954	0.937
	500	0.945	0.947	0.911	0.912	0.964	0.963
	1000	0.888	0.933	0.864	0.908	0.974	0.974
	1500	0.726	0.795	0.707	0.776	0.975	0.977
	2000	0.663	0.704	0.646	0.690	0.974	0.981
	3000	0.504	0.534	0.492	0.522	0.976	0.978
20	100	0.946	0.928	0.902	0.878	0.953	0.946
	500	0.945	0.949	0.911	0.914	0.964	0.963
	1000	0.889	0.938	0.865	0.917	0.973	0.977
	1500	0.744	0.823	0.725	0.803	0.975	0.977
	2000	0.659	0.747	0.645	0.733	0.978	0.982
	3000	0.498	0.553	0.485	0.542	0.975	0.981

Πίνακας Β. 11. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενο pH εκρόφησης – Cd

Προστιθέμενη ποσότητα biochar (%)	Αρχικό ονομαστικό pH εκρόφησης	Τελικό pH ρόφησης	Ρόφηση μετάλλου $q_{e,s}$ ($\mu\text{mol/g}$)	Τελικό pH εκρόφησης	Εκρόφηση μετάλλου	
					$q_{e,s}$ ($\mu\text{mol/g}$)	Ποσοστιαία εκρόφηση (%)
0 (έδαφος χωρίς προσθήκες)	2	6.68	34.268	5.86	10.265	29.03
	4	7.40	34.443	7.31	1.538	4.42
	5.4	7.24	33.979	7.59	1.438	4.19
	7	7.43	34.261	7.67	1.482	4.12
5% BC400	2	7.02	35.252	5.91	9.820	27.54
	4	7.38	35.147	7.50	1.480	4.16
	5.4	7.25	34.942	7.69	1.269	3.59
	7	7.36	34.635	7.74	1.132	3.67
5% BC700	2	7.30	35.670	5.97	9.787	26.79
	4	7.51	35.595	7.72	1.445	4.02
	5.4	7.45	35.734	7.99	1.248	3.45
	7	7.51	35.662	7.91	1.280	3.54
20% BC400	2	7.52	36.400	6.12	8.348	22.55
	4	7.63	36.277	7.84	1.147	3.14
	5.4	7.75	35.978	8.10	1.053	2.91
	7	7.63	36.445	8.01	1.048	2.85
20% BC700	2	8.19	37.536	6.25	10.380	26.98
	4	8.24	37.642	8.50	1.101	2.88
	5.4	8.42	37.945	8.88	1.110	2.84
	7	8.21	37.289	8.62	1.047	2.78

Πίνακας Β. 12. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενο pH εκρόφησης – Ni

Προστιθέμενη ποσότητα biochar (%)	Αρχικό ονομαστικό pH εκρόφησης	Τελικό pH ρόφησης	Ρόφηση μετάλλου $q_{e,s}$ ($\mu\text{mol/g}$)	Τελικό pH εκρόφησης	Εκρόφηση μετάλλου	
					$q_{e,s}$ ($\mu\text{mol/g}$)	Ποσοστιαία εκρόφηση (%)
0 (έδαφος χωρίς προσθήκες)	2	7.88	35.030	6.95	9.834	27.52
	4	7.76	35.131	8.57	5.393	15.09
	5.4	7.33	35.277	8.45	1.311	3.64
	7	7.78	35.515	8.66	1.392	3.87
5% BC400	2	7.84	35.114	6.96	8.868	24.92
	4	7.71	35.729	8.56	4.838	13.28
	5.4	7.55	35.669	8.55	1.201	3.33
	7	7.74	35.999	8.65	1.299	3.25
5% BC700	2	7.85	35.954	6.98	8.279	22.56
	4	7.78	36.250	8.64	5.212	14.22
	5.4	7.77	36.263	8.62	1.104	3.01
	7	7.79	36.396	8.70	1.305	3.55
20% BC400	2	7.87	35.520	6.98	8.290	22.60
	4	7.83	35.952	8.54	4.807	13.23
	5.4	7.86	35.548	8.55	0.944	2.63
	7	7.84	35.926	8.60	1.183	3.25
20% BC700	2	8.07	37.079	7.06	8.178	22.10
	4	8.04	36.842	8.78	5.197	13.99
	5.4	8.12	37.436	8.86	0.852	2.26
	7	8.03	37.123	8.87	1.328	3.53

