



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Χρήση πρότυπων τασιενεργών και οργανικών οξέων για την
ηλεκτροαποκατάσταση ρυπασμένων ιζημάτων από τοξικά μέταλλα
και PAHs**

Νικόλαος Λέκκας

Εξεταστική επιτροπή

ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ-ΚΟΝΤΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

XANIA 2013

**Χρήση πρότυπων τασιενεργών και οργανικών οξέων για την
ηλεκτροαποκατάσταση ρυπασμένων ιζημάτων από τοξικά μέταλλα και PAHs**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση τοξικών μετάλλων και PAHs από ρυπασμένο έδαφος με τη μέθοδο της ηλεκτροκινητικής τεχνικής. Αρχικά διεξήχθησαν πειράματα ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης σε φυσικό ρυπασμένο δείγμα εδάφους για να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων και τασιενεργών στην απομάκρυνση των μετάλλων.

Τα τασιενεργά που χρησιμοποιήθηκαν είναι ανιονικά τασιενεργά όπως το Nonidet P40 και το Poloxamer 407.

Παρατηρήθηκε ότι τα τοξικά μέταλλα διαλυτοποιούνται και κινούνται είτε προς την κάθοδο, είτε προς την άνοδο, ανάλογα με το φορτίο που φέρουν. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εκπόνηση της διπλωματικής επέδειξαν μια ικανότητα απομάκρυνσης για το άθροισμα των PAHs από 21.11 έως 26.7% , αντίστοιχα.

Μεμονωμένα PAHs όπως για παράδειγμα το ακεναφθένιο απομακρύνθηκαν σε ποσοστά 64.2 έως 82.1% με την προσθήκη μη ιοντικών τασιενεργών. Επιπροσθέτως, η συνδυασμένη ηλεκτροκινητική αποκατάσταση με το οξικό οξύ βελτίωσε την απομάκρυνση του ψευδαργύρου (Zn) και του νικελίου (Ni) σε σύγκριση με τα πειράματα της πρώτης σειράς που χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό αλλά δεν επηρέασε τόσο την απομάκρυνση των υπόλοιπων τοξικών μετάλλων. Δεδομένου των χαμηλών ποσοστών απομάκρυνσης στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκαν μη ιονικά τασιενεργά, μεγάλη σημασία στο θέμα αυτό θα πρέπει επίσης να δοθεί στην ικανότητα διαλυτοποίησης των καινοτόμων μη ιονικών τασιενεργών διαλυμάτων.

Use of standard surfactants and organic acids for the electroremediation of polluted sediments from toxic metals and PAHs

ABSTRACT

This specific study focused on the removal of toxic metals and PAHs from contaminated soil with the use of the electrokinetic remediation. In the beginning of the research electrokinetic experiments were conducted to examine the efficiency of different purging solutions in order to enhance the removal of heavy metals (Cd, Pb, Cu, Ni, Zn,As) from real contaminated soil.

The surfactants we used were the non ionic surfactants Nonidet P40 and Poloxamer 407.

It was indicated that toxic metals moved either to the anode or to the cathode depending on the load they form. The results indicated indicated a removal efficacy of approximately 21.11% to 26.7% for SUM PAHs.

Individual PAHs (e.g. acenaphthene) were removed in percentages that reached almost from 64.2 % to 82.1 % in the respective electrokinetic experiments when these new surfactants were introduced. In addition, the combined-enhanced sequential electrokinetic treatment with acetic acid improved dramatically the removal of Zn and Ni compared to the unenhanced run, but did not favor the other heavy metals examined.

Since no improvement in metal removal percentages occurred when non ioninic surfactants were used, significant contribution to this matter should also be attributed to the solubilization capacity of the innovative non-ionic surfactants.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων αποβλήτων, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους μου συμπαραστάθηκαν αυτά τα χρόνια καθώς και κατά την εκπόνηση της διπλωματικής με τις γνώσεις και τις συμβουλές τους.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Γιδαράκο για την ανάθεση του θέματος, την παροχή του εργαστηριακού χώρου, των επιστημονικών οργάνων και των απαραίτητων υλικών χωρίς τα οποία δεν θα ήταν δυνατή η πραγματοποίηση της διπλωματικής.

Ευχαριστώ θερμά τους Καθηγητές κ.κ. Ν. Ξεκουκουλωτάκη και Ν. Καλλίθρακα που συμμετείχαν ως μέλη της τριμελούς επιτροπής.

Επίσης, θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον υποψήφιο διδάκτορα της Σχολής ΜΗ.ΠΕΡ. κ. Χαχλαδάκη Ιωάννη για την πολύ σημαντική βοήθειά του στην οργάνωση και το στήσιμο του πειραμάτων καθώς και για το γεγονός ότι ήταν πάντα διαθέσιμος σε κάθε εμπόδιο που τυχόν συναντούσα κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους προπτυχιακούς συμφοιτητές μου που έδειξαν κατανόηση και υποστήριξη αυτό το διάστημα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την ηθική συμπαράσταση τους όλα τα χρόνια των σπουδών μου χωρίς τους οποίους δεν θα είχα τη δυνατότητα να φοιτήσω στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	1
2	Θεωρητικό μέρος	3
2.1	Εισαγωγή	3
2.2	Ρύπανση εδαφών με τοξικά μέταλλα	3
2.3	Ηλεκτροκινητική τεχνολογία	7
2.3.1	Ηλεκτρομετανάστευση	9
2.3.2	Ηλεκτροφόρηση	11
2.3.3	Ηλεκτροώσμωση.....	12
2.4	Οργανικά οξέα.....	15
2.4.1	Οξικό οξύ (Acetic Acid)	15
2.4.2	Πλεονεκτήματα χρήσης οξικού οξέος	15
2.5	Συνδυασμός χηλικών αντιδραστηρίων και μη ιονικών τασιενεργών	16
2.5.1	Χηλικά αντιδραστήρια	17
2.6	Τασιενεργά	20
2.6.1	Poloxamer	21
2.6.2	Nonidet P-40	22
2.7	PAHs	22
3	Πειραματικό μέρος	28
3.1	Εισαγωγή	28
3.2	Πειραματική διάταξη κλειστού κυλινδρικού συστήματος.....	28
3.3	Πειραματικό πρόγραμμα	32
3.3.1	Χημικά αντιδραστήρια.....	32
3.3.2	Περιγραφή εδάφους	33
3.3.3	Πειράματα ηλεκτροκινητικής	35
3.4	Αναλυτική πειραματική μεθοδολογία για τον προσδιορισμό pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας ,βαρέων	38
3.4.1	Πειραματική μεθοδολογία προσδιορισμού pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας.....	38
3.4.2	Πειραματική μεθοδολογία προσδιορισμού βαρέων μετάλλων και PAHs	39
4	Μεταφορά βαρέων μετάλλων και PAHs από φυσικό ρυπασμένο έδαφος με τη μέθοδο της ηλεκτροκινητικής για την πρώτη σειρά πειραμάτων	41
4.1	Εισαγωγή.....	41
4.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	41

4.2.1	Διακύμανση έντασης ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής για τη πρώτη σειρά πειραμάτων	41
4.2.2	Διακύμανση pH, redox, EC και κατανάλωσης ενέργειας στις δεξαμενές ανόδου-καθόδου για τη πρώτη σειρά πειραμάτων	45
4.2.3	Διακύμανση συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων για τη πρώτη σειρά πειραμάτων	50
4.2.4	Διακυμάνσεις συγκεντρώσεων PAHs για τη πρώτη σειρά πειραμάτων	54
5	Επίδραση οξικού οξέος στην απομάκρυνση τοξικών μετάλλων και PAHs	59
5.1	Διακύμανση έντασης ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων	59
5.2	Διακύμανση pH, redox και EC στις δεξαμενές ανόδου-καθόδου για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων	61
5.3	Διακύμανση συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων	67
5.4	Διακυμάνσεις συγκεντρώσεων PAHs για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων	72
6	Συμπεράσματα	76

Περιεχόμενα εικόνων

Εικόνα 2.1	Σχηματική απεικόνιση ζ-δυναμικού.....	14
Εικόνα 2.2	Μοριακή δομή του Nonidet P40	22
Εικόνα 2.3	Τα 16 priority PAHs	27
Εικόνα 3.1:	Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας.....	28
Εικόνα 3.2:	Κύλινδρος από plexiglass.....	29
Εικόνα 3.3	:Ηλεκτρικά μέρη πειραματικής διάταξης.....	30
Εικόνα 3.4	:Πλήρης διάταξη κλειστού κυλινδρικού συστήματος	30
Εικόνα 3.5:	Κυλινδρική διάταξη και δεξαμενές ανόδου και καθόδου.....	31
Εικόνα 3.6:	Περισταλτική αντλία Watson Marlow	31
Εικόνα 3.7	Ηλεκτρόδιο από γραφίτη	32

Περιεχόμενα σχημάτων

Σχήμα 3.1	Πειραματικές συνθήκες πρώτης σειράς πειραμάτων κυλινδρικού συστήματος.....	36
-----------	--	----

Σχήμα 3.2 Πειραματικές συνθήκες δεύτερης σειράς πειραμάτων κυλινδρικού συστήματος.....	37
Σχήμα 4.1 Διακύμανση έντασης ρεύματος για την πρώτη σειρά πειραμάτων.....	43
Σχήμα 4.2 Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για την πρώτη σειρά πειραμάτων..	44
Σχήμα 4.3 Διακύμανση pH για την πρώτη σειρά πειραμάτων.....	46
Σχήμα 4.4 Διακύμανση redox για την πρώτη σειρά πειραμάτων.....	47
Σχήμα 4.5 Διάγραμμα διακύμανσης ηλεκτρικής αγωγιμότητας για την πρώτη σειρά πειραμάτων.....	49
Σχήμα 4.6 Διάγραμμα ενεργειακής κατανάλωσης για τη σειρά πειραμάτων 1.....	50
Σχήμα 4.7 Κατανομή τοξικών μετάλλων για το πείραμα 1E9EK.....	52
Σχήμα 4.8 Κατανομή τοξικών μετάλλων για το πείραμα 2E9EK.....	53
Σχήμα 4.9 Κατανομή τοξικών μετάλλων για το πείραμα 3E9EK.....	53
Σχήμα 4.10 Κατανομή τοξικών μετάλλων για το πείραμα 4E9EK.....	54
Σχήμα 4.11 Ποσοστά απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων για το πείραμα 4E9EK...	54
Σχήμα 4.12 Κατανομή PAHs για το πείραμα 3E9EK.....	56
Σχήμα 4.13Κατανομή PAHs για το πείραμα 4E9EK	57
Σχήμα 4.14 Ποσοστά απομάκρυνσης PAHs για τα πειράματα 3E9EK και 4E9EK..	58
Σχήμα 5.1 Διακύμανση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.....	60
Σχήμα 5.2 Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.....	61
Σχήμα 5.3 Διάγραμμα διακύμανσης pH για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.....	62
Σχήμα 5.4 Διάγραμμα διακύμανσης redox για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.....	64
Σχήμα 5.5 Διάγραμμα διακύμανσης ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.....	65
Σχήμα 5.6 Ενεργειακή κατανάλωση για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.....	67
Σχήμα 5.7 Κατανομή τοξικών μετάλλων C/C0 για το πείραμα 5E9EK.....	69
Σχήμα 5.8 Κατανομή τοξικών μετάλλων C/C0 για το πείραμα 6E9EK	70
Σχήμα 5.9 Κατανομή τοξικών μετάλλων C/C0 για το πείραμα 7E9EK.....	70
Σχήμα 5.10 Κατανομή τοξικών μετάλλων (C/C0) για το 8E9EK.....	71
Σχήμα 5.11 Ποσοστά απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων (C/C0) για το 8E9EK.....	71
Σχήμα 5.12 Διάγραμμα συγκέντρωσης τοξικών μετάλλων για το πείραμα 7E9EK.....	73

Σχήμα 5.13 Διάγραμμα συγκέντρωσης τοξικών μετάλλων για το πείραμα 8E9EK.....	74
Σχήμα 5.14 Ποσοστά απομάκρυνσης PAHs για τα πειράματα 7E9EK και 8E9EK.....	75

1 Εισαγωγή

Τη σημερινή εποχή η βιομηχανοποίηση έχει ως κύριο σκοπό τη βελτίωση των συνθηκών ζωής των ανθρώπων και την εξυπηρέτηση των καθημερινών τους αναγκών. Παρ' όλα αυτά προκειμένου να μπορούμε να απολαμβάνουμε τις ανέσεις και τις ευκολίες που προσφέρει η βιομηχανοποίηση στη ζωή μας το περιβάλλον επιβαρύνεται σημαντικά. Μία από αυτές τις βασικές αρνητικές συνέπειες είναι η ρύπανση με τοξικά μέταλλα. Τα τοξικά μέταλλα έχουν την ικανότητα να βιοσυσσωρεύονται λόγω του ότι δεν διασπώνται αποτελώντας με αυτόν τον τρόπο μεγάλο κίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων. Τα πιο συνηθισμένα τοξικά μέταλλα που συναντάμε είναι ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, το κάδμιο, το χρώμιο, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος. Αυτά τα τοξικά μέταλλα εμποτίζουν το έδαφος και το ρυπαίνουν. Η επιστήμη για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος της βιομηχανοποίησης έχει αναπτύξει διάφορες μεθόδους απομάκρυνσης ρύπων. Σ' αυτές ανήκουν η αποθήκευση, η in-situ επεξεργασία, και οι μέθοδοι αποκατάστασης και εξυγίανσης. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος για την επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών είναι η απομάκρυνση των ρύπων. Η μέθοδος αυτή προϋποθέτει εκσκαφή και μετεγκατάσταση του ρυπασμένου εδάφους σε ασφαλείς αποθηκευτικούς χώρους. Οι μέθοδοι αποκατάστασης και εξυγίανσης, όπως στερεοποίηση /σταθεροποίηση και η χρήση γεωμεμβρανών και οι in-situ μέθοδοι επεξεργασίας, όπως άντληση και επεξεργασία, βιοαερισμός, βιοαποκατάσταση και χημική αποικοδόμηση, αποτελούν τις συνηθέστερες λύσεις στο πρόβλημα των ρυπασμένων εδαφών.

Τα τελευταία χρόνια, έχει αναπτύχθει η μέθοδος της ηλεκτροκινητικής εκχύλισης. Αυτή η τεχνολογία βασίζεται στην εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού διαμέσου του ρυπασμένου εδάφους μέσω ενός ζεύγους ηλεκτροδίων, που τοποθετούνται στην άνοδο και την κάθοδο. Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στο έδαφος προκαλεί -μερικώς- τη μεταφορά των ρύπων (τοξικών μετάλλων). Οι κύριοι μηχανισμοί μεταφοράς περιλαμβάνουν την ηλεκτροώσμωση, την ηλεκτρομετανάστευση και την ηλεκτροφόρηση. Αυτοί οι μηχανισμοί μεταφοράς επηρεάζουν τις φυσικοχημικές

διαδικασίες: ηλεκτρόλυση, προσρόφηση-εκρόφηση, κατακρήμνιση-διαλυτοποίηση, οξείδωση-αναγωγή.

Η ηλεκτροκινητική εξαρτάται από τις όξινες συνθήκες που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της εφαρμογής, για να απελευθερωθούν τα τοξικά μέταλλα στο εδαφικό διάλυμα. Η οξίνιση του εδάφους δεν είναι εύκολη όταν το έδαφος έχει υψηλή ρυθμιστική ικανότητα. Επομένως, η αποτελεσματικότητα της ηλεκτροκινητικής τεχνικής καθίσταται αμφισβητήσιμη σε τέτοια εδάφη. Εκτός των άλλων, η οξίνιση δεν είναι περιβαλλοντικά αποδεκτή.

Η προσθήκη χηλικών αντιδραστηρίων στην ηλεκτροκινητική μπορεί να λύσει το πρόβλημα της οξίνισης. Τα σύμπλοκα αντιδραστήρια μεταφέρονται στη μάζα του εδάφους με ηλεκτροώσμωση και ιοντική μετανάστευση, και είναι ικανά να συναγωνιστούν με την επιφάνεια των σωματιδίων για τα τοξικά μέταλλα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εκρόφηση/ διαλυτοποίηση των τοξικών μετάλλων από τη φάση προσρόφησης/κατακρήμνισης.

Επομένως, τα τοξικά μέταλλα που βρίσκονται στη στερεή φάση μπορούν να απομακρυνθούν από τη μάζα του εδάφους με συνδυασμένες επιδράσεις ηλεκτροώσμωσης, πλύσης και ιοντικής μετανάστευσης.

Τελικός σκοπός των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν ήταν ο προσδιορισμός της αποτελεσματικότητας της ηλεκτροκινητικής τεχνικής στην απομάκρυνση τοξικών μετάλλων. Για τη διεξαγωγή των εργαστηριακών πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν διάφορα ηλεκτρολυτικά διαλύματα τα οποία εισήχθησαν στους θαλάμους ηλεκτροδίων για την εφαρμογή της μεθόδου.

2 Θεωρητικό μέρος

2.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται αναφορά στο πρόβλημα των τοξικών μετάλλων και των διαφόρων τεχνικών αποκατάστασης. Παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της ηλεκτροκινητικής τεχνολογίας, και ο τρόπος που αυτές επηρεάζουν τη μεταφορά των ρύπων. Στις επόμενες παραγράφους, αναλύονται η τεχνολογία πλύσης εδαφών και τα βασικά

αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη. Στο τέλος του κεφαλαίου γίνεται αναφορά στους βασικούς στόχους της διπλωματικής εργασίας.

2.2 Ρύπανση εδαφών με τοξικά μέταλλα

Από την εποχή της βιομηχανοποίησης μέχρι σήμερα το έδαφος έχει υποστεί τρομερές επιβαρύνσεις από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Συνεχώς γίνονται στην Ευρώπη προσπάθειες εξυγίανσης των εδαφών μέσω της Υπηρεσίας Περιβάλλοντος και κάθε χρόνο δαπανούνται τεράστια χρηματικά ποσά γι' αυτό το σκοπό τα οποία κυμαίνονται μεταξύ 60 και 110 δις € (**Commission of the European Communities, 2002**). Ωστόσο σε πολλές περιοχές που έχουν ρυπανθεί με τοξικά μέταλλα η κατάσταση είναι μη αναστρέψιμη. Δυστυχώς, παρόλο που τα τοξικά μέταλλα είναι απαραίτητα σε πολύ μικρές ποσότητες για τη λειτουργία του ανθρώπινου σώματος και υπάρχουν σε συσκευές που χρησιμοποιούμε καθημερινά, θεωρούνται άκρως επιβλαβή αν τα συναντήσουμε σε μεγαλύτερες ποσότητες. Γι' αυτό έχουν θεσπιστεί κανόνες και επιτρεπτά όρια για τις ποσότητες στις οποίες μπορούμε να συναντήσουμε αυτά τα τοξικά μέταλλα.

Σύμφωνα με έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί τα τοξικά μέταλλα που εκρέουν από τα εργοστάσια, τα εμπορικά πλοία, τα ΧΥΤΑ κ.α δεν αποικοδομούνται, επιστρέφουν στο περιβάλλον και προκαλούν αντιδράσεις.

Για την καλύτερη απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων από τα εδάφη έχουν αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες καινούριες τεχνικές απομάκρυνσης.

Ωστόσο δεν είναι ξεκάθαρο πια μέθοδος είναι πιο αποδοτική γιατί κάθε μέθοδος λειτουργεί καλύτερα υπό διαφορετικές συνθήκες. Επομένως λόγω του δεν έχει επιτευχθεί πλήρης αποκατάσταση των εδαφών με μια συγκεκριμένη μέθοδο πιθανότατα ένας συνδυασμό τεχνικών να επέφερε καλύτερα αποτελέσματα (**Virkutyte et al., 2002**).

Χρώμιο (Cr)

Ανήκει στην έκτη ομάδα του περιοδικού πίνακα των στοιχείων, στα στοιχεία μετάπτωσης. Έχει ατομικό αριθμό 24, ατομική μάζα 51.99. Στη φύση συναντάται στον γήινο φλοιό με τη μορφή ορυκτών. Είναι αργυρόχρωμο μέταλλο, το οποίο βράζει στους 2.671°C, τήκεται στους 1.907°C και έχει ειδικό βάρος 7.15. Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι ισχυρά οξειδωτικά και τοξικές για τον οργανισμό, εάν εισπνευστούν ή καταποθούν. Το χρώμιο οξειδώνεται εύκολα, σχηματίζοντας ένα επιφανειακό στρώμα οξειδίου, το οποίο προστατεύει το υποκείμενο μέταλλο. Χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία για την παρασκευή ανθεκτικών κραμάτων, με τα οποία κατασκευάζονται είδη οικιακής χρήσης· στη χρωματουργία, όπου τα άλατα και οξειδιά του εφαρμόζονται στη βαφή του γυαλιού και των μετάλλων, αντίστοιχα· τέλος, χρησιμοποιείται και ως καταλύτης (http://www.ygeiaonline.gr/index.php?option=com_k2&view=item&id=55506:xrvmio).

Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός έχει κοκκινωπό χρώμα και είναι ιδιαίτερα καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Έχει ατομικό αριθμό 29, ατομικό βάρος 65.546 g/mol και πυκνότητα 8.96g/cm³. Ο χαλκός απελευθερώνεται στο περιβάλλον, τόσο από ανθρώπινες, όσο και από φυσικές πηγές. Οι φυσικές πηγές του χαλκού περιλαμβάνουν την αποσάθρωση των θειούχων και ανθρακούχων ορυκτών και τις φυσικές αποθήκες χαλκού. Παρόλα αυτά, πολύ μικρό ποσοστό του χαλκού που ανιχνεύεται στο νερό προέρχεται από φυσικές πηγές λόγω του ότι τα χαλκούχα

ορυκτά τείνουν να είναι ιδιαίτερα αδιάλυτα. Ο χαλκός στο έδαφος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκράτηση καθώς αντιδρά έντονα και συμπλοκοποιείται με οργανικά συστατικά καθώς και με οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου, όπως επίσης και με ανθρακικά ορυκτά. Σημειώνεται ότι η πιο τοξική και βιοδιαθέσιμη μορφή του χαλκού είναι το ιόν Cu^{2+} . Συνεπώς, η συμπλοκοποίηση του χαλκού καθώς και αντιδράσεις όπως η προσρόφηση και η κατακρήμνιση, που τείνουν να μειώσουν την συγκέντρωση του ελεύθερου χαλκού, διαδραματίζουν πολύ μεγάλο ρόλο στην τελική τοξικότητά του (Alloway, 1995).

Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος (Zn) είναι χημικό στοιχείο της δεύτερης ομάδας του περιοδικού πίνακα, αποτελεί παράλληλα σημαντικό ιχνοστοιχείο, δηλαδή μέταλλο που είναι απαραίτητο για τον οργανισμό σε μικρές όμως ποσότητες. Είναι μέταλλο χρώματος κυανόλευκου με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65.38.

Ο ψευδάργυρος είναι στοιχείο που μεταναστεύει με το νερό. Ιδιαίτερα χαρακτηριστική είναι η μετανάστευσή του στα θερμά νερά μαζί με το μόλυβδο. Ο μισός από τον παραγόμενο ψευδάργυρο χρησιμοποιείται για την προστασία χαλύβδινων αντικειμένων από τη διάβρωση (επιψευδαργύρωση). Επίσης, χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του μολύβδου από ευγενή μέταλλα, και πολλές από τις ενώσεις του ψευδαργύρου είναι φθορίζουσες ουσίες και σπουδαίοι ημιαγωγοί (Alloway, 2008). Ο ψευδάργυρος με τη μορφή αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα προέρχεται από φυσικές, αλλά και ανθρωπογενείς πηγές. Επιπλέον, ψευδάργυρος από την καύση των ορυκτών καυσίμων από σταθερές πηγές και μεταφορικά μέσα, την αποτέφρωση απορριμμάτων, τη βιομηχανική διαδικασία εξαγωγής του (μεταλλουργία) και τη ρευστοποίηση μη σιδηρούχων μεταλλευμάτων.

Στη λάσπη από βιολογικούς καθαρισμούς περιέχονται σημαντικές ποσότητες ψευδαργύρου, οι οποίες συνδέονται με τα αιωρούμενα σωματίδια. Η συμβατική επεξεργασία των αποβλήτων απομακρύνει 40-74% του ψευδαργύρου από το ρεύμα εισόδου και έτσι παραμένουν υψηλές συγκεντρώσεις στη λάσπη, μεγαλύτερες κατά κανόνα από τις συνηθισμένες συγκεντρώσεις στο έδαφος. Τα λιπάσματα και τα εντομοκτόνα-ζιζανιοκτόνα μπορούν να αυξήσουν τις συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο έδαφος και το νερό. Όλα τα λιπάσματα περιέχουν ψευδάργυρο, κυρίως με τη μορφή

προσμίξεων. Τέλος κάποια εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα περιέχουν ψευδάργυρο έως και σε 25% περιεκτικότητα (Alloway, 1995).

Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 82 και πυκνότητα μετάλλου 11.3g/cm^3 . Είναι ιδιαίτερα τοξικό για τους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς, καθ' ότι δεν είναι απαραίτητο στοιχείο για τον μεταβολισμό. Το έδαφος αποτελεί δεξαμενή των ανθρωπογενών εκπομπών μολύβδου στο περιβάλλον και έχουν αναγνωριστεί οι κυριότερες βασικές πηγές. Κυρίως είναι η εξόρυξη και η μεταλλουργία του μολύβδου, η διάθεση ιλύος, η οποία χρησιμοποιείται και ως εδαφοβελτιωτικό στη γεωργία, η ρύπανση από τους κινητήρες των αυτοκινήτων που γίνεται καύση μη αμόλυβδης βενζίνης, και η ατμοσφαιρική εναπόθεση. Ο μόλυβδος συνήθως δεν βρίσκεται αυτοφυής στην φύση. Κυρίως είναι ενωμένος με ορυκτά αργύρου, χαλκού και ψευδάργυρου και συνήθως αποσπάται μαζί με αυτά. Ο μόλυβδος απαντάται κυρίως στο έδαφος ως Pb^{2+} , ενώ άλλες μορφές στις οποίες εμφανίζεται είναι $\text{Pb}(\text{OH})^+$, PbO , $\text{Pb}(\text{OH})^2$ και PbCO^3 . Παρουσιάζει την τάση να εμφανίζεται στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους σχηματίζοντας σταθερά σύμπλοκα με τα οργανικά κολλοειδή (Chaney and Ryan, 1994).

Αρσενικό (As)

Το αρσενικό είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 33. Το αρσενικό εμφανίζεται συνήθως σε συνδυασμό με το θείο και μέταλλα, αλλά και ως ένα καθαρό κρυσταλλικό στοιχείο. Το αρσενικό στην ελεύθερη κατάσταση είναι γκρίζο (χαλυβδόφαιο) στερεό, εύθραστο με χαμηλή θερμική και χημική αγωγιμότητα.

Κύρια χρήση του μεταλλικού αρσενικού αποτελεί η ενίσχυση των κραμάτων χαλκού (για παράδειγμα, στις μπαταρίες αυτοκινήτων). Αρσενικού είναι μια κοινή N -τύπου παράγοντα ντοπαρίσματος σε ηλεκτρονικές συσκευές ημιαγωγών, και η ένωση οπτοηλεκτρονικές αρσενικούχο γάλλιο είναι η πιο κοινή ημιαγωγών στην χρήση μετά πυριτίου ενισχυμένα. Το αρσενικό και οι ενώσεις του, ιδιαίτερα το τριοξείδιο του χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των φυτοφαρμάκων, επεξεργασμένων προϊόντων ξύλου, ζιζανιοκτόνα, και εντομοκτόνα.

Το αρσενικό είναι δηλητηριώδες για πολυκύτταρους οργανισμούς, αν και μερικά είδη βακτηρίων είναι σε θέση να χρησιμοποιούν ενώσεις του αρσενικού για τις αναπνευστικές λειτουργίες τους.

Νικέλιο (Ni)

Πρόκειται για μέταλλο με ατομικό αριθμό 28 και ατομικό βάρος 58.71, ειδικό βάρος 8.9, θερμοκρασία τήξης 1453 C° και θερμοκρασία βρασμού 2732 C°. Ανήκει στη κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης του Περιοδικού πίνακα (1η κύρια σειρά). Το νικέλιο είναι αργυρόλευκο και κάτω από τους 385 °C ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Είναι σκληρό όπως ο σίδηρος ή και σκληρότερο. Επίσης είναι ελατό, ανθεκτικότερο του σιδήρου και αμετάβλητο στον αέρα ως συμπαγές. Στιλβωμένο αποκτά ισχυρή λάμψη. Διαλύεται στο νιτρικό οξύ, ενώ στο υδροχλωρικό οξύ διαλύεται αργά και "εν βρασμό". Δεν αντιδρά με τα αλκάλια. Επειδή σε λεπτό διαμερισμό διαλύει το υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές τον όγκο του, χρησιμοποιείται ευρύτατα ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων στη παρασκευή λιπών (Giannis et al, 2010).

2.3 Ηλεκτροκινητική τεχνολογία

Η ανάγκη για μία καινοτόμο και οικονομική τεχνολογία αποκατάστασης εδαφών παρακίνησε τη μελέτη του φαινομένου της αγωγιμότητας των εδαφών με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου για την απομάκρυνση ρυπογόνων ειδών. Η ηλεκτροκινητική διαδικασία αναφέρεται επίσης ως: ηλεκτροκινητική αποκατάσταση (electrokinetic remediation).

Η ηλεκτροκινητική τεχνολογία βασίζεται στην τοποθέτηση ηλεκτροδίων ώστε να περικλείσει το ρυπασμένο χώρο, με την εφαρμογή αρκετά χαμηλού ηλεκτρικού δυναμικού.

Η διάταξη των ηλεκτροδίων μπορεί να είναι οριζόντια ή κατακόρυφη. Σε πολλές περιπτώσεις, η κάθοδος τοποθετείται στο κέντρο και άνοδοι την περιτριγυρίζουν σε διάφορα γεωμετρικά σχήματα, όπως κύκλος, τετράγωνο, εξάγωνο (Alshawabkeh, 1999). Παρόλο που η ηλεκτροκινητική προτιμάται για in-situ αποκατάσταση, μπορεί επίσης να εφαρμοστεί και για αποκατάσταση ex-situ.

Επιπρόσθετα της χρήσεως της ηλεκτροκινητικής ως ένα σύστημα αποκατάστασης, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί (1) η διανομή τασιενεργών και διαλυτών στη ρυπασμένη περιοχή για να αυξηθεί η χημική επεξεργασία, και (2) η διανομή θρεπτικών, όπως φωσφόρου και αμμωνίας, στη ρυπασμένη περιοχή για να αυξηθεί η βιοαποκατάσταση. Ένα σύστημα ηλεκτροκινητικής μπορεί επίσης να εφαρμοστεί ως ένα in-situ σύστημα συγκράτησης, όπου τα πηγάδια ηλεκτροδίων τοποθετούνται στις άκρες των ζωνών ρύπανσης, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η διάχυση των ρύπων. Η ηλεκτροκινητική προσφέρει μια σειρά πλεονεκτημάτων σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους:

- Απλότητα: απαιτεί απλό εξοπλισμό.
- Ασφάλεια: οι ρύποι δεν εκθέτουν το προσωπικό και το κοινό στα περίχωρα.
- Εφικτό κόστος: απαιτεί χαμηλή ηλεκτρική ενέργεια, το οποίο οδηγεί σε χαμηλό ολικό κόστος, με αυτό να κυμαίνεται από 50-120 \$/m³.
- Προσαρμοστικότητα: μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα in-situ ή ex-situ σύστημα αποκατάστασης, ένα in-situ ή ex-situ σύστημα διανομής, ένα σύστημα συγκράτησης, ή ένας συνδυασμός αυτών των συστημάτων.
- Μεγάλο εύρος ρυπασμένων χώρων: μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εδάφη, λάσπες, ιζήματα και υπόγεια νερά. Ιδιαίτερα, ταιριάζει απόλυτα σε χαμηλής διαπερατότητας αργίλους, ετερογενή αποθέματα της ακόρεστης ζώνης όπου οι συμβατικές μέθοδοι αποκατάστασης έχουν αποδειχτεί αναποτελεσματικές ή οικονομικά ακριβές.
- Μεγάλο εύρος ρύπων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μέταλλα, οργανικές ενώσεις, ραδιοϊσότοπα ή ένας συνδυασμός αυτών των ρύπων.

Ωστόσο, ανεξάρτητα από τα υποσχόμενα αποτελέσματα, η μέθοδος αυτή έχει και τα δικά της μειονεκτήματα. Πρώτα απ' όλα, ολόκληρη η διαδικασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης είναι υψηλά εξαρτώμενη από τις όξινες συνθήκες κατά την διάρκεια εφαρμογής της, οι οποίες ευνοούν την απελευθέρωση των τοξικών μετάλλων στη φάση του εδαφικού διαλύματος. Ωστόσο, η επίτευξη όξινων συνθηκών είναι συνήθως δύσκολη υπόθεση, όταν η ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους είναι υψηλή. Επιπλέον, η οξίνιση του εδάφους δεν είναι μια περιβαλλοντικά αποδεκτή μέθοδος (Γιαννής 2005).

Δεύτερον, η αποκατάσταση του εδάφους είναι μια αρκετά χρονοβόρα διαδικασία. Η συνολική διαδικασία μπορεί να διαρκεί από μερικές μέρες ως και λίγα χρόνια. Υπάρχουν και μερικοί άλλοι περιορισμοί της ηλεκτροκινητικής τεχνικής που πρέπει να ξεπεραστούν, π.χ. η διαλυτότητα των ρύπων και η εκρόφησή τους από τη μήτρα του εδάφους, η χαμηλή συγκέντρωση των στοχευόμενων ιόντων και η υψηλή συγκέντρωση των μη στοχευόμενων ιόντων, η απαίτηση για ένα αγωγίμο ρευστό στους πόρους ώστε να κινητοποιηθούν οι ρύποι, και τέλος τα ετερογενή υλικά και οι ανωμαλίες που εμφανίζονται στα πεδία, όπως οι υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου ή οξειδίων του σιδήρου, οι μεγάλοι βράχοι και τα χαλίκια (Virkutyte et al., 2002).

Τα ηλεκτρόδια της ανόδου πρέπει να είναι χημικά αδρανή και ηλεκτρικά αγωγίμα, όπως είναι ο γραφίτης, το επικαλυμμένο τιτάνιο ή πλατίνα, ώστε να αποφεύγεται η διαλυτοποίηση του ηλεκτροδίου και η δημιουργία ανεπιθύμητων προϊόντων διάβρωσης σε όξινα περιβάλλοντα. Εάν είναι απαραίτητο, εναλλακτικά ηλεκτρόδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην άνοδο.

Κάθε αγωγίμο υλικό που δεν διαβρώνεται σε βασικά περιβάλλοντα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κάθοδος. Σημαντικοί παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη για την επιλογή υλικού του ηλεκτροδίου είναι: (1) οι ιδιότητες ηλεκτρικής αγωγιμότητας του υλικού, (2) η διαθεσιμότητα του υλικού, (3) η ευκολία κατασκευής στη δομή που απαιτείται για τη διαδικασία, (4) η ευκολία εγκατάστασης στο πεδίο, (5) το κόστος υλικού, κατασκευής και εγκατάστασης.

Ανεξάρτητα από την επιλογή του σωστού υλικού, το ηλεκτρόδιο πρέπει να εγκαθίσταται κατάλληλα στο πεδίο ώστε να δημιουργεί καλή ηλεκτρική επαφή με το υπέδαφος. Επίσης, είναι απαραίτητη μια ανοιχτή διάταξη ηλεκτροδίων που να επιτρέπει την ανταλλαγή διαλύματος μεταξύ ηλεκτροδίου και εδάφους για κατάλληλη λειτουργικότητα της διαδικασίας (Alshawabkeh et al., 1999)

2.3.1 Ηλεκτρομετανάστευση

Η ηλεκτρομετανάστευση γνωστή και ως ιονική μετανάστευση είναι το φαινόμενο που περιγράφει την κίνηση των ιόντων και των φορτισμένων ειδών προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Τα κατιόντα μεταναστεύουν προς την κάθοδο και τα ανιόντα προς την άνοδο. Η ηλεκτρομετανάστευση είναι η κύρια διαδικασία μεταφοράς για ιονικά μέταλλα, ιονικά μικύλλια και για κolloειδείς ηλεκτρολύτες. Η μεταφορά H^+

και OH^- ιόντων που προκαλείται από τις αντιδράσεις της ηλεκτρόλυσης αποδίδεται στην ηλεκτρομετανάστευση.

Το εύρος της ηλεκτρομετανάστευσης ενός ιόντος βασίζεται στα χαρακτηριστικά του εδάφους όπως πορώδες, pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Η βασική εξίσωση που περιγράφει την ηλεκτρομετανάστευση των ιόντων διαμέσου ενός τριχοειδούς είναι:

$$u_m = v i_e \quad (2-1)$$

όπου: u_m : ταχύτητα μετανάστευσης του ιόντος (m/s),

v : ιοντική κινητικότητα (m/V-s)

i_e : ηλεκτρικό δυναμικό (V/m) (**Bard and Faulkner, 2001**).

Αυτή η εξίσωση τροποποιήθηκε για εδάφη, σύμφωνα με τους (**Shapiro and Probstein, 1993**).

Πολλοί ερευνητές βλέπουν την ιοντική μετανάστευση ως ένα ηλεκτροκινητικό φαινόμενο. Ωστόσο, μόνο μια φάση παρουσιάζεται στο σύστημα ιόν-νερού, και δεν δημιουργείται διπλή ζώνη διάχυσης. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τον ορισμό των ηλεκτροκινητικών φαινομένων, τα οποία απαιτούν σχετική κίνηση μεταξύ δύο φάσεων, ενώ η κοινή επιφάνεια είναι η θέση του διπλού στρώματος διάχυσης (**Reddy and Chinthamreddy, 2003**). Παρόλο που η ιοντική μετανάστευση μπορεί να μην θεωρείται ως ένα ανεξάρτητο ηλεκτροκινητικό φαινόμενο, μπορεί να συνυπάρχει σε μερικά ηλεκτροκινητικά φαινόμενα, επειδή η μετανάστευση των ιόντων λαμβάνει χώρα οποτεδήποτε ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται σε ένα υγρό πορώδες μέσο.

Ο ρυθμός ηλεκτρομετανάστευσης είναι τουλάχιστον 10 φορές υψηλότερος (σε μερικά είδη μπορεί να είναι ακόμα και 300 φορές) από τη συμμεταφορά λόγω ηλεκτροόσμωσης (**Acar and Alshawabkeh, 1993**).

Επομένως, η ηλεκτρομετανάστευση μπορεί να θεωρηθεί ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς των ιοντικών ειδών. Ο ρυθμός ηλεκτρομετανάστευσης κατά τη διάρκεια εφαρμογής ηλεκτρικού ρεύματος σε μια μάζα ρυπασμένου εδάφους εξαρτάται από την τάση ρεύματος στο ρευστό των πόρων, το μέγεθος των κόκκων, την ιοντική

κινητικότητα, τη συγκέντρωση των ρύπων και την ολική συγκέντρωση των ιόντων. Η απόδοση της διαδικασίας δεν εξαρτάται από την διαπερατότητα του ρευστού στο έδαφος, όσο από την ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού των πόρων και το μήκος της διαδρομής. Όσο η ηλεκτρομετανάστευση δεν εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων, είναι εξίσου εφαρμόσιμη τόσο σε χονδρόκοκκα, όσο και λεπτόκοκκα εδάφη (**van Cauwenberghe, 1997**). Σε άπειρο διάλυμα, η ιοντική κινητικότητα των συνηθισμένων ιόντων κυμαίνεται μεταξύ 1×10^{-8} και $10 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V-s}$. Επειδή όμως τα μονοπάτια μετανάστευσης των ιόντων μέσα στο έδαφος είναι κατά πολύ μεγαλύτερα και πιο περίπλοκα απ' ό,τι είναι στα υδατικά διαλύματα, το πρακτικό εύρος αποτελεσματικής ιοντικής κινητικότητας σε κορεσμένα λεπτόκοκκα εδάφη ανέρχεται σε 3×10^{-9} έως $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V-s}$ (εκτός από τα H^+ και OH^- , τα οποία έχουν ιοντική κινητικότητα μιας τάξης μεγέθους μεγαλύτερη) (**Page M.M. and Page C.L., 2002**). Τα σημαντικότερα εύρη αποτελεσματικής ιοντικής κινητικότητας των ιόντων σε λεπτόκοκκα εδάφη παρουσιάζονται από τον **Mitchell (1991)**. Η απομάκρυνση των κατιονικών ρύπων με ιοντική μετανάστευση αυξάνεται με την ηλεκτροώσμωση, καθώς και οι δυο μηχανισμοί προκαλούν τα κατιόντα να μεταναστεύουν προς την κάθοδο. Ωστόσο, ο μηχανισμός ιοντικής μετανάστευσης των ανιόντων προς την άνοδο, ίσως να επιβραδύνεται από την ηλεκτροώσμωση. Παρόλα αυτά, οι ανιονικοί ρύποι μπορούν να μετακινηθούν προς την άνοδο αν και η ηλεκτροώσμωση έχει την τάση να μετακινήσει τα ανιόντα προς την αντίθετη κατεύθυνση (**Yeung and Datla, 1995**).

2.3.2 Ηλεκτροφόρηση

Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται διαμέσου ενός κολλοειδούς αιωρήματος, τα φορτισμένα σωματίδια κινούνται προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια ανάλογα με την πολικότητα που διαθέτουν. Ως ηλεκτροφόρηση ορίζεται το φαινόμενο που περιγράφει την κίνηση φορτισμένων σωματιδίων σε σχέση με ένα ακίνητο πορώδες ρευστό. Τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια μεταναστεύουν προς την άνοδο, και τα θετικά φορτισμένα σωματίδια προς την κάθοδο ενώ τα αντίθετα ιόντα στο διπλό στρώμα διάχυσης έλκονται προς την αντίθετη κατεύθυνση, και τείνουν να επιβραδύνουν την κινητικότητα των σωματιδίων. Το φαινόμενο αυτό ονομάστηκε ηλεκτροφόρηση (**Yeung, 1990**).

Η ηλεκτροφόρεση είναι αναποτελεσματική στην επεξεργασία εδαφών τα οποία είναι αρκετά συμπαγή (**Probstein and Hicks, 1993**). Ωστόσο, η ηλεκτροφόρεση είναι εφικτή στην εξυγίανση εδαφών με τη χρήση τασιενεργών επειδή σχηματίζονται φορτισμένα σωματίδια, τα λεγόμενα μικκύλια. Αυτή η διαδικασία μπορεί επίσης να εφαρμοστεί αποτελεσματικά στην καθίζηση των κολλοειδών ρύπων. Οι **Sauer** και **Davis (1994)** αύξησαν την καθίζηση των πολύ-διασκορπιζόμενων αιωρούμενων σωματιδίων σε μία δεξαμενή αποβλήτων από μια μονάδα παραγωγής ηλεκτρισμού με καύση γαιάνθρακα. Παρατηρήθηκε ότι αυξήθηκε η συσσωμάτωση με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στην αρχή της διαδικασίας, ωστόσο στη συνέχεια επικράτησε η βαρυτική καθίζηση λόγω συσσωμάτωσης.

2.3.3 Ηλεκτροώσμωση

Πολλά εδάφη είναι αρνητικά φορτισμένα στην επιφάνεια τους λόγω της παρουσίας ατόμων του οξυγόνου που είναι προσκολλημένα στα άτομα αλουμινίου και πυριτίου. Τα κατιόντα σε ένα διάλυμα έλκονται σε αυτό το αρνητικό επιφανειακό στρώμα, το οποίο οδηγεί σε μια άνιση κατανομή φορτίου στο υγρό. Τα μόρια του υγρού τείνουν να συνδέονται με τα ιόντα. Από τη στιγμή που υπάρχουν περισσότερα κινούμενα κατιόντα από ότι ιόντα όταν εφαρμόζεται το ηλεκτρικό πεδίο υπάρχει μια κίνηση νερού από την άνοδο προς την κάθοδο και αυτό ονομάζεται φαινόμενο ηλεκτροώσμωσης (EOF). Σε μερικές περιπτώσεις μπορούμε να παρατηρήσουμε και κίνηση από την κάθοδο προς την άνοδο.

Η ηλεκτροώσμωση καθορίζεται από τους εξής παράγοντες:

- Την κινητικότητα των ιόντων και των φορτισμένων σωματιδίων που βρίσκονται στους πόρους των υγρών και περιλαμβάνουν τα ιόντα και τα σωματίδια που εισέρχονται στους πόρους των υγρών κατά την ανταλλαγή των ιόντων
- Την υγρασία των ιόντων και των φορτισμένων σωματιδίων που βρίσκονται στους πόρους του υγρού
- Το ηλεκτρικό φορτίο και η κατεύθυνση της κίνησης των ιόντων και των σωματιδίων

- Την ιονική συγκέντρωση
- Το ιξώδες του πορώδους των υγρών
- Την θερμοκρασία
- Το πορώδες του εδάφους

Η ηλεκτροώσμωση εξαρτάται από το ζ δυναμικό (ζ, zeta potential), το οποίο είναι το δυναμικό μεταξύ στερεού και κινητών μερών του διπλού στρώματος διάχυσης. Το ζήτα δυναμικό είναι γενικά αρνητικό για νερά κορεσμένα με ιλύες και αργίλους και κυμαίνεται μεταξύ -100mV έως -10 mV (**Probstein and Hicks, 1993**).

Το ζ δυναμικό καθορίζει την κατεύθυνση της ηλεκτροωσμωτικής ροής. Όταν το ζήτα δυναμικό είναι αρνητικό η ηλεκτροωσμωτική ροή κινείται προς την κάθοδο.

Όταν το ζ δυναμικό είναι αρνητικό η συγκέντρωση των ρύπων είναι υψηλή και η κατεύθυνση της ηλεκτροωσμωτικής ροής μπορεί να αντιστραφεί.

Πρακτικά, η σχέση μεταξύ του ρυθμού ηλεκτροωσμωτικής ροής και της διαφοράς δυναμικού μπορεί να δοθεί από την ακόλουθη σχέση:

$$Q = k_e i_e A T = k_i I \quad (2-2)$$

όπου: Q : ο ρυθμός ηλεκτροωσμωτικής ροής (cm³/s),

k_e : η σταθερά ηλεκτροωσμωτικής αγωγιμότητας (cm²/V-s),

i_e : ηλεκτρική διαφορά δυναμικού διαμέσου του συστήματος (V/cm),

k_i : ικανότητα ηλεκτροωσμωτικής μεταφοράς νερού (cm³/A-s),

I : ένταση ρεύματος,

AT : επιφάνεια κάθετης διατομής στην κατεύθυνση ροής (cm²).

Η ταχύτητα της EOF μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση

$$V_{EOF} = \frac{Q_{EOF}}{A} = k_{EOF} \frac{dV}{dL} \quad (2-3)$$

όπου Q_{EOF} : ηλεκτροωσμωτική ροή

A: επιφάνεια της διατομής του χώματος και

$$k_{EOF} = \frac{\zeta D e n \tau}{\eta} \quad (2-4)$$

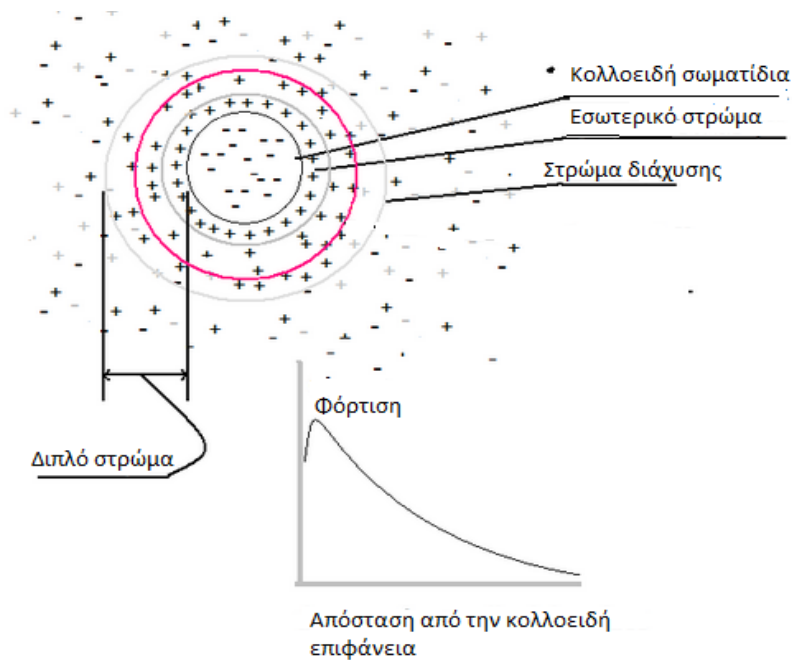
Όπου D :διηλεκτρική σταθερά,

n : πορώδες,

η : ιξώδες,

e : διαπερατότητα και

ζ : ζ-δυναμικό.



Η ικανότητα και τα οικονομικά της ηλεκτροωσμωτικής απομάκρυνσης νερού εξαρτώνται από την ποσότητα του νερού που μετακινήθηκε ανά μονάδα φορτίου που πέρασε, και η οποία ποσοτικοποιείται από την ικανότητα ηλεκτροωσμωτικής μεταφοράς νερού (k_i). Αυτή η παράμετρος κυμαίνεται σε ένα μεγάλο εύρος από 0 έως $1.2 \text{ cm}^3/\text{A-s}$, και εξαρτάται από την ηλεκτρική αγωγιμότητα του πορώδους μέσου. Η αγωγιμότητα μεταβάλλεται με το περιεχόμενο νερό, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και τον ελεύθερο περιεχόμενο ηλεκτρολύτη στο έδαφος. Οι **Mitchell και Soga (2005)** επιπλέον υποστηρίζουν ότι η (αρχική) ηλεκτροωσμωτική

ικανότητα (ki) μειώνεται με τη μείωση του περιεχόμενου νερού και ταυτόχρονη αύξηση της ενεργητικότητας του εδάφους. Η ικανότητα ηλεκτροωσμωτικής απομάκρυνσης νερού τείνει να γίνει ανεξάρτητη από τις μεταβολές της αρχικής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη για υψηλής ενεργητικότητας αργίλους, ενώ μια αύξηση της συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη στο ρευστό των πόρων τείνει να μειώσει την ικανότητα για χαμηλής ενεργητικότητας αργίλου.

2.4 Οργανικά οξέα

2.4.1 Οξικό οξύ (Acetic Acid)

Το οξικό οξύ ή αιθανικό οξύ (CH_3COOH) είναι ένα φυσικό οργανικό οξύ, περισσότερο γνωστό ως το ενεργό συστατικό του ξυδιού. Ανήκει στην οικογένεια των καρβοξυλικών οξέων και η πιο γνωστή χρήση του είναι το ξύδι, το οποίο είναι αραιό διάλυμα οξικού οξέος σε νερό. Παρόλα αυτά, η πιο συνηθισμένη χρήση του είναι ως πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή σημαντικών οργανικών ενώσεων, όπως ο οξικός βινυλεστέρας και ο οξικός ανυδρίτης. Επίσης, χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων με τον κωδικό E260. Σε κανονικές συνθήκες είναι άχρωμο, διαβρωτικό και εύφλεκτο υγρό, με έντονη οσμή.

Έχει σημείο τήξης στους 16.7°C και κάτω από τη θερμοκρασία αυτή το καθαρό οξικό οξύ στερεοποιείται σχηματίζοντας κρυστάλλους, οπότε ονομάζεται παγόμορφο.

Σε υδατικά διαλύματα, το οξικό οξύ διίσταται μερικώς σε υδρογονοκατιόντα (H^+) και στο οξικό ανιόν (CH_3COO^-).



Οπότε τα H^+ μπορούν να μειώσουν το pH και να διαλυτοποιήσουν τα μεταλλικά κατακρημνίσματα, ενώ το οξικό ανιόν συμπλοκοποιείται με άλλα μεταλλικά κατιόντα που παρίστανται στο διάλυμα. Ωστόσο, οι σταθερές σχηματισμού των οξικών-μεταλλικών συμπλόκων είναι χαμηλές, και κατά συνέπεια η μεταλλική συμπλοκοποίηση δεν είναι σημαντική (Stumm and Morgan, 1996).

2.4.2 Πλεονεκτήματα χρήσης οξικού οξέος

Αρκετά πλεονεκτήματα υπάρχουν στη χρήση του οξικού οξέος για την εκπόλωση (depolarization) των υδροξυλιόντων που παράγονται στη κάθοδο:

- τα περισσότερα οξικά μεταλλικά άλατα είναι πολύ διαλυτά,
- η συγκέντρωση των ιόντων που παράγονται από τη διάσπαση του οξέος είναι πολύ χαμηλή λόγω της υψηλής τιμής pKa του οξικού οξέος, και λόγω αυτού η ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους δεν θα αυξηθεί δραματικά,
- είναι περιβαλλοντικά ασφαλές και βιοαποικοδομήσιμο,
- τα οξικά ιόντα θα αποτρέψουν τη δημιουργία άλλων αδιάλυτων αλάτων στη περιοχή της καθόδου, έτσι αποτρέπουν την ανάπτυξη μιας χαμηλής ηλεκτρικής αγωγιμής ζώνης και απώλειας της υπερβολικής ενέργειας στο έδαφος κοντά στη κάθοδο (**Sivapullaiah and Prakash, 2007**).

2.5 Συνδυασμός χηλικών αντιδραστηρίων και μη ιονικών τασιενεργών

Τα χηλικά αντιδραστήρια είναι κυρίως συμπλοκοποιητές που σχηματίζουν σύμπλοκα με ένα υπόστρωμα. Οι δεσμοί που δημιουργούνται έχουν τη δυνατότητα να διαλυτοποιούν τοξικά μέταλλα αλλάζοντας τη βιοδιαθεσιμότητά τους αυξάνοντας ωστόσο την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης τους. Τα τασιενεργά χρησιμοποιούνται κυρίως για υψηλή ικανότητα διαλυτοποίησης τους και επειδή εμφανίζουν έντονα επιφανειοδραστικές ικανότητες (**Hahladakis John et al,2013**).

Θεωρήσαμε ότι ο συνδυασμός αυτών των δυο κατηγοριών, με το κάθε ένα να είναι η καλύτερη εναλλακτική για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και των PAHs, δεν θα μας δώσει την απομάκρυνση που επιθυμούμε. Επιπλέον θεωρήσαμε ότι τα διαλύματα θα ήταν πιο αποτελεσματικό να χρησιμοποιηθούν σε σειρά στο διαμέρισμα της ανόδου αντί για ταυτόχρονα(**Hahladakis John et al,2013**).

2.5.1 Χηλικά αντιδραστήρια

Μερικές φορές προκειμένου να έχουμε πλήρη διαλυτοποίηση των ρύπων είναι αναγκαίο να χρησιμοποιήσουμε προσθετικά μέσα. Αυτό το κάνουμε γιατί το έδαφος πολλές φορές λόγω της υψηλής ρυθμιστικής του ικανότητας και της αντίστροφης ηλεκτροωσμωτικής ροής δεν μπορεί να επιτευχθεί όξινο μέτωπο. Ακόμη η ανάπτυξη όξινου μέτωπο μπορεί να απελευθερώσει από το έδαφος μεγάλες ποσότητες αργιλίου και σιλικόνης. Τα χηλικά αντιδραστήρια έχουν την ιδιότητα να εκχυλίζουν διαφορετικούς τύπους μεταλλικών ρύπων από λεπτόκοκκα εδάφη καθώς σχηματίζουν αρνητικά φορτισμένα διαλυτά σύμπλοκα με τους μεταλλικούς ρύπους στην επιφάνεια του εδάφους. Θέλουμε τα χηλικά σύμπλοκα να είναι φορτισμένα ώστε να κινούνται με την ιοντική μετανάστευση. Η αποτελεσματικότητα εξαρτάται από την ικανότητα προσρόφησης των ρύπων κ.α. Τα ιόντα που σχηματίζουν διάφορα υδροξείδια δεν απομακρύνονται αν δε ρυθμιστεί το pH.

➤ EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid)

Το αιθυλενο-διαμινο-τετραοξικό οξύ (EDTA) είναι ο κύριος εκπρόσωπος μιας σειράς ενώσεων που ονομάζονται πολυαμινοκαρβοξυλικά οξέα και χαρακτηρίζονται από μια εξαιρετικά έντονη συμπλεκτική ικανότητα ως προς τα περισσότερα μεταλλοϊόντα.

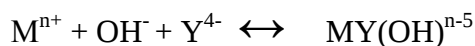
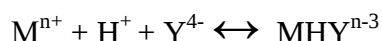
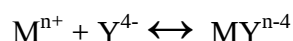
Το EDTA αρχικά παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1935 με το εμπορικό όνομα Trilon B. Είναι ικανό να σχηματίσει πολύ σταθερά υδατοδιαλυτά σύμπλοκα με τα περισσότερα πολυσθενή μέταλλα και ορισμένα μονοσθενή κατιόντα. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται εκτενώς ως τιτλοδότης για ιόντα μετάλλων, αποσκληρυντικό νερού και πολλές άλλες εφαρμογές. Το EDTA είναι ένας λευκός άνυδρος κρύσταλλος που τήκεται στους 240 °C με αποσύνθεση. Είναι πениχρά διαλυτό στο νερό και δεν διαλύεται σε κοινούς οργανικούς διαλύτες, όπως αιθανόλη, ακετόνη, αιθέρα κ.α. Η διαλυτότητα του στο νερό είναι μόνο 3.05×10^{-4} mol/L σε pH 1,6. Η διαλυτότητα στο νερό αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και με το βαθμό εξουδετέρωσης με νάτριο.

Αύξηση στο pH του διαλύματος επίσης προωθεί τη διαλυτότητα του οξέος. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση του EDTA στην ιατρική, το οποίο συμβάλει στην απομάκρυνση του μολύβδου από το ανθρώπινο σώμα (Alkorta et al., 2004; Nascimento et al., 2006).

Το EDTA χρησιμοποιείται για να αναπαραστήσει κάθε ανιονικό είδος του αιθυλενο-διαμινο-τετραοξικού οξέος. Όταν απαιτείται πιο ακριβής ένδειξη, ώστε να αποφευχθεί η σύγχυση, το αιθυλενο-διαμινο-τετραοξικό οξύ συμβολίζεται ως H_4EDTA ή H_4Y , και οι δυσταμένες ενώσεις H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} και Y^{4-} , τα οποία αντιστοιχούν στα H_3EDTA^- , H_2EDTA^{2-} , $HEDTA^{3-}$ και $EDTA^{4-}$, αντίστοιχα.

Το οξυγόνο σε κάθε μια από τις τέσσερις οξικές ομάδες και τα δυο άτομα αζώτου στο μόριο του EDTA καταλαμβάνουν ένα ζευγάρι ελεύθερων ηλεκτρονίων ικανών να ενωθούν με διαθέσιμα μεταλλικά ιόντα. Αυτά τα σημεία σχηματίζουν πέντε δαχτυλίδια με το κεντρικό μεταλλικό ιόν. Έχει αποδειχτεί ότι ο μεγάλος αριθμός από τα πέντε δαχτυλίδια που σχηματίστηκαν, είναι υπεύθυνος για τις σταθερές των συμπλόκων μετάλλου-EDTA. Μικρότερος αριθμός δαχτυλιδιών σχηματίζεται με αλκαλικά μεταλλικά ιόντα, επειδή αυτά τα μέταλλα δεν ενώνονται με τα άτομα αζώτου απευθείας. Επομένως, οι σταθερές αυτών των συμπλόκων μετάλλου-EDTA είναι μικρότερες.

Με το μεταλλικό ιόν (M^{n+}), το EDTA (Y) μπορεί να σχηματίσει ένα κανονικό σύμπλοκο MY , ένα πρωτονικό σύμπλοκο MHY , ένα ύδροξυ σύμπλοκο $MY(OH)_n$, ή ένα μικτό σύμπλοκο MYL όπου L είναι ένας πολυπρωτονικός υποκαταστάτης. Όλα αυτά τα σύμπλοκα περιέχουν μέταλλο και EDTA σε αναλογία 1:1. Σύμπλοκα με διαφορετική αναλογία δεν έχουν παρατηρηθεί. Οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης που πραγματοποιούνται είναι:



Όσο μεγαλύτερες οι σταθερές σχηματισμού, τόσο περισσότερο σταθερά είναι τα σύμπλοκα. Ο βαθμός συμπλοκοποίησης εξαρτάται από το pH του υδατικού συστήματος. Όσο οι συνθήκες γίνονται προοδευτικά πιο αλκαλικές, τα H^+ αρχίζουν να διίστανται από τις τέσσερις καρβοξυλικές ομάδες του EDTA, αφήνοντας διαθέσιμα ηλεκτρόνια για δεσμούς με το μεταλλικό κατιόν (**Nascimento et al., 2006; Evangelou et al., 2007**). Συνεπώς, οι υψηλές σταθερές σχηματισμού δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται αποκλειστικά, ώστε να υπολογιστεί ο βαθμός συμπλοκοποίησης του υποκαταστάτη με το συγκεκριμένο μέταλλο.

Όταν το EDTA εισάγεται στο θάλαμο της καθόδου, μεταναστεύει προς την άνοδο διαμέσου του εδάφους επειδή έχει αρνητικό φορτίο υπό την επίδραση ηλεκτρικού δυναμικού. Όσο τα είδη EDTA μεταναστεύουν διαμέσου του εδάφους, συμπλοκοποιούνται με τα μεταλλικά κατιόντα. Τα σύμπλοκα μετάλλου-EDTA είναι επίσης αρνητικά φορτισμένα, και αυτά επίσης θα μεταναστεύσουν προς την άνοδο υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Το pH στην άνοδο πρέπει να διατηρηθεί σε ουδέτερες τιμές ώστε να εγγυηθεί ότι το EDTA θα διαλυτοποιήσει και στη συνέχεια θα συμπλοκοποιηθεί με τα κατακρημνισμένα μέταλλα. Ο Reed et al. (1995) πρόσθεσε το EDTA στο θάλαμο της καθόδου με σκοπό να αποφύγει τη δημιουργία υψηλής ζώνης pH. Ωστόσο, η επικράτηση χαμηλών τιμών pH στο έδαφος απέτρεψε τη δημιουργία μεταλλικών συμπλόκων, με αποτέλεσμα τα μέταλλα να ανακτηθούν στη κάθοδο. Από άποψη κινητικής, η εκχύλιση των μετάλλων πραγματοποιείται σχετικά γρήγορα στα πρώτα λεπτά, εκτός της περίπτωσης του Fe. Στην περίπτωση που το EDTA προστίθεται σε περίσσεια, οι ποσότητες των μετάλλων που εκχυλίστηκαν έχει βρεθεί ότι εξαρτώνται από το pH του εδάφους, τον τύπο του εδάφους, και της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (**Ghestem and Bermond, 1998**). Για να επιτευχθεί ιδανική απόδοση, η ελάχιστη μοριακή συγκέντρωση EDTA που απαιτείται για να εκχυλίσει τα βαρέα μέταλλα από ρυπασμένα εδάφη πρέπει να είναι ίση ή μεγαλύτερη με τη μοριακή συγκέντρωση των μετάλλων στο έδαφος (**Kim et al., 2003**). Μια αναλογία 3:1 του μορίου EDTA προς το σύνολο των μετάλλων που παρευρίσκονται στο έδαφος, παρουσιάζει μέγιστη απομάκρυνση μετάλλων (**Davis et al., 1998**). Το κύριο μειονέκτημα της χρήσης EDTA στην απομάκρυνση μετάλλων από το έδαφος είναι το πολύ υψηλό κόστος. Ωστόσο, το EDTA έχει καλές πιθανότητες για ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση ώστε να μειωθεί το κόστος του

αντιδραστηρίου, και επιπλέον να μην δημιουργηθεί δευτερογενής ρύπανση (Nogueira et al., 2007).

2.6 Τασιενεργά

Τα τασιενεργά είναι ενώσεις οι οποίες μειώνουν την επιφανειακή τάση ενός υγρού ,αυξάνοντας την επαφή μεταξύ υγρού και μιας άλλης ουσίας. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία σε τασιενεργά καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην εδαφική πλύση.

Τα τασιενεργά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες τα κατιονικά ,τα ιονικά και μη ιοντικά τασιενεργά. Περιέχουν ένα υδροφοβικό τμήμα το οποίο με μικρή συγγένεια με το υγρό μέσο και ένα υδροφιλικό τμήμα το οποίο έλκεται από το υγρό μέσο.

Ιονικά τασιενεργά. Σε αυτή την κατηγορία το υδρόφιλο τμήμα είναι θετικά φορτισμένο. Είναι πολύ διαδεδομένα για την απολυμαντική χρήση τους.

Ανιονικά τασιενεργά. Όταν το υδρόφιλο τμήμα του επιφανειοδραστικού αποτελείται από μια αρνητικώς φορτισμένη ομάδα όπως ένα θειικό άλας, ένα σουλφονικό άλας ή ένα καρβοξυλικό τότε το επιφανειοδραστικό ονομάζεται ανιονικό. Τα ανιονικά τασιενεργά είναι πολύ ευαίσθητα στη σκληρότητα του νερού. Παράγουν πολύ αφρό και έχουν εξαιρετικές καθαριστικές ιδιότητες.

Μη ιονικά τασιενεργά. Πρόκειται για μια ομάδα τασιενεργών που τα μόρια τους δεν έχουν συγκεκριμένη φόρτιση. Η εφαρμογή τους γίνεται όλο και πιο διαδεδομένη. Αυτό οφείλεται στην περιορισμένη ευαισθησία τους από τη σκληρότητα του νερού και έτσι μπορούν να δρουν και σε χαμηλές θερμοκρασίες .

Ο λόγος που επιλέξαμε μη ιονικά τασιενεργά για τη διεξαγωγή των πειραμάτων μας είναι κυρίως η μεγάλη διαλυτότητα που παρουσιάζουν και το γεγονός ότι είναι βιοαποικοδομήσιμα. Συνήθως παρουσιάζουν χαμηλή κρίσιμη συγκέντρωση μικυλλίων (CMCs) και όταν βρίσκονται σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από το CMCs σχηματίζουν μικύλλια με ένα υδρόφοβο τμήμα στο κέντρο τους και ένα υδρόφιλο τμήμα στην εξωτερική πλευρά τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το εξωτερικό τους

μέρος να είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό ενώ το εσωτερικό τους απορροφά PAHs και άλλες οργανικές ουσίες.

Τα μη ιονικά τασιενεργά προσροφόνται κυρίως κατά φυσικό τρόπο παρά ηλεκτροστατικά ή χημικά. Όμως, διαφέρουν από πάρα πολλά άλλα τασιενεργά στο γεγονός ότι αρκετά μικρές μεταβολές στη συγκέντρωση, θερμοκρασία ή μοριακή δομή του προσροφητικού μέσου μπορεί να έχουν μεγάλη επίδραση στην προσρόφηση. Αυτό οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις προσροφούμενης ουσίας – προσροφούμενης ουσίας (absorbate–absorbate interactions) και προσροφούμενης ουσίας διαλύτη (absorbate – solute) και προσροφούμενης ουσίας–προσροφητικού μέσου, οι οποίες προκαλούν συσσωμάτωση τασιενεργού στο κύριο διάλυμα και οδηγούν σε αλλαγή του προσανατολισμού και της χωροθέτησης στην επιφάνεια.

2.6.1 Poloxamer

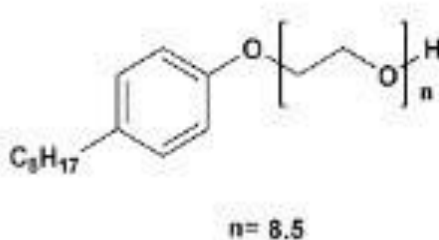
Το poloxamer είναι ένα μη ιονικό συμπολυμερές που αποτελείται από μια κεντρική υδρόφοβη αλυσίδα πολυοξυπροπυλενίου που πλαισιώνεται από δυο υδρόφιλες αλυσίδες πολυοξαιθυλαινίου. Το poloxamer μπορούμε να το συναντήσουμε σε πολλές μορφές όπου η καθεμιά διαθέτει ελαφρώς διαφορετικές ιδιότητες.

Λόγω της αμφίφιλης δομής τους, τα πολυμερή έχουν ιδιότητες επιφανειοδραστικού που τα καθιστούν χρήσιμα σε βιομηχανικές εφαρμογές. Μεταξύ άλλων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αυξήσουν την υδατοδιαλυτότητα των υδρόφοβων, ελαιώδεις ουσίες ή άλλως αυξάνουν την αναμιξιμότητα δύο ουσιών με διαφορετικές υδροφοβικότητες. Για το λόγο αυτό, αυτά τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται συνήθως σε βιομηχανικές εφαρμογές, καλλυντικών και φαρμακευτικών προϊόντων. Έχουν επίσης αξιολογηθεί σε διάφορες εφαρμογές χορήγησης φαρμάκων .

2.6.2 Nonidet P-40

Το Nonidet P-40 είναι ένα μη ιονικό τασιενεργό. Η πλήρης ονομασία του είναι octylphenoxypolyethoxyethanol. Μερικές φορές συναντάται με την ονομασία NP-40. Το Nonidet-P40 είναι ένα άνυδρο υδατικό μη ιονικό επιφανειακό τασιενεργό που παράγεται από την οκτυλοφαινόλη με 8.5 έως 9.5 moles αιθυλενοξειδίου. Η δομή του μεταβληθεί ώστε να είναι φιλικό προς το περιβάλλον.

Εξαιτίας της μη ιονικής δομής του μπορεί να έρθει σε επαφή με ανιονικά τασιενεργά και να δεχθεί την προσθήκη οξέων, βάσεων και αλάτων.



Εικόνα 2.1 Μοριακή δομή του Nonidet P40

2.7 PAHs

Τα PAHs αποτελούν συντομογραφία για τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons). Τα PAHs περιγράφουν χημικές ουσίες που βρίσκονται συχνά μαζί σε ομάδες των δύο ή περισσότερων και συναντώνται φυσικά στο περιβάλλον ή είναι τεχνητά ως αποτέλεσμα ανθρωπογενών διεργασιών αλλά συνήθως παράγονται από την ατελή καύση ορυκτών καυσίμων και άλλων οργανικών ουσιών. Σε υψηλές θερμοκρασίες οι ασταθείς ουσίες πυρολύονται σε ασταθή θραύσματα και τότε ανασυνδυάζονται και σχηματίζουν σταθερά PAHs.

Στην πιο αγνή μορφή τους, τα PAHs είναι στερεά και έχουν εύρος σε εμφάνιση από άχρωμο έως λευκό ή απαλό πρασινοκίτρινο. Τα PAHs δημιουργούνται όταν τα

προϊόντα, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο, φυσικό αέριο, και τα σκουπίδια καίγονται, αλλά η διαδικασία καύσης δεν είναι πλήρης.

Τα PAHs λόγω της μη πολικής και σταθερής χημικής δομής τους είναι εξαιρετικά υδρόφοβα. Διακρίνονται από χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και τείνουν να προσροφούνται ταχύτατα από τα σωματίδια του εδάφους. Επομένως με αυτό τον τρόπο παραμένουν στο έδαφος ως στερεά.

Οι περισσότερες ιδιότητες των PAHs σχετίζονται με τα μοριακά τους βάρη και τις δομές των ενώσεών τους. Σχετικές ιδιότητες περιλαμβάνουν την διαλυτότητα, την τήξη και τα σημεία βρασμού και την τάση των ατμών.

Όσον αφορά τους κινδύνους που εγκυμονεί για την ανθρώπινη υγεία πρέπει να γνωρίζουμε ότι η τοξικότητα των PAHs εξαρτάται από τη δομή τους. Τα ισομερή (PAHs με την ίδια δομή) ποικίλουν από μη τοξικά μέχρι πολύ τοξικά. Τα PAHs που είναι ευρέως γνωστά για τις καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες και τερατογόνες ιδιότητες τους είναι το βενζο[a]ανθρακένιο, το χρυσένιο, το βενζο [b] φθορανθένιο, το ανθρακένιο, το βενζο[k]φθορανθένιο, το πυρένιο, το βενζο[a]πυρένιο, το βενζο [ghi]πηρυλενίο, το φθορένιο, διβενζο[a,h]ανθρακένιο($C_{20}H_{14}$), η ναφθαλίνη, το φθορανθένιο, το ακεναφθυλένιο, ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο, το ακεναφθένιο και το φαινανθρένιο. Η συνεχής έκθεση μαλιστα σε PAHs σύμφωνα με έρευνες έχει αποδειχτεί ότι μπορεί να επηρεάσει την υγεία του εμβρύου σε περιπτώσεις εγκυμοσύνης. Όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος των PAH η καρκινογένεση αυξάνει και η τοξικότητα μειώνεται.

Όσο αυξάνεται η μόλυνση του εδάφους από τα PAHs σε πολλές χώρες και ειδικότερα στις περιοχές της υπαίθρου έχει δημιουργηθεί η ανάγκη ανάπτυξης γρήγορων και αποτελεσματικών μεθόδων απομάκρυνσης των PAHs από το περιβάλλον ή έστω η ανάπτυξη τεχνικών για την μείωση των επιπτώσεών τους.

Τα 16 priority PAHs που συναντώνται είναι τα εξής :

Πυρένιο (pyrene) : Πρόκειται για ένα πολυκυκλικό αρωματικό υδρογονάνθρακα (PAH) που αποτελείται από τέσσερις συγχωνευμένους δακτυλίους βενζολίου. Ο χημικός τύπος είναι $C_{16}H_{10}$. Αυτό το άχρωμο στερεό σχηματίζεται κατά την ατελή

καύση των οργανικών ενώσεων. Είναι πολύ τοξικό και εισέρχεται μέσα στο σώμα μέσω της αναπνοής μολυσμένου αέρα.

Ναφθαλίνη (naphthlene) : Πρόκειται για δικυκλικό αρωματικό υδρογονάνθρακα που προέρχεται κατά βάση από το αργό πετρέλαιο. Το χρώμα μας της ποικίλει από λευκό έως καφέ. Έχει μοριακό βάρος 128.18 g/mol. Η ναφθαλίνη απελευθερώνεται από την ελλιπή διεργασίες καύσης που προέρχονται από τη βιομηχανία, οι εγχώριες πηγές, όπως ο καπνός του τσιγάρου και των καυσαερίων των οχημάτων με κινητήρα.

Βενζο[α]πυρένιο : Πρόκειται για ένα PAH που συναντάμε στην πίσσα που προέρχεται από λιθάνθρακα. Ο μοριακός του τύπος είναι $C_{20}H_{12}$. Είναι μεταλλαξιογόνο και βρίσκεται στην πρώτη λίστα καρκινογόνων του IARC. Όταν ο ανθρώπινος οργανισμός προσπαθεί να μεταβολίσει Βενζο(α)πυρένιο εποξειδίου της διόλης που προκύπτει αντιδρά και προσκολλάται πάνω στο DNA οδηγώντας με αυτό τον τρόπο σε καρκινογένεση και μεταλλάξεις.

Ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο : Εμφανίζεται σε ορυκτά καύσιμα και είναι ένα προϊόν της ατελούς καύσης. Έχει εντοπιστεί στο έδαφος, τα υπόγεια και τα επιφανειακά ύδατα κοντά σε χώρους απόθεσης επικίνδυνων αποβλήτων, στον καπνό του τσιγάρου, καυσαέρια από τους κινητήρες βενζίνης, στα λιπαντικά λάδια και τα χρησιμοποιημένα λάδια κινητήρων. Το ινδενο[1,2,3-c,d] πυρένιο είναι ανθεκτικά στις μεταβολές του περιβάλλοντος και εμφανίζει υψηλό δυναμικό βιοσυσώρευσης.

Βενζο[α]ανθρακένιο: Έχει χημικό τύπο $C_{18}H_{12}$ και μοριακό βάρος 228,29. Πρόκειται για καρκινογόνο κατηγορίας 2 και είναι ιδιαίτερα τοξικό και επικίνδυνο για το περιβάλλον.

Ακεναφθυλένιο(acenaphthylene): Το ακεναφθυλένιο είναι ένας κίτρινος κρυσταλλικός στερεός τρικυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας με χημικό τύπο $C_{12}H_8$ και το μόριό του αποτελείται από ένα μόριο ναφθαλίνιου με μια «γέφυρα» αιθενίου ανάμεσα στα άτομα 1 και 8. Είναι συστατικό της λιθανθρακόπισσας. Ανόμοια με τους περισσότερους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, το ακεναφθυλένιο δεν παρουσιάζει το φαινόμενο του φθορισμού.

Ακεναφθένιο(acenaphthene): Πρόκειται για ένα άχρωμο στερεό .Η πίσσα από λιθάνθρακα αποτελείται από 0,3% από αυτό το υλικό. Έχει χημικό τύπο $C_{12}H_{10}$. Έχει μοριακό βάρος 154,22. Βρίσκεται στην τρίτη λίστα καρκινογενών και οι επιπτώσεις του στον ανθρώπινο οργανισμό δεν είναι ακόμα ξεκάθαρες.

Διβενζο[a,h]ανθρακένιο : Είναι μια οργανική ένωση με χημικό τύπο $C_{22}H_{14}$. Έχει μοριακό βάρος 278,35. Το χρώμα του ποικίλει από άσπρο σε ανοιχτό κίτρινο. Παράγεται κυρίως από καπνό και έλαια. Όταν έρχεται σε επαφή με οργανισμούς προκαλεί μεταβολές στο DNA λόγω των μεταλαξιογόνων ιδιοτήτων του.

Χρυσένιο (chrysene) : Πρόκειται για ένα PAH με χημικό τύπο $C_{18}H_{12}$. Είναι ένα φυσικό συστατικό της λιθανθρακόπισσας. Το χρυσένιο σχηματίζεται σε μικρές ποσότητες κατά την καύση ή την απόσταξη του άνθρακα, αργού πετρελαίου και φυτικού υλικού. Έχει ένα χρυσοκίτρινο χρώμα από όπου προέρχεται και το όνομα του. Κατατάσσεται ως καρκινογενές PAH.

Βένζο[ghi]πηρυλένιο : Είναι PAH με χημικό τύπο $C_{22}H_{12}$. Πρόκειται για ένα άμορφο κρύσταλλο με στερεή μορφή. Παράγεται από την καύση άνθρακα, σκουπιδιών, πετρελαίου και φυσικού αερίου. Μπορεί να εισέρθει στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφής, της αναπνοής μολυσμένου αέρα και προκαλεί προβλήματα στο σώμα ,το δέρμα και το ανοσοποιητικό σύστημα.

Φθορένιο(fluorene): Έχει χημικό τύπο $C_{13}H_{10}$. Σχηματίζει λευκούς κρυστάλλους που εμφανίζουν μια χαρακτηριστική οσμή παρόμοια με εκείνη της ναφθαλίνης. Είναι εύφλεκτο. Παρουσιάζει ένα ιώδες φθορισμό, εξ ου και το όνομα του. Για εμπορικούς σκοπούς εξάγεται από πίσσα άνθρακα. Είναι αδιάλυτο στο νερό και διαλυτό στο βενζόλιο και στον αέρα.

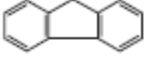
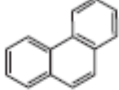
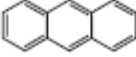
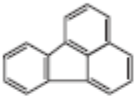
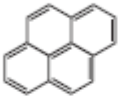
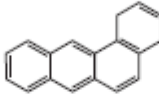
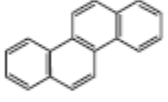
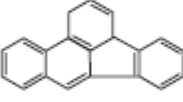
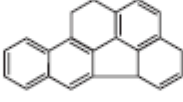
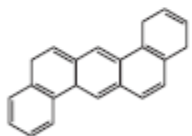
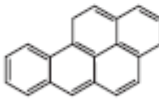
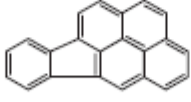
Βενζο[k]φθορανθένιο: Πρόκειται για PAH με χημικό τύπο $C_{20}H_{12}$. Έχει ένα ελαφρύ κίτρινο χρώμα και ανιχνεύεται στον καπνό και στο μολυσμένο αέρα. Μπορεί να εισέρθει μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και μέσω του δέρματος. Πρόκειται για καρκινογόνο ουσία και απαιτεί εξαιρετική προσοχή, ενώ πρέπει να αποφεύγεται οποιαδήποτε επαφή, καθώς είναι πολύ βλαβερή για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Φθορανθένιο(fluoranthene): Το φθορανθένιο είναι ένα PAH που αποτελεί συνδυασμό ναφθαλίνης και βενζόλιου. Έχει χημικό τύπο $C_{16}H_{10}$. Συναντάται σε πολλά προϊόντα καύσης μαζί με άλλα PAHs. Ανήκει στην τρίτη ομάδα καρκινογενών του IARC που σημαίνει ότι δεν έχει διαπιστωθεί ως καρκινογενές ακόμα για τον ανθρώπινο οργανισμό. Το φθορανθένιο έχει απομονωθεί από πίσσα άνθρακα και το όνομά του προέρχεται από το φθορισμό του κάτω από υπεριώδες φως.

Φαινανθρένιο (phenanthrene): Το φαινανθρένιο ένας λευκός στερεός αρωματικός υδρογονάνθρακας που περιέχει τρεις συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους. Αν και λευκός στο ορατό φως δείνει έναν μπλε φθορισμό κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία. Είναι ισομερές θέσης με το ανθρακένιο.

Ανθρακένιο (anthracene): Το ανθρακένιο είναι ένα PAH που περιέχει τρεις (3) συμπυκνωμένους (δηλαδή με κοινή πλευρά και δυο κοινά άτομα άνθρακα) βενζολικούς δακτυλίους. Έχει χημικό τύπο $C_{14}H_{10}$. Αν και άχρωμο στο ορατό φως εμφανίζει μπλε (400-500 nm κορυφή απορρόφησης) φθορισμό κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία. Είναι ισομερές θέσης με το φαινανθρένιο. Το φαινανθρένιο είναι σταθερότερο από το ανθρακένιο. Βιομηχανικά απομονώνεται από τη λιθανθρακόπισσα ή από τα προϊόντα θερμικής πυρόλυσης κλασμάτων του αργού πετρελαίου.

Βενζο[b]φθορανθένιο: Πρόκειται για ένα άχρωμο στερεό το οποίο συναντάται στον άνθρακα και στα προϊόντα πετρελαίου. Είναι καρκινογόνο και μπορεί να εισέρθει στον οργανισμό μέσω της αναπνοής ή μέσω του δέρματος. Πρέπει να αποφεύγεται οποιαδήποτε επαφή καθώς μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην αναπαραγωγή ή να έχει επίδραση πάνω στο έμβρυο σε περιπτώσεις κύησης.

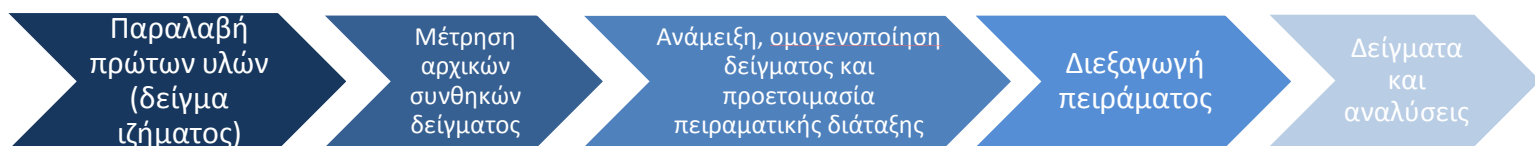
 <i>naphthalene</i> (D) $C_{10}H_8$	 <i>acenaphthylene</i> (D) $C_{12}H_8$	 <i>acenaphthene</i> (D) $C_{12}H_{10}$
 <i>fluorene</i> (D) $C_{13}H_{10}$	 <i>phenanthrene</i> (D) $C_{14}H_{10}$	 <i>anthracene</i> (D) $C_{14}H_{10}$
 <i>fluoranthene</i> (D) $C_{16}H_{10}$	 <i>pyrene</i> (D) $C_{16}H_{10}$	 <i>benzo[a]anthracene</i> (B2) $C_{18}H_{12}$
 <i>chrysene</i> (B2) $C_{18}H_{12}$	 <i>benzo[b]fluoranthene</i> (B2) $C_{20}H_{12}$	 <i>benzo[k]fluoranthene</i> (B2) $C_{20}H_{12}$
 <i>dibenz[a,h]anthracene</i> (B2) $C_{22}H_{14}$	 <i>benzo[a]pyrene</i> (B2) $C_{20}H_{12}$	 <i>indeno[1,2,3-c,d]pyrene</i> (B2) $C_{22}H_{12}$
 <i>benzo[g,h,i]perylene</i> (D) $C_{22}H_{12}$		

Εικόνα 2.2 Τα 16 priority PAHs σύμφωνα με την υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος των ΗΠΑ (U.S.EPA).

3 Πειραματικό μέρος

3.1 Εισαγωγή

Για να έχουμε τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα της ηλεκτροκινητικής απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων από ρυπασμένο έδαφος σχεδιάσαμε ένα πλήρες και πρακτικό πρόγραμμα διεξαγωγής πειραμάτων και κατασκευάστηκε για αυτό το λόγο μια πειραματική διάταξη κλειστού κυλινδρικού συστήματος. Αυτή η διάταξη έχει σχεδιαστεί με την προοπτική να εξυπηρετήσει τις ανάγκες μας, να μας δώσει τα απαραίτητα αποτελέσματα τα οποία είναι πολύ σημαντικά για την μετέπειτα επεξεργασία και να αξιοποιήσει τις δυνατότητες του εργαστηρίου μας στο έπακρο. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στη σειρά όπως καταγράφονται στο πρόγραμμα .



Εικόνα 3.1 Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας

3.2 Πειραματική διάταξη κλειστού κυλινδρικού συστήματος

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από ένα κύλινδρο κατασκευασμένο από plexiglass, δυο θαλάμους ηλεκτροδίων, δυο δεξαμενές για το ηλεκτρικό διάλυμα (μια ανόδου και μια καθόδου) ένα μετασχηματιστή τάσης και μια αντλία .

Το δείγμα του ρυπασμένου εδάφους τοποθετήθηκε σε plexiglass κύλινδρο μήκους 20cm. Τα ηλεκτρόδια ήταν κατασκευασμένα από γραφίτη για να αποφευχθεί η εμφάνιση διάβρωσης. Οι δίσκοι γραφίτη διαθέτουν μία τρύπα στο κέντρο ώστε να επιτρέπεται η ανταλλαγή διαλύματος και ιόντων, μεταξύ εδάφους και των θαλάμων των ηλεκτροδίων. Επίσης, τοποθετήθηκαν φίλτρα χαρτιού μεταξύ των ηλεκτροδίων

και του ρυπασμένου δείγματος για να αποφευχθεί η απώλεια μάζας εδάφους προς τους θαλάμους ηλεκτροδίων .

Τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα ανακυκλοφορούσαν με χρήση περισταλτικής αντλίας (Watson-Marlow, 205S/CA8) από τις δεξαμενές στους θαλάμους ηλεκτροδίων με τη χρήση πολύ λεπτών σωληναρίων Tygon. Οι αγωγοί χρησίμευαν τόσο για την έξοδο του υδρογόνου και του οξυγόνου που παράγονται στα ηλεκτρόδια από την αντίδραση ηλεκτρόλυσης στην κάθοδο και στην άνοδο), όσο και για την ανακυκλοφορία του διαλύματος.

Το δείγμα τροφοδοτούταν με ρεύμα με τη βοήθεια μιας ηλεκτρικής γεννήτριας συνεχούς ρεύματος (Statron multimeter, 0-300V, 0-1.2A) και οι αλλαγές καταγράφονταν συνεχώς κατά τη διάρκεια του πειράματος. Όλοι οι θάλαμοι κατασκευάστηκαν ώστε να ξεβιδώνονται εύκολα, για να μπορούν να αποσυναρμολογηθούν και να ανανεωθούν τα διαλύματα. Στη διάταξη χρησιμοποιήθηκε σύρμα από χαλκό διαμέτρου 15 mm το οποίο θα εισάγεται στα άκρα του κελιού και θα παρέχει ρεύμα στη διάταξη. Το σύρμα συνδεόταν με την γεννήτρια, διαπερνούσε το κελί από ειδικό άνοιγμα διαμέτρου 15 mm και ερχόταν σε επαφή με τα ηλεκτρόδια. Σε περίπτωση διάβρωσης του σύρματος στην άνοδο, λόγω του ρεύματος που το διαπερνούσε, έπρεπε το σύρμα να αλλάχτεί και να αντικατασταθεί σύντομα για να μη διακοπεί η διαδικασία του πειράματος για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ο μετασχηματιστής τάσης χρησιμοποιήθηκε για παροχή συνεχούς τάσης στα ηλεκτρόδια και ένα φορητό πολύμετρο κατέγραφε την ένταση που διαπερνούσε το δείγμα του εδάφους κατά τη διάρκεια του πειράματος.



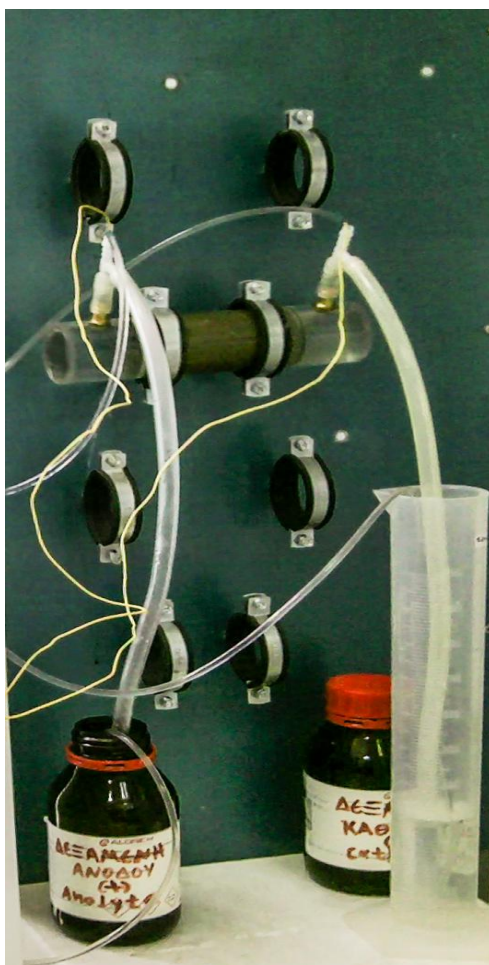
Εικόνα 3.2: Κύλινδρος από plexiglass



Εικόνα 3.3: Ηλεκτρικά μέρη πειραματικής διάταξης



Εικόνα 3.4 :Πλήρης διάταξη κλειστού κυλινδρικού συστήματος



Εικόνα 3.5: Κυλινδρική διάταξη και δεξαμενές ανόδου και καθόδου



Εικόνα 3.6: Περισταλτική αντλία Watson Marlow



Εικόνα 3.7 Ηλεκτρόδιο από γραφίτη

3.3 Πειραματικό πρόγραμμα

3.3.1 Χημικά αντιδραστήρια

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν, εκτός από απιονισμένο νερό, χημικά αντιδραστήρια με σκοπό την παρακολούθηση της συμπεριφοράς των τοξικών μετάλλων και των PAHs που βρίσκονται στο ίζημα.

Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα:

- ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA)
- Poloxamer 407
- Nonidet P40
- Οξικό οξύ ($C_2H_4O_2$)

Το λεπτομερές πρόγραμμα των πειραμάτων ηλεκτροκινητικής και ο χρόνος διάρκειας αυτών αναφέρεται με λεπτομέρεια στο κεφάλαιο 3.3.3

3.3.2 Περιγραφή εδάφους

Για τη πραγματοποίηση των πειραμάτων στο κλειστό κυλινδρικό σύστημα χρησιμοποιήθηκε ίζημα συλλεχθέν από ένα «πηγάδι» στο οποίο συρρέουν και καταλήγουν θαλασσινό νερό, πετρελαιοειδή, τοξικά μέταλλα και εν γένει ρυπασμένα υγρά από την ευρύτερη βιομηχανική περιοχή της Ελευσίνας. Το συγκεκριμένο σημείο είναι περιβαλλοντικά επιβαρημένο λόγω συγκέντρωσης αποβλήτων των διυλιστηρίων, των εμπορικών πλοίων, των εργοστασίων τσιμέντου, των οινοπνευματοποιείων, των βαφείων επίπλων, καθώς και άλλων δραστηριοτήτων που λαμβάνουν μέρος στην εγγύτερη περιοχή. Επίσης, όπως είναι φυσικό, το έδαφος επιβαρύνεται και από ρύπους που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα όπως τσιμεντόσκονη, καθώς επίσης από τα λύματα και πετρέλαια που απελευθερώνουν τα εμπορικά πλοία που υπάρχουν στην γύρω περιοχή.

Στον πίνακα 3.1 που ακολουθεί αναγράφονται λεπτομερώς οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ιζήματος που χρησιμοποιήθηκε, (βασική ορυκτολογική σύσταση, κοκκομετρία, κ.α.) καθώς οι αρχικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και PAHs.

Πίνακας 3.1 Πίνακας αρχικών χαρακτηριστικών εδάφους

Φυσικές ιδιότητες εδάφους		Τιμή
Υγρασία (%)		19.5
pH		7.45
Redox (mV)		78
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)		9.14
Οργανικό περιεχόμενο (%)		4.18
Specific gravity		1.76
Cation exchange capacity (meq/100gr)		1.83
Βασικά ορυκτά		Ποσοστά (%)
Χαλαζίας		29
Ασβεστίτης		49
Δολομίτης		6
Μαρμαρυγίας		6
Χλωρίτης		4
Αστριοι		4
Αιματίτης		2
Καολινίτης		1
Κατανομή μεγέθους σωματιδίων		Ποσοστά (%)
Αμμος		80
Ιλύς		10
Πηλός		0
USCS classification		Sand (S)
Αρχική συγκέντρωση βαρέων μετάλλων		Συγκέντρωση (mg/Kg dw, μέσος όρος τριών επαναλήψεων)
Cr		22.36
Ni		21.09
Cu		33.18
Zn		62.78
As		7.78
Pb		69.91
Αρχική συγκέντρωση PAHS		Συγκέντρωση (ng/g dw, μέσος όρος τριών επαναλήψεων)
Ναφθαλίνη		90
Ακεναφθυλένιο		<50
Ακεναφθένιο		140
Φθορένιο		<50
Φαιναθρένιο		1100
Ανθρακένιο		<50
Φθορανθένιο		790
Πυρένιο		1100
Βενζοανθρακένιο		430
Χρυσένιο		490
Βενζοφθορένιο		580
Βενζοφθορανθένιο		170
Βενζοπυρένιο		330
Διβενζοανθρακένιο		70
Βενζοπερυλένιο		250
Indeno(1,2,3-cd)pyrene		210
Αθροισμα PAHs		5825

3.3.3 Πειράματα ηλεκτροκινητικής

Συνολικά δυο σειρές πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν για αυτή τη μελέτη. Οι πίνακες 3.2 και 3.3 συνοψίζουν τις μεταβλητές που εξετάστηκαν στα πειράματα καθώς και τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν.

Το έδαφος που χρησιμοποιήσαμε ήταν φυσικά ρυπασμένο με πολλαπλά βαρέα μέταλλα, συγκεντρώσεων 22.36 Cr, 69.91 Pb, 33.18 Cu, 21.09 Ni, 7.78 As και 62.78 mg/kg Zn. Η επιλογή των εξετασθέντων τοξικών μετάλλων έγινε με μόνο κριτήριο την ολική τους συγκέντρωση.

Η πρώτη σειρά πειραμάτων αποτελείται από 4 πειράματα που διεξήχθησαν σε κελί μήκους 20 cm. Στα δύο πρώτα πειράματα μελετήθηκε μόνο η απομάκρυνση των προαναφερθέντων τοξικών μετάλλων με χρήση ανοδικών διαλυμάτων α) απιονισμένου νερού και β) EDTA 0.1M, ενώ στα δύο επόμενα εξετάστηκε η ανοδική χρήση των τασιενεργών διαλυμάτων γ) Poloxamer 2% και δ) Nonidet P40 3% για την ηλεκτροαποκατάσταση του ιζήματος από τα PAHs. Η ταυτόχρονη μετακίνηση και των τοξικών μετάλλων μελετήθηκε επίσης. Και στα 4 πειράματα της πρώτης σειράς σαν καθοδικό διάλυμα χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό.

Κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια ανοδικά διαλύματα με τη διαφορά ότι τώρα στο κελί της καθόδου χρησιμοποιήσαμε οξικό οξύ. Ο λόγος εισαγωγής οξικού οξέος σαν καθοδικό διάλυμα είναι πολλαπλός. Αρχικά έγινε: α) για αποπόλωση των υδροξυλιανιόντων που παράγονται στην κάθοδο από τις αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης, β) διότι είναι περιβαλλοντικά ασφαλές και βιοδιασπώμενο και γ) για να αποτρέψει το σχηματισμό άλλων αλάτων στην γειτνιάζουσα περιοχή της καθόδου. Στα πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν τασιενεργά σαν ανοδικά διαλύματα εξετάστηκε σαφώς και η απομάκρυνση των PAHs.

Εφαρμόστηκε αρχική τάση 40 V η οποία ρυθμίστηκε σε 20 V όταν το ρεύμα έφτασε στο ανώτατο σημείο του. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων η ένταση του ρεύματος μεταβαλλόταν συνεχώς με το χρόνο και γι αυτό το λόγο τα αποτελέσματα καταγράφονταν συνεχώς σε αρχείο excel στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Το πείραμα ήταν υπό συνεχή παρακολούθηση κατά τη διάρκεια της μέρας ειδικότερα κατά τις

πρώτες μέρες που οι αλλαγές στην ένταση ήταν πιο συχνές. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα αρχικά ανά 5 λεπτά, ενώ στη συνέχεια γινόταν καταγραφή των αποτελεσμάτων ανά ώρα και τελικώς σημειώθηκαν μετρήσεις ανά τρεις ώρες. Αυτό εμπίπτει στο ότι στην αρχή που το δείγμα έρχεται σε επαφή για πρώτη φορά με τα διαλύματα, οι αντιδράσεις είναι πιο έντονες για αυτό και οι αλλαγές στην ένταση είναι πιο συχνές.

Πείραμα	Απόσταση μεταξύ ηλεκτροδίων (cm)	Αρχική τάση ρεύματος (V)	Ηλεκτρολυτικό διάλυμα ανόδου	Ηλεκτρολυτικό διάλυμα καθόδου	Χρόνος εφαρμογής (days)
1E9EK	20	40	απιονισμένο	απιονισμένο	8
2E9EK	20	40	EDTA 0.1M	απιονισμένο	8
3E9EK	20	40	Poloxamer 407	απιονισμένο	10
4E9EK	20	40	nonidet P-40	απιονισμένο	8

Σχήμα 3.1 Πειραματικές συνθήκες πρώτης σειράς πειραμάτων κυλινδρικού συστήματος

Στην πρώτη σειρά τα πειράματα διήρκησαν 8 μέρες (άνοδος απιονισμένο-κάθοδος απιονισμένο), 8 μέρες (άνοδος EDTA 0.1M-κάθοδος απιονισμένο), 10 μέρες (άνοδος poloxamer 2%-κάθοδος απιονισμένο) και 8 μέρες (άνοδος nonidet 3%-κάθοδος απιονισμένο).

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων οι συνθήκες ήταν ακριβώς οι ίδιες με μόνη διαφορά ότι στο κελί της καθόδου τοποθετούσαμε πλέον οξικό οξύ και όχι απιονισμένο νερό. Σκοπό της διεξαγωγής της δεύτερης σειράς πειραμάτων αποτελεί η μελέτη της επίδρασης του οξικού οξέος στην εφαρμογή της μεθόδου της ηλεκτροκίνησης και οι διαφορές που παρουσιάζονται σε σχέση με την πρώτη σειρά πειραμάτων.

Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζεται το πρόγραμμα διεξαγωγής της δεύτερης σειράς πειραμάτων καθώς και το χρόνο που κράτησε το κάθε πείραμα.

Πείραμα	Απόσταση μεταξύ ηλεκτροδίων (cm)	Αρχική τάση ρεύματος (V)	Ηλεκτρολυτικό διάλυμα ανόδου	Ηλεκτρολυτικό διάλυμα καθόδου	Χρόνος εφαρμογής (days)
5E9EK	20	40	απιονισμένο	οξικό οξύ	6
6E9EK	20	40	EDTA 0.1M	οξικό οξύ	8
7E9EK	20	40	poloxamer	οξικό οξύ	7
8E9EK	20	40	nonidet P-40	οξικό οξύ	8

Σχήμα 3.2 Πειραματικές συνθήκες δεύτερης σειράς πειραμάτων κυλινδρικού συστήματος

Στην δεύτερη σειρά τα πειράματα διήρκησαν 6 μέρες (άνοδος απιονισμένο-κάθοδος οξικό οξύ), 8 μέρες (άνοδος EDTA-κάθοδος οξικό οξύ), 7 μέρες (άνοδος poloxamer 2%-κάθοδος οξικό οξύ) και 5 μέρες (άνοδος nonidet 3%-κάθοδος οξικό οξύ).

Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ήταν 20 cm και στην πρώτη σειρά πειραμάτων και στη δεύτερη. Οι θάλαμοι ηλεκτροδίων ανόδου-καθόδου του κυλινδρικού κελιού διατηρήθηκαν στο ίδιο υψομετρικό επίπεδο κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία υψομετρικής διαφοράς κατά μήκος του κελιού και η όποια ποσότητα αύξησης του όγκου της καθοδικής δεξαμενής να είναι αποτέλεσμα μόνο του φαινομένου της ηλεκτροώσμωσης. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν έλεγχος ώστε το κελί να βρίσκεται στην απόλυτη ευθεία.

Στο κελί τοποθετήθηκαν 500g κορεσμένου εδάφους τα οποία ομογενοποιήθηκαν σε κατάλληλο ποτήρι ζέσεως με 170 ml απιονισμένου νερού. Το ομογενοποιημένο δείγμα τοποθετήθηκε στον κύλινδρο σταδιακά, σε μικρές ποσότητες ώστε να μην δημιουργηθούν κενά αέρος τα οποία μπορεί να επηρεάσουν τη διεξαγωγή του πειράματος (κίνηση ηλεκτροωσμωτικής ροής). Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων σημειώθηκαν συνεχείς μετρήσεις της έντασης του ρεύματος που διαπερνούσε το κελί. Όταν η ένταση του ρεύματος πλησίαζε στο 0 και έμεινε σταθερή, το κελί αποσυναρμολογήθηκε και το περιεχόμενο τεμαχίστηκε σε 5 ίσα μέρη. Στη συνέχεια κάθε τμήμα τοποθετήθηκε σε ειδικά πλαστικά δοχεία από τα οποία εξήχθησαν ποσότητες δείγματος για pH, redox και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ο τρόπος αναφέρεται αναλυτικά στην πειραματική μεθοδολογία στο κεφάλαιο 3.4.

3.4 Αναλυτική πειραματική μεθοδολογία για τον προσδιορισμό pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας

3.4.1 Πειραματική μεθοδολογία προσδιορισμού pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Στο τέλος του κάθε πειράματος όπως προαναφέρθηκε εξήχθησε προσεκτικά το δείγμα από το κελί, το οποίο τεμαχίστηκε σε πέντε ίσα τμήματα (από την άνοδο προς την κάθοδο) τα οποία τοποθετήθηκαν προσεκτικά στον απαγωγό λόγω της τοξικότητάς τους. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πέντε διαφορετικά δοχεία στα οποία αναγραφόταν ο αριθμός του πειράματος και για πιο κομμάτι του δείγματος πρόκειται ανάλογα με την απόσταση του από την άνοδο.

Στη συνέχεια τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε φούρνο Multiwave 3000 (Anton Paar) για ξήρανση στους 80 ° C. Η πίεση ανήλθε στα 20 bar και αφαιρέθηκε κάθε ίχνος υγρασίας που πιθανόν να υπάρχει εξαιτίας των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε πείραμα. Έπειτα από χρονικό διάστημα 20 ωρών τα δοχεία εξήχθησαν από το φούρνο ώστε να κρυώσουν για το επόμενο στάδιο της επεξεργασίας. Αφού η θερμοκρασία των δειγμάτων έπεσε, αλέστηκαν με τη βοήθεια ενός εργαστηριακού γουδιού με αχάτη. Τέλος, για την ολοκλήρωση της επεξεργασίας αποκομίστηκαν οι κατάλληλες ποσότητες δείγματος αφού ζυγίστηκαν στη ζυγαριά του εργαστηρίου.

Οι ποσότητες δείγματος που επρόκειτο να εξεταστούν ως προς τη μετακίνηση των τοξικών μετάλλων και των PAHs τοποθετήθηκαν σε κατάλληλα ενισχυμένα αυτόκλειστα εργαστηριακά σακουλάκια ενώ οι ποσότητες δείγματος που επρόκειτο να εξεταστούν για τον προσδιορισμό του pH, του EC και του redox σε κατάλληλα φιαλίδια.

Ο προσδιορισμός του pH και του redox πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια φορητού pH-meter τύπου Crison pH 25. Πριν από κάθε ανάλυση πραγματοποιούνταν βαθμονόμηση του συγκεκριμένου οργάνου. Ο υπολογισμός του pH έγινε αναμιγνύοντας 5 g ξηρού δείγματος εδάφους με 12,5 mL νερού και έπειτα από ανάδευση 10 λεπτών σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα. Μετά την καθίζηση του δείγματος, το pH μετρήθηκε στο υπερκείμενο διάλυμα αφού εισήχθησαν σε κάθε δοκιμαστικό

σωλήνα τα ηλεκτρόδια της συσκευής και σημειώθηκαν οι αντίστοιχες ενδείξεις μετά την σταθεροποίηση της αναγραφόμενης τιμής στην οθόνη της συσκευής. Για τον προσδιορισμό της έντασης του ρεύματος που διέρρεε τη μάζα του εδάφους χρησιμοποιήθηκε πολύμετρο MASTECH MY-67 και ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που προαναφέρθηκε.

3.4.2 Πειραματική μεθοδολογία προσδιορισμού τοξικών μετάλλων και PAHs

Το περιεχόμενο των τοξικών μετάλλων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο U.S..EPA 3051 A έπειτα από όξινη χώνευση των δειγμάτων υποβοηθούμενη από φούρνο μικροκυμάτων και οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων έγιναν με τη χρήση ICP-MS. Η διαδικασία της χώνευσης επιτρέπει τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων καδμίου (Cd), μολύβδου (Pb), χαλκού (Cu), νικελίου (Ni), αρσενικού (As) και ψευδαργύρου (Zn). Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο εξήχθησε η συγκεκριμένη ποσότητα 1 γραμμαρίου που χρειάστηκε από το δείγμα. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι πρόκειται για μια μέθοδο με μεγάλη ταχύτητα, ακρίβεια και ευαισθησία.

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των τοξικών μετάλλων έγινε με τη μέθοδο ICP-MS. Πρόκειται για μια μέθοδο αέριας φασματομετρίας η οποία είναι ικανή να ανιχνεύει μέταλλα και διάφορα μη - μέταλλα σε συγκεντρώσεις πολύ χαμηλές. Αυτό επιτυγχάνεται με ιονισμό του δείγματος και στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας ένα φασματομέτρο μάζας για το διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση των ιόντων. Η φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICPMS) θεωρείται ως μια από τις σπουδαιότερες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης, λόγω των επιτυγχανόμενων χαμηλών ορίων ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία, του υψηλού βαθμού εκλεκτικότητας και της σχετικά καλής επαναληψιμότητας και ακρίβειας. Στις εφαρμογές αυτές, για την ατομοποίηση και τον ιοντισμό χρησιμοποιείται πυρσός επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP). Η εισαγωγή του δείγματος σε μορφή διαλύματος επιτυγχάνεται με έναν συμβατικό ή υπερηχητικό εκνεφωτή. Για στερεά δείγματα εφαρμόζεται η αποσύνθεση του δείγματος με σπινθήρα ή λέιζερ ή η εκκένωση λάμψης. Θετικά μεταλλικά ιόντα, που παράγονται σε έναν πυρσό ICP συμβατικού τύπου εισάγονται ως δείγματα με τη βοήθεια μιας δορυφορικής αντλίας συνδεδεμένης με το

τετραπολικό φασματόμετρο μαζών. Με τον τρόπο αυτό παράγονται φάσματα που αποτελούνται από απλές σειρές κορυφών που αντιστοιχούν στα ισότοπα των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα. Τα φάσματα αυτά χρησιμοποιούνται τόσο για την ποιοτική ταυτοποίηση, όσο και για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων του δείγματος. Ο ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιείται συνήθως με καμπύλες βαθμονόμησης, που αποδίδουν τον λόγο του σήματος των ιόντων του αναλυτή προς το σήμα των ιόντων ενός εσωτερικού προτύπου, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης . Σε σύγκριση με άλλες τεχνικές απορρόφησης, η μέθοδος ICP - MS έχει μεγαλύτερη ταχύτητα, ακρίβεια και ευαισθησία. Ωστόσο, η ανάλυση με ICP -MS είναι επίσης πιο επιρρεπής σε εντοπισμό μολυσματικών από υαλικά και αντιδραστήρια. Επιπλέον, η παρουσία ορισμένων ιόντων μπορεί να παρέμβει με την ανίχνευση άλλων ιόντων .

Η μέτρηση των PAHs έγινε με τη μέθοδο GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectrometry) αφού πήραμε από το δείγμα μας τις απαραίτητες ποσότητες. Η συσκευή GC-MS αποτελείται από δύο τμήματα. Το τμήμα του αέριου χρωματογράφου (GC) διαχωρίζει το δείγμα που εισάγουμε σε καθαρά χημικά προϊόντα και το τμήμα του σπεκτρομέτρου μάζας (MS) που αναλύει ποσοτικοποιεί τις χημικές ουσίες του δείγματος. Το GC διαχωρίζει τα χημικά με βάση την αστάθεια τους και την ευκολία με την οποία εξατμίζονται στα αέρια ενώ το τμήμα του MS προσδιορίζει τα χημικά με βάση τη δομή τους ([http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively coupled plasma mass spectrometry](http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_mass_spectrometry))

.

4 Μεταφορά βαρέων μετάλλων και PAHs από φυσικό ρυπασμένο έδαφος με τη μέθοδο της ηλεκτροκινητικής για την 1^η σειρά πειραμάτων

4.1 Εισαγωγή

Τα τοξικά μέταλλα σε μεγάλες ή μικρές ποσότητες μπορούν να επιβαρύνουν την ανθρώπινη υγεία και τα φυσικά και ανθρώπινα οικοσυστήματα. Γι' αυτό γίνονται προσπάθειες προκειμένου να βρεθούν νέοι τρόποι για την καταπολέμηση των αρνητικών επιπτώσεων και την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων. Η ηλεκτροκινητική μέθοδος αποτελεί μια αποτελεσματική λύση σε αυτό το πρόβλημα αφού όπως έχει αποδειχθεί διαθέτει μεγάλη ικανότητα απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων για μικρά διαστήματα εφαρμογής σε χαμηλής διαπερατότητας εδάφη.

4.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

4.2.1 Διακύμανση έντασης ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής για τη πρώτη σειρά πειραμάτων

Η ένταση ρεύματος και ο αθροιστικός όγκος της ηλεκτροωσμωτικής ροής για την πρώτη σειρά πειραμάτων παρουσιάζονται στα σχήματα 4.3 και 4.4. Ο όγκος της ηλεκτροωσμωτικής ροής υπολογίστηκε από τη μέτρηση της μεταβολής του όγκου στις δεξαμενές ανόδου-καθόδου.

➤ Διακύμανση έντασης ρεύματος ισχύματος

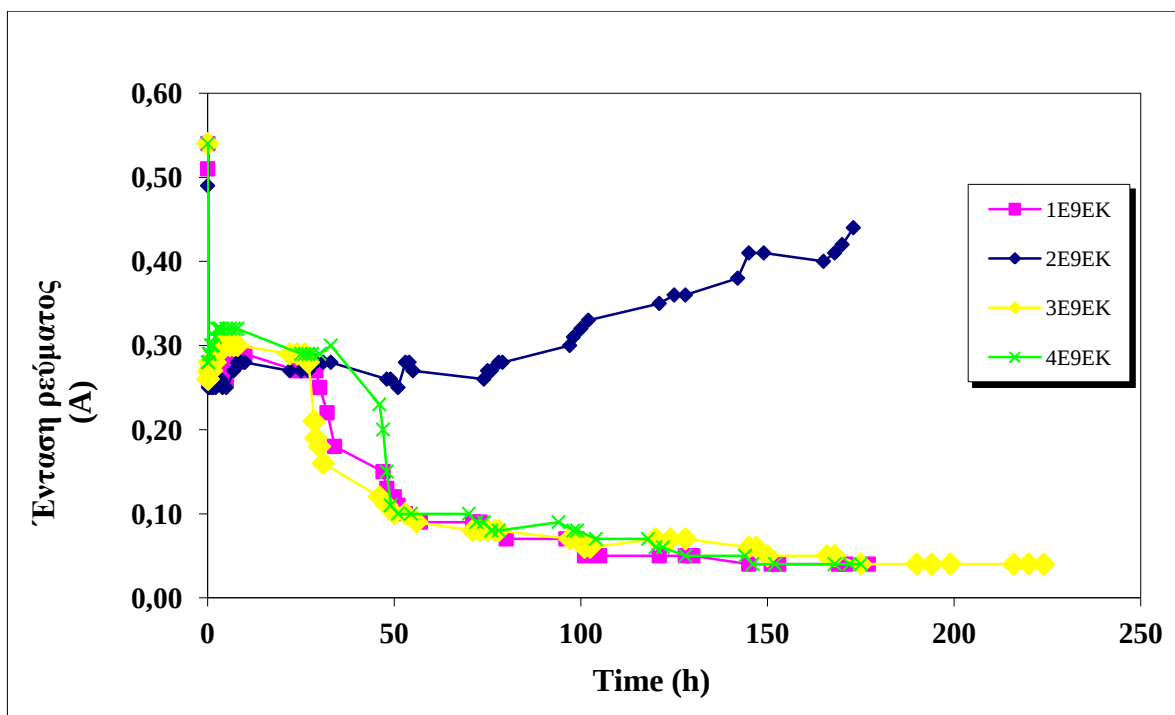
Η ένταση εξαρτάται από την αγωγιμότητα του εδάφους η οποία εξαρτάται από την συγκέντρωση των ιοντικών ειδών που βρίσκονται στο ρευστό που διαπερνά το έδαφος. Όσο υψηλότερη είναι η ιοντική συγκέντρωση, τόσο υψηλότερη και η ένταση που διαπερνά το έδαφος. Όπως παρατηρήθηκε η ένταση στα πειράματα 1E9EK, 3E9EK και 4E9EK ξεκίνησε περίπου στα 0,5 A σημείωσε μια μικρή ανοδική τάση στην αρχή όπου

και στις τρεις περιπτώσεις στο υψηλότερο σημείο έφτασε τα 0.54 A και μετά ξεκίνησε μια καθοδική πορεία που έφτασε κοντά στο 0.04 όπου και ολοκληρώθηκαν τα πειράματα. Αυτή η αρχική αύξηση οφείλεται στο χαμηλό pH που δημιουργήθηκε στο έδαφος λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού.

Η καθοδική πορεία που ακολουθεί το ρεύμα οφείλεται εκτός από τη φυσιολογική ελάττωση της ικανότητας των διαλυμάτων, στην καθίζηση των μη αγωγικών σωματιδίων ιζήματος ή εξάντληση των κινητών ιόντων.

Στα πειράματα 3E9EK και 4E9EK που χρησιμοποιήθηκε Poloxamer 407 και Nonidet P40 παρατηρείται μια μικρή πτώση στο ρυθμό με τον οποίο ελαττώνεται η ένταση του ρεύματος. Αυτή η πτώση πιθανόν οφείλεται στην δημιουργία OH^- από τα νεοεισαχθέντα διαλύματα στην άνοδο που εξουδετέρωσαν τα H^+ .

Ωστόσο παρατηρείται ότι στο πείραμα 2 E9EK που χρησιμοποιήθηκε EDTA η ένταση του ρεύματος παρουσιάζει μια συνεχή αύξηση. Αυτό συμβαίνει επειδή για να σχηματιστεί διάλυμα EDTA πρέπει να προηγηθεί διάλυση σε NaOH. Όταν εισάγονται Na^+ και OH^- , τα OH^- εξουδετερώνουν τα H^+ που παράγονται στην άνοδο, ενώ τα Na^+ ηλεκτρομεταναστεύουν προς την κάθοδο γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος. Η μικρή αύξηση του ρεύματος με την προσθήκη NaOH οφείλεται πιθανόν στη διαταραχή της κινητοποίησης των ιόντων.



Σχήμα 4.1: Διακύμανση έντασης ρεύματος για την πρώτη σειρά πειραμάτων

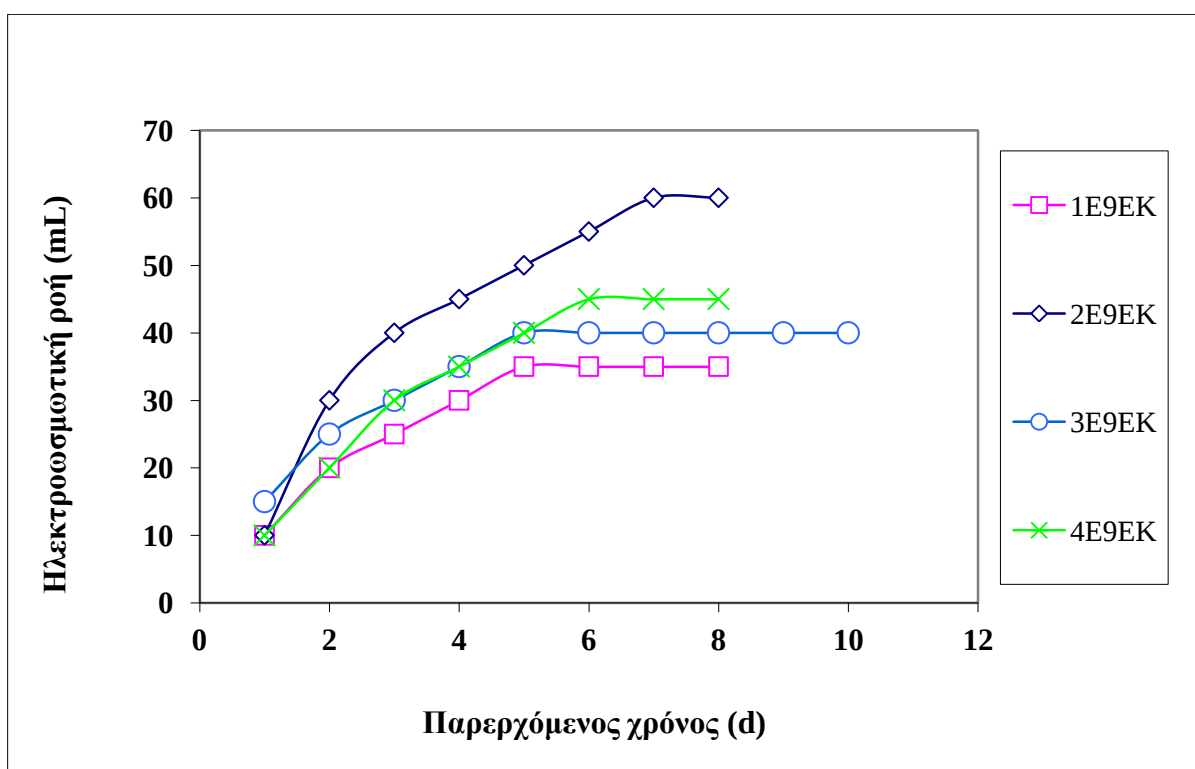
➤ Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής (EOF) ιζήματος

Η ηλεκτροωσμωτική ροή όπως διακρίνεται στο διάγραμμα 4.4 που ακολουθεί για τα πειράματα 1E9EK, 3E9EK και 4E9EK κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα από 30 ml έως 40 mL.

Αυτό εξηγείται με τη θεωρία του Helmholtz–Smoluchowski. Σύμφωνα με την θεωρία αυτή το απιονισμένο νερό έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά η οποία βοηθάει στην EOF. Επίσης, το γεγονός ότι το κλάσμα εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν κοκκομετρίας <2mm και κατατάσσεται στην κατηγορία της άμμου (S) αποτελεί παράγοντα που λειτουργεί ανασταλτικά στην παραγωγή και μετακίνηση της EOF. Δεδομένου ότι τα ιζήματα με ποσοστά υψηλότερο από το 30% στο 45 μm κλάσμα μεγέθους είναι αυτά που χρησιμοποιούνται συνήθως στη βιβλιογραφία και που προτιμώνται ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη EOF. Ωστόσο, για την επίτευξη των

αποτελεσμάτων που θα προσομοιώνουν καλύτερα τις πραγματικές συνθήκες του πεδίου το ίζημα χρησιμοποιήθηκε ως έχει καθώς δεν παρασκευάστηκε κανένα υποκατάστατο επιτυγχάνοντας έτσι ακόμα μία καινοτομία.

Για το πείραμα 2E9EK η EOF ανήλθε σε λίγο υψηλότερα επίπεδα περίπου 60 mL μέχρι να σταματήσει. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο ότι το διάλυμα του NaOH που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό διαλύματος 0,1M EDTA, προσέφερε Na^+ τα οποία ενισχύουν το ρεύμα συνετέλεσαν στη δημιουργία ικανοποιητικής EOF.



Σχήμα 4.2 : Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για την πρώτη σειρά πειραμάτων

4.2.2 Διακύμανση pH, redox, EC και κατανάλωσης ενέργειας στις δεξαμενές ανόδου-καθόδου για την 1^η σειρά πειραμάτων

➤ Διακύμανση pH

Το σχήμα 4.1 δείχνει τις μετρήσεις pH του διαλύματος όσον αφορά τα πειράματα της πρώτης σειράς.

Η διακύμανση του pH στο έδαφος γενικά εξαρτάται από την χωρική κατανομή των ρύπων, την όξινη/βασική ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους, τη χημική σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, και την κατεύθυνση της ηλεκτροωσμωτικής ροής.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων, λόγω των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης, παρατηρείται το γεγονός ότι παράγονται στην άνοδο υδρογονοκατιόντα (H^+) προκαλώντας έτσι τιμές pH περίπου στο 4, ενώ τα OH^- που παράγονται στην κάθοδο προκαλούν αύξηση στο pH, περίπου στο 12. Το χαμηλό pH κοντά στην άνοδο μπορεί να οφείλεται στην απόφραξη του γραφίτη κοντά στην άνοδο, γεγονός που προκλήθηκε λόγω της μετανάστευσης λεπτών σωματιδίων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου με υψηλή ένταση.

Αυτή η συμπεριφορά είναι φυσιολογική για το πείραμα 1E9EK και προκύπτει λόγω της ηλεκτρόλυσης του απιονισμένου νερού που χρησιμοποιείται στην άνοδο και την κάθοδο. Οι υψηλότερες τιμές του pH συναντώνται στο κέντρο του κελιού και προς το μέρος της καθόδου ενώ όσο προχωράμε προς τα άκρα οι τιμές μειώνονται.

Αυτό το εύρος των διακυμάνσεων στο pH από την άνοδο προς την κάθοδο θα ήταν ακόμα μεγαλύτερο αν δεν γινόταν αντικατάσταση των διαλυμάτων

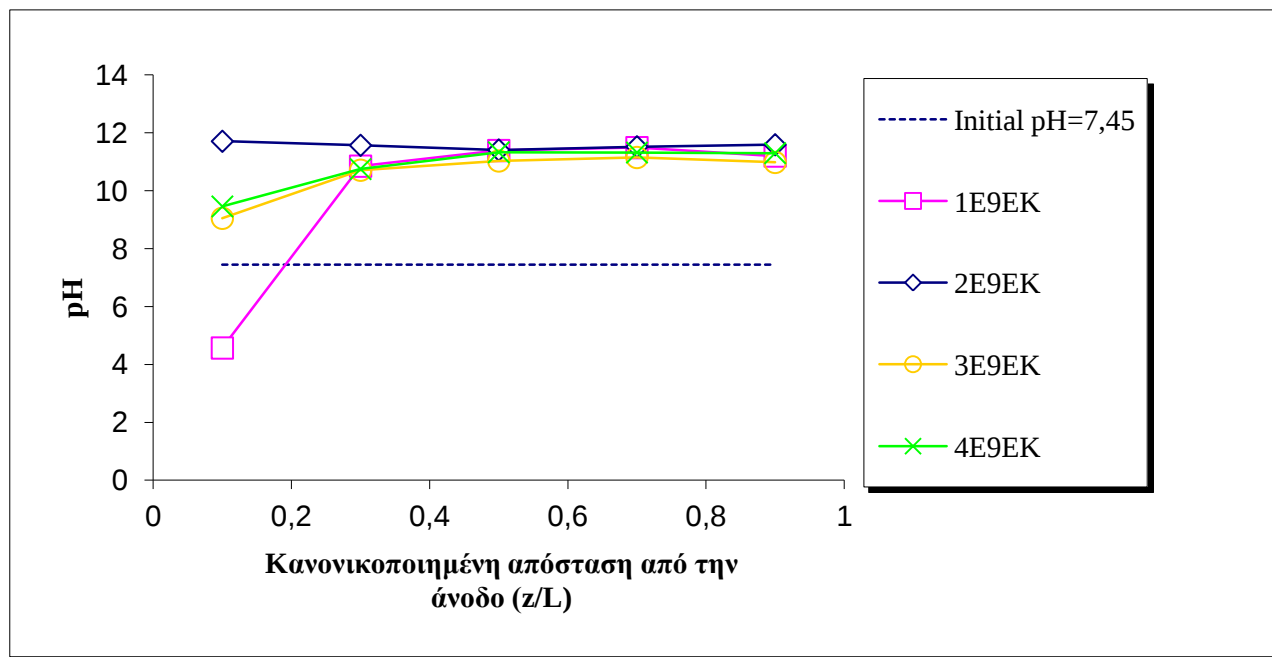
στην άνοδο και την κάθοδο λόγω διάβρωσης των συρμάτων χαλκού της ανόδου, τουλάχιστον μια φορά ημερησίως, ειδικά τις πρώτες μέρες.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε NaOH για την παρασκευή του EDTA που τοποθετείται στην άνοδο του κελιού το pH διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα, το οποίο λειτούργησε θετικά για τη δημιουργία EOF.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν μη ιονικά τασιενεργά το pH διατηρήθηκε υψηλό σε όλο το μήκος του δείγματος και παρουσίασε τιμές από 9 (στην άνοδο του 3E9EK και του 4E9EK) έως σχεδόν 12 (στην κάθοδο του 2E9EK, του 3E9EK και

του 4E9EK). Αυτό σε συνδυασμό με το αρνητικό redox που αναλύεται στη συνέχεια υποδεικνύουν την επικράτηση των αναγωγικών συνθηκών.

Στο διάγραμμα 4.3 που ακολουθεί παρουσιάζεται η διακύμανση του pH σε σχέση με την άνοδο.



Σχήμα 4.3: Διακύμανση pH για την πρώτη σειρά πειραμάτων

➤ Διακύμανση redox ιζήματος για την πρώτη σειρά πειραμάτων

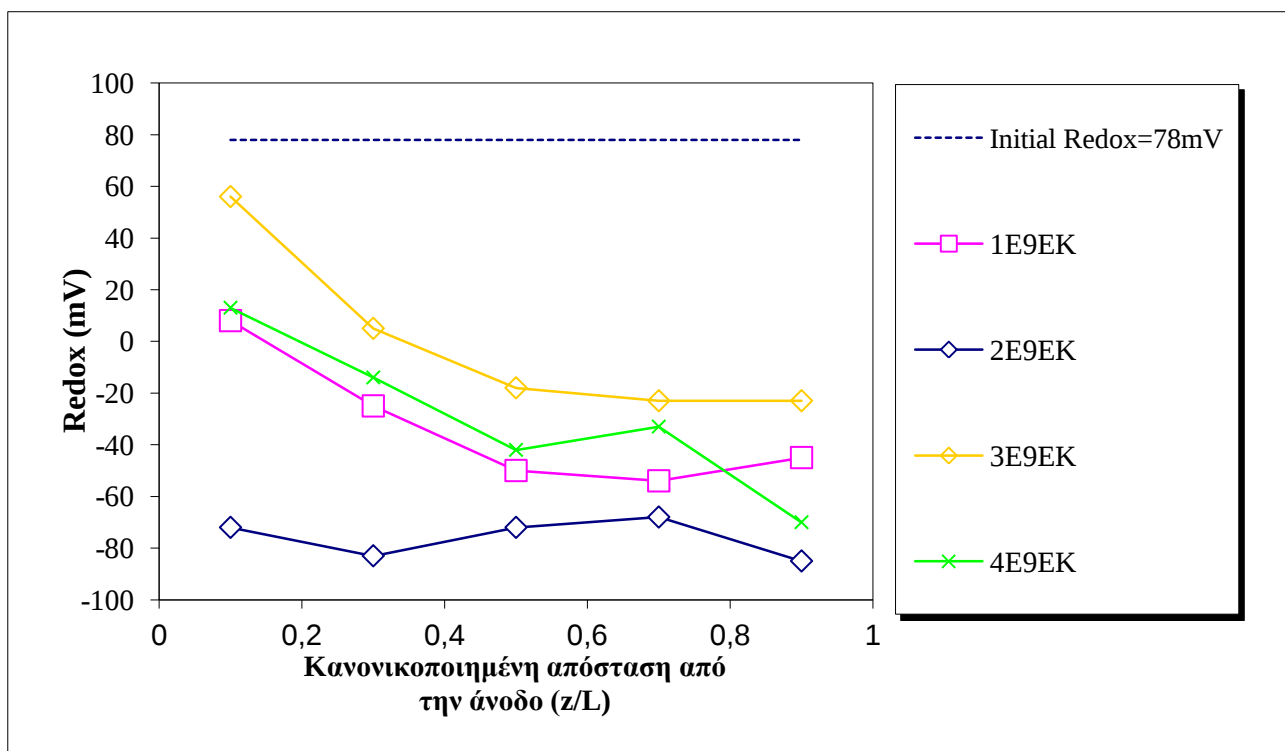
Το redox που παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.4 καταδεικνύει τις πιο αρνητικές του τιμές στο κέντρο και προς το μέρος της καθόδου και θετικές τιμές περισσότερο στο άκρο της ανόδου. Αυτό είναι αποτέλεσμα της εκκένωσης των ηλεκτρονίων από την άνοδο μέσω εξωτερικής πηγής ενέργειας. Χαμηλό pH και αυξημένο redox οδηγούν στη δημιουργία οξειδωτικού περιβάλλοντος που βοηθάει στην μετακίνηση των μετάλλων.

Στο πείραμα 1E9EK που χρησιμοποιήθηκε και στα δυο διαμερίσματα απιονισμένο νερό οι τιμές του redox κυμαίνονται από 8 mV (άνοδος) έως -54. Η χαμηλότερη τιμή

παρατηρείται λίγο πριν την κάθοδο. Αυτό το εύρος τιμών υποδεικνύει οξειδωτικές συνθήκες στην άνοδο και συνθήκες μείωσης στην κάθοδο. Οι υψηλές τιμές redox στην άνοδο όπως προαναφέρθηκε είναι αποτέλεσμα της εκκένωσης ηλεκτρονίων από την άνοδο, και οι χαμηλές τιμές redox στην κάθοδο προκύπτουν λόγω της εισροής ηλεκτρονίων από την πηγή ενέργειας.

Στο πείραμα 2E9EK όπου χρησιμοποιήθηκε EDTA στο κελί της ανόδου διαπιστώθηκαν τιμές κυμαινόμενες από -68 έως -85. Οι υψηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν κοντά στην άνοδο και οι χαμηλότερες στην κάθοδο.

Στα πειράματα 3E9EK και 4E9EK όπου χρησιμοποιήθηκαν Poloxamer 407 και Nonidet P40, αντίστοιχα, παρατηρείται όπως και στο πρώτο πείραμα, μία πτωτική τάση από την άνοδο προς την κάθοδο. Ωστόσο, η κύρια διαφορά στα δυο πειράματα οφείλεται στο γεγονός ότι οι τιμές redox του 3E9EK είναι σταθερά μεγαλύτερες από αυτές του 4E9EK, γεγονός που οφείλεται κυρίως στο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε. Αυτό που παρατηρήθηκε και στα τέσσερα πειράματα της πρώτης σειράς είναι ότι οι τιμές του redox κυμάνθηκαν πολύ κάτω απ' την αρχική τιμή. Αυτό είναι αποτέλεσμα των διαλυμάτων μέσω της ηλεκτροκινητικής μεθόδου.



Σχήμα 4.4: Διακύμανση redox για την πρώτη σειρά πειραμάτων

➤ Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) ιζήματος

Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα στο ίζημα εκφράζει στην ουσία την ποσότητα όξινων ιοντικών σωματιδίων και εξαρτάται από την ιοντική δύναμη .

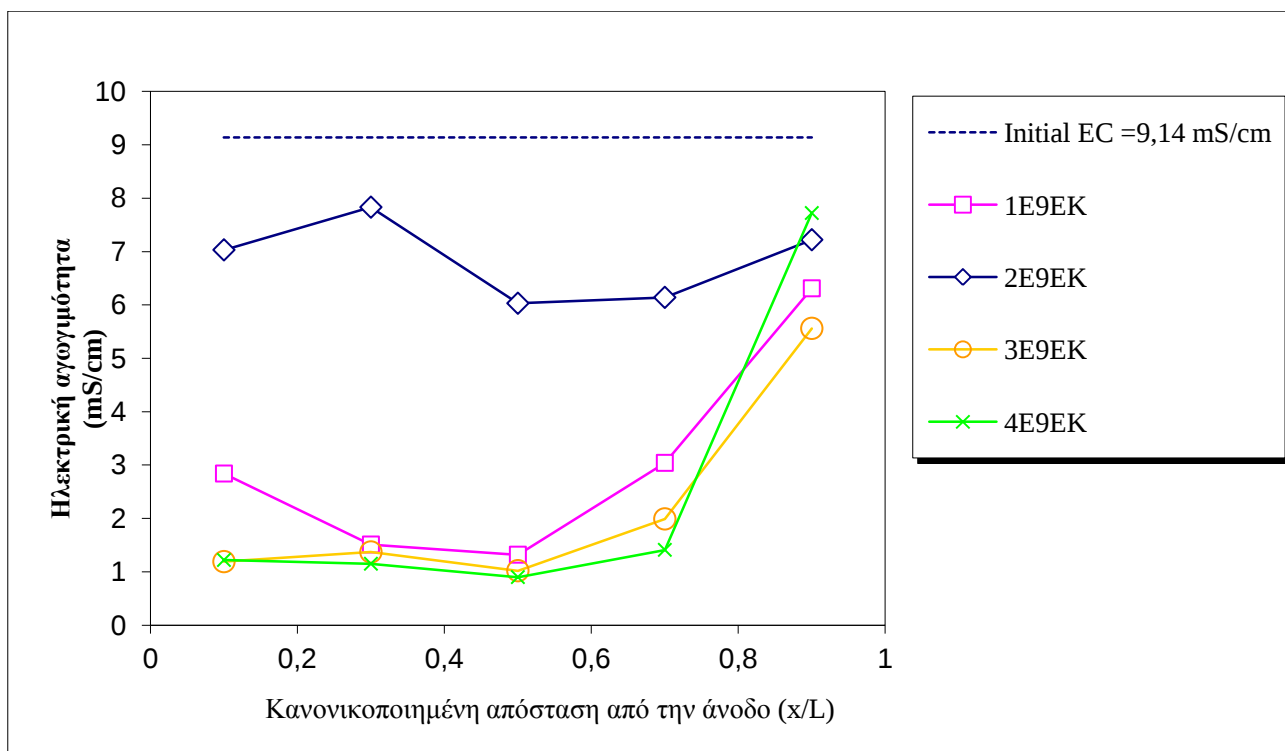
Δίνεται από τη σχέση :

$$G = \frac{I}{V} \quad (4-1)$$

Είναι εμφανής στην πρώτη σειρά πειραμάτων μια τάση αύξησης προς την δεξαμενή της καθόδου. Σε περίπτωση αυξημένης μετακίνησης ιόντων θα έπρεπε να λάβει χώρα το αντίθετο. Αυτό συμβαίνει όμως επειδή δεν υφίσταται μετακίνηση ιοντικών ειδών από την κάθοδο προς την άνοδο.

Στο πείραμα 1E9EK που χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό παρατηρήθηκε μία ανοδική πορεία από την άνοδο προς την κάθοδο. Καθώς τα ιόντα μετακινούνται η ηλεκτρική αγωγιμότητα τείνει να πέσει. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχουν κοντά στην άνοδο υψηλά ποσά ιοντικών που μεταναστεύουν από την κάθοδο ή η διαλυτοποίηση των μετάλλων.

Όσον αφορά τα πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια και τασιενεργά, η ηλεκτρική αγωγιμότητα ξεκινάει από τιμές 1 mS/cm στην άνοδο και φτάνει σε τιμές 8 mS/cm κοντά στην κάθοδο. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του δείγματος για τα πειράματα 2E9EK, 3E9EK και 4E9EK διατηρήθηκε σε χαμηλά επίπεδα σε σχέση με την αρχική ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αυτή η παρατήρηση σχετίζεται με την προσρόφηση των τοξικών μετάλλων εξαιτίας του υψηλού pH που μετρήθηκε σε όλη την κλίνη των ιζημάτων.



Σχήμα 4.5 Διάγραμμα διακύμανσης ηλεκτρικής αγωγιμότητας για την πρώτη σειρά πειραμάτων

➤ Ενεργειακή κατανάλωση

Η ενεργειακή κατανάλωση και πως διαφοροποιήθηκε από πείραμα σε πείραμα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Πιο συγκεκριμένα στο πείραμα 1E9EK που χρησιμοποιήθηκε και στα δύο κελιά απιονισμένο νερό, η ενεργειακή κατανάλωση ανέρχεται σε 987.63 kWh/m³. Στο πείραμα 2E9EK η ενεργειακή κατανάλωση φτάνει πολύ υψηλές τιμές αγγίζοντας τις 2799.46 kWh/m³. Αυτό πιθανότατα προέρχεται από την προσθήκη του EDTA και το γεγονός ότι η ένταση αυξάνεται συνεχώς αντί να επέρχεται πτώση όπως στα υπόλοιπα πειράματα.

Στο πείραμα 3E9EK που προστέθηκε Poloxamer 407, παρατηρείται πτώση της τάσης και η ενεργειακή κατανάλωση ανέρχεται στις 1110.04 kWh/m³.

Τέλος, στο πείραμα 4E9EK που χρησιμοποιήθηκε Nonidet P40 η τάση είναι πτωτική και υπολογίστηκε στις 1152.24 kWh/m³.

Επομένως, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση μέχρι το τέλος του πειράματος παρατηρήθηκε στο πείραμα 1E9EK. Στο πείραμα 2E9EK,

το οποίο τερματίστηκε λόγω της συνεχούς αύξησης του ρεύματος όπως εξάλλου είναι προφανές, η ενεργειακή κατανάλωση θα συνέχιζε την αυξητική τάση.



Σχήμα 4.6 Διάγραμμα ενεργειακής κατανάλωσης για τη σειρά πειραμάτων 1

4.2.3 Διακύμανση συγκέντρωσης τοξικών μετάλλων για τη 1^η σειρά πειραμάτων

Όπως είναι γνωστό σε χαμηλό pH τα μέταλλα έχουν την τάση να εκροφόνται από το έδαφος και να παρευρίσκονται στο διάλυμα ως θετικά φορτισμένα ιόντα. Σε υψηλότερα pH, η διαλυτότητα των μετάλλων μειώνεται με τον σχηματισμό υδροξειδίων. Σε πιο υψηλά pH η διαλυτότητα των μετάλλων ίσως αυξάνεται λόγω του σχηματισμού διαλυτών συμπλόκων, τα οποία μπορεί να είναι φορτισμένα, ουδέτερα ή αρνητικά ιόντα.

Λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού, το pH κοντά στην περιοχή της ανόδου και

για απόσταση 20 cm από την άνοδο μειώνεται στο 4 και είναι αρκετά χαμηλότερο από την αρχική τιμή του εδάφους.

Η απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων και στα τέσσερα πειράματα της πρώτης σειράς δεν ανήλθε σε πολύ υψηλά επίπεδα. Όπως προκύπτει η προσθήκη κάποιου ηλεκτρολυτικού διαλύματος σε χαμηλή συγκέντρωση δεν προσδίδει κάποια ρυθμιστική ικανότητα στην τάση αύξησης του pH του εδάφους κοντά στη κάθοδο.

Στα διαγράμματα 4.7 έως 4.10 διακρίνεται η κατανομή μολύβδου (Pb), χαλκού (Cu), νικελίου (Ni) και ψευδαργύρου (Zn), χρώμιου (Cr) και αρσενικού (As) για την πρώτη σειρά πειραμάτων .

Στο πείραμα 1E9EK που χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά απιονισμένο νερό στην άνοδο και την κάθοδο τα τοξικά μέταλλα επέδειξαν ποσοστά απομάκρυνσης από 3.46 (Ni) έως 21.8% (Zn), αντίστοιχα. Ο μολύβδος, ο ψευδάργυρος και ο χαλκός όπως προκύπτει από το σχήμα συσσωρεύτηκαν κοντά στην άνοδο αλλά παράλληλα επέδειξαν μία απομάκρυνση μαζί με τον ψευδάργυρο και το αρσενικό. Το χρώμιο εξαπλώθηκε ομοιόμορφα σε όλο το κελί καθώς ήταν πιθανό να ξεπλύθηκε μέσα στο θάλαμο ανόδου ή να προσροφήθηκε στην άνοδο από τα ηλεκτρόδια γραφίτη.

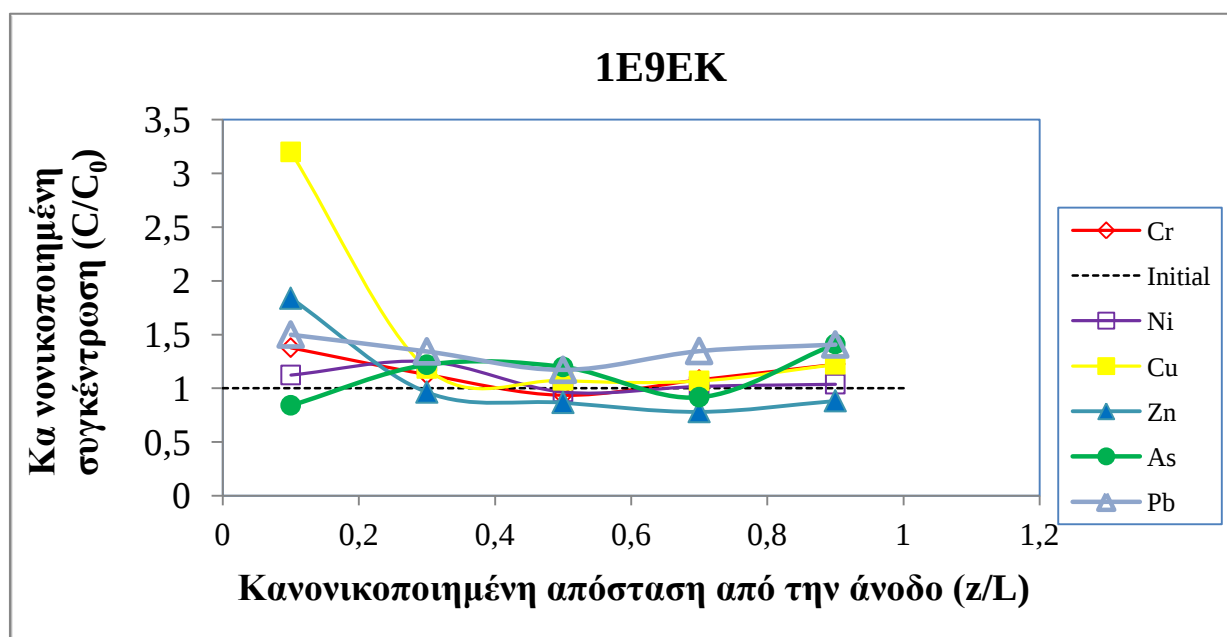
Τα τοξικά μέταλλα στην περίπτωση που υφίσταται στην άνοδο EDTA και στην κάθοδο απιονισμένο νερό παρουσιάζουν χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης από 7.4% για το χρώμιο έως 15.5% για τον ψευδάργυρο. Ο ψευδάργυρος, το χρώμιο και το νικέλιο κυμάθηκαν ομοιόμορφα σε όλο το κελί ενώ ο χαλκός και ο μολύβδος είχαν μηδενική απομάκρυνση. Το αρσενικό συγκεντρώθηκε σε μεγάλο βαθμό στο κέντρο του κελιού και επέδειξε ποσοστό απομάκρυνσης 10.5%.

Στο πείραμα 3E9EK που χρησιμοποιήθηκε Poloxamer 407 στη άνοδο έλαβε χώρα μια εντελώς διαφορετική συμπεριφορά στην απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων. Το χρώμιο είχε σχεδόν μηδενική απομάκρυνση 0.23%, ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης του νικελίου αυξήθηκε ραγδαία και έφτασε στο 20.7%. Αύξηση παρατηρήθηκε και στα ποσοστά απομάκρυνσης του ψευδαργύρου 25.3 % και του αρσενικού 16.8%. Αυτή η συμπεριφορά σχετίζεται άμεσα με την καθίζηση και τη μεταφορά των τοξικών μετάλλων σε όλο το μήκος του κελιού **(Hahladakis et al,2013)**.

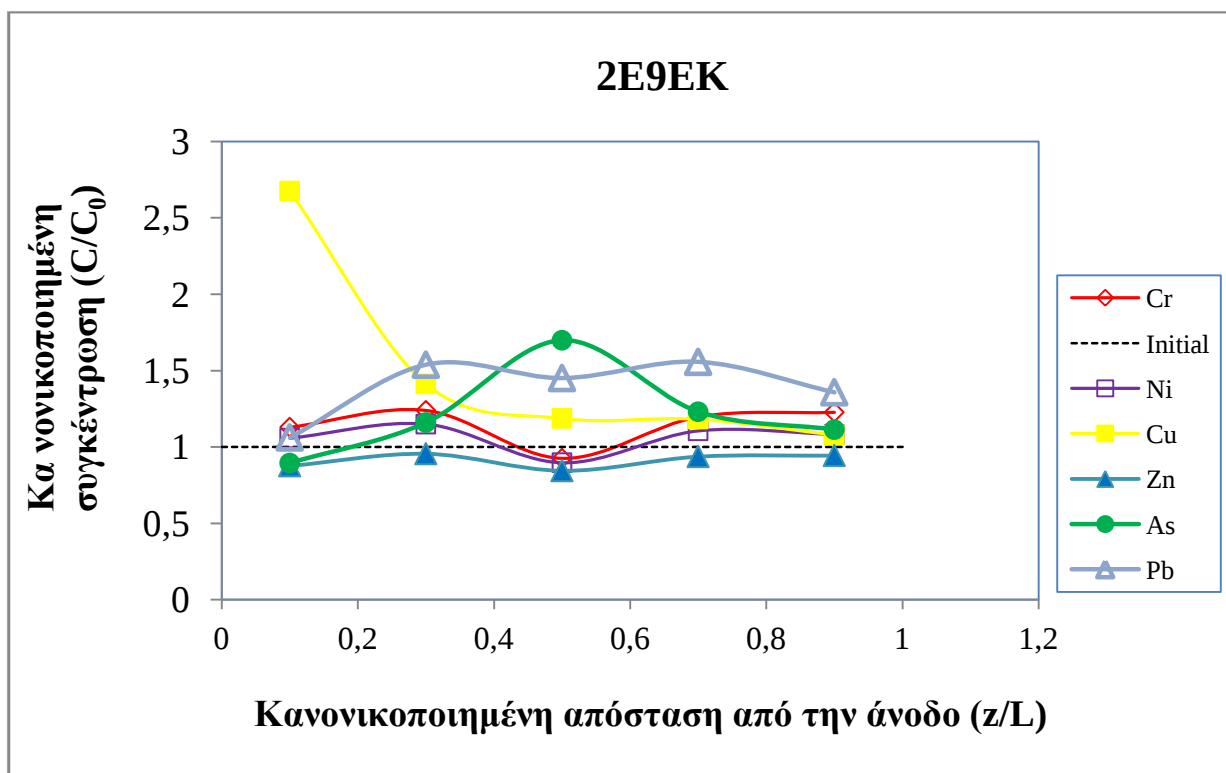
Για άλλη μια φορά ο μόλυβδος είχε μηδενική απομάκρυνση και ο χαλκός έφτασε σε ένα ποσοστό μόλις 3%. Αυτή η αλλαγή οφείλεται πιθανότατα στην εισαγωγή του Poloxamer 407 .

Στο πείραμα 4E9EK που τοποθετήθηκε στην άνοδο Nonidet P40 παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά στο αρσενικό και τον ψευδάργυρο με ποσοστά απομάκρυνσης 13.1 και 27.9% αντίστοιχα. Όπως διακρίνεται στο διάγραμμα 4.10 τα προαναφερθέντα τοξικά μέταλλα έχουν την ίδια συμπεριφορά σε όλο το μήκος του κελιού όπως στο πείραμα 3E9EK. Ο μόλυβδος και ο χαλκός είχαν μηδενική απομάκρυνση όπως στα δύο πρώτα πειράματα με το χαλκό να συσσωρεύεται κοντά στο άκρο της ανόδου. Ωστόσο, η μεγαλύτερη απομάκρυνση στην πρώτη σειρά πειραμάτων σημειώθηκε στον ψευδάργυρο με ποσοστό 27.9% ενώ σχετικά μεγάλη απομάκρυνση είχαμε και στο αρσενικό με 13 %. Αύξηση παρατηρήθηκε και στο ποσοστό του νικελίου που προφανώς επηρεάστηκε από το τασιενεργό που χρησιμοποιήθηκε .

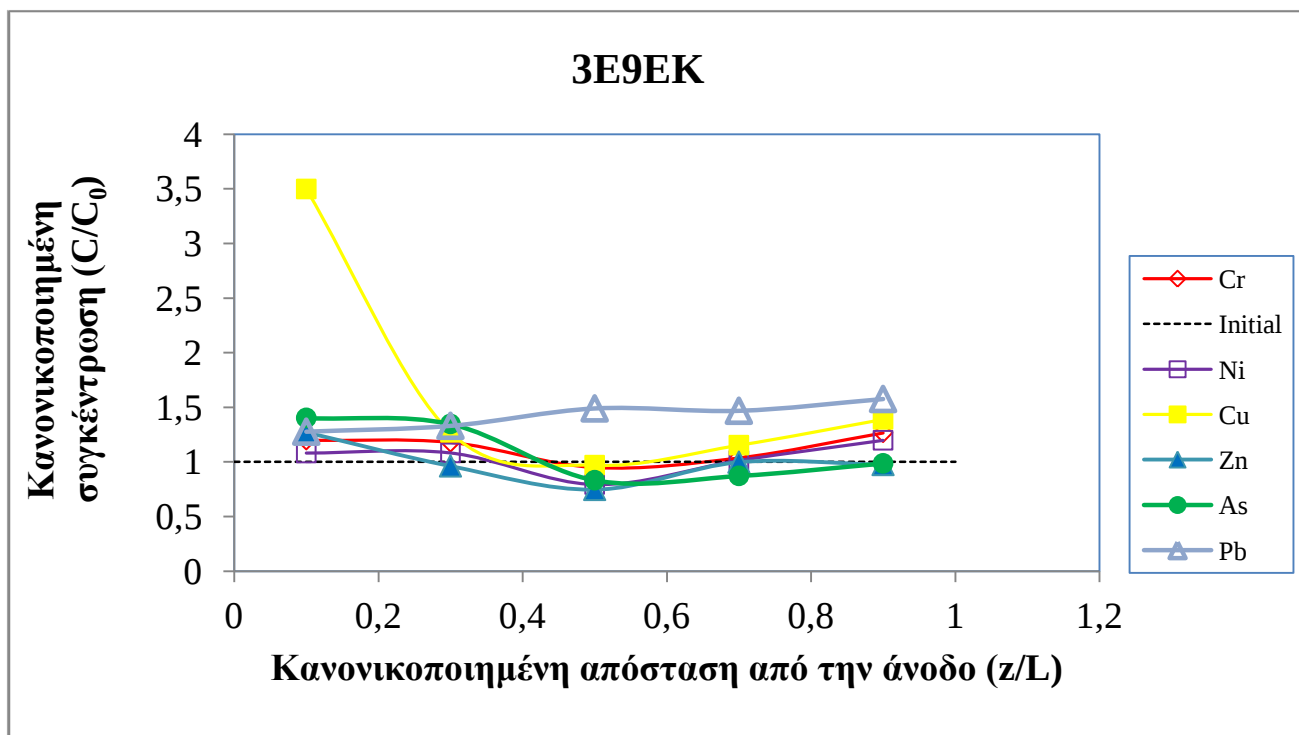
Επιπλέον, λόγω της υψηλής ρυθμιστικής ικανότητας του εδάφους, οι μεταβολές του pH δεν ήταν πολύ σημαντικές κατά μήκος του δείγματος, με αποτέλεσμα η εκρόφιση των περισσότερων μετάλλων να λάβει χώρα σε μικρό βαθμό.



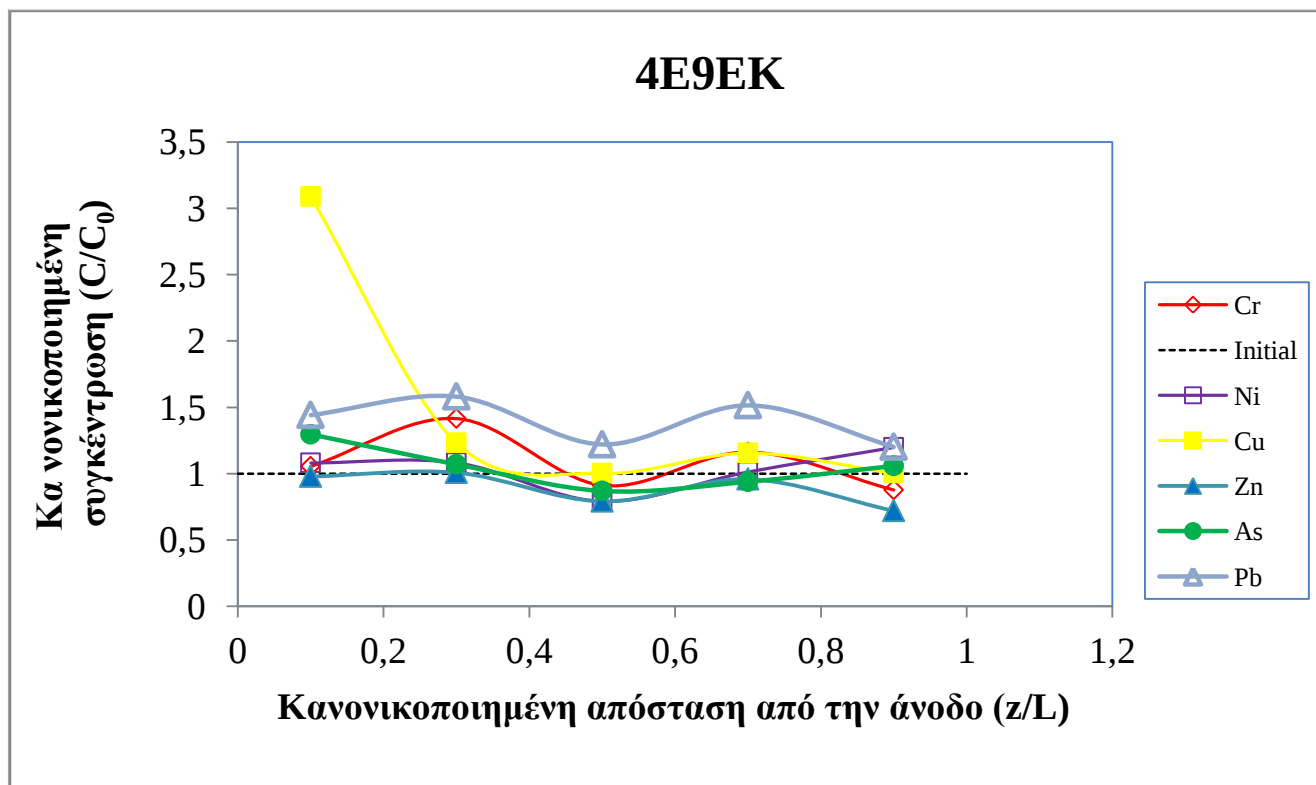
Σχήμα 4.7: Κατανομή τοξικών μετάλλων για το πείραμα 1E9EK



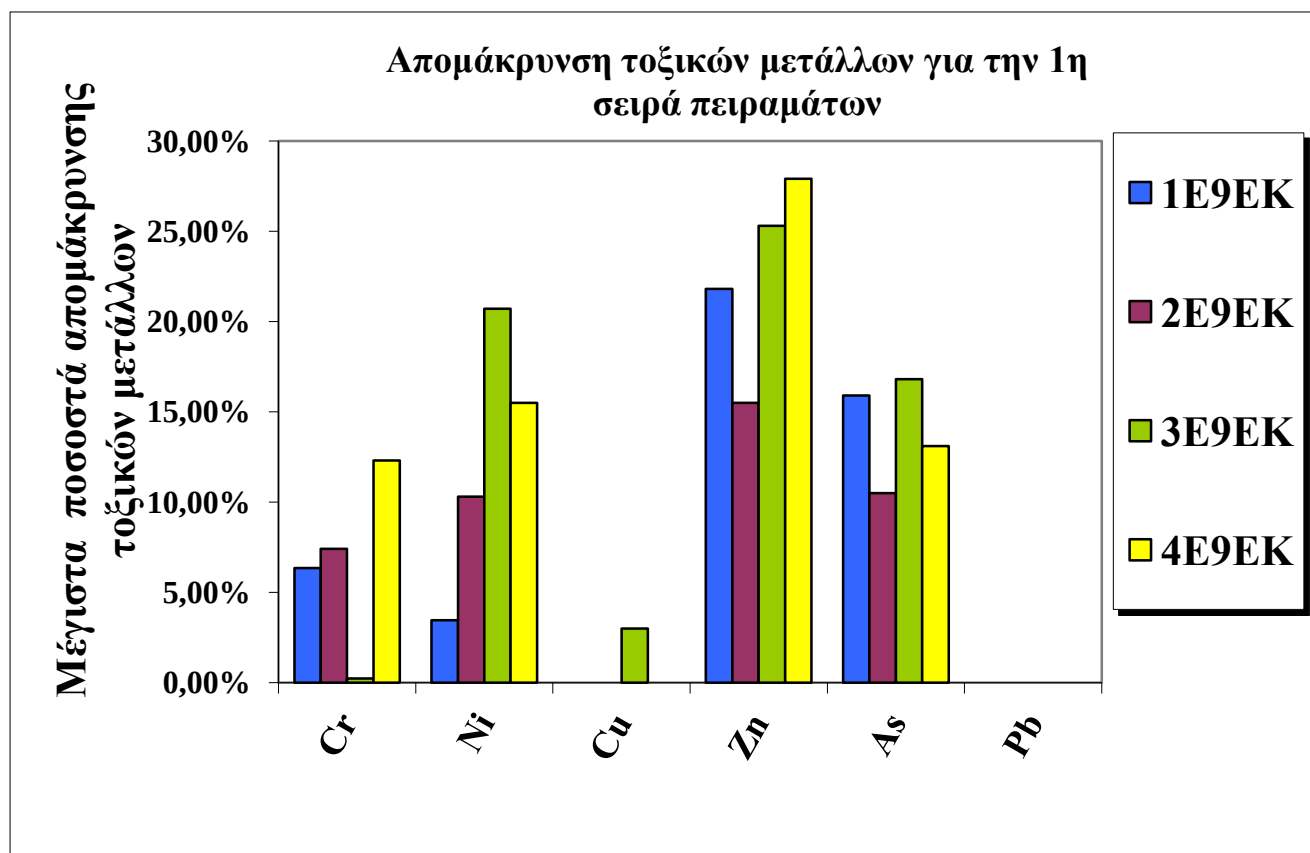
Σχήμα 4.8: Κατανομή τοξικών μετάλλων για το πείραμα 2E9EK



Σχήμα 4.9: Κατανομή τοξικών μετάλλων για το πείραμα 3E9EK



Σχήμα 4.10: Κατανομή τοξικών μετάλλων για το πείραμα 4E9EK



Σχήμα 4.11: Ποσοστά απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων για το πείραμα 4E9E

4.2.4 Διακυμάνσεις συγκεντρώσεων PAHs για τη πρώτη σειρά πειραμάτων

Τα τασιενεργά έχουν την ικανότητα να μειώνουν την επιφανειακή τάση και να διαλυτοποιούν τα PAHs σχηματίζοντας μικκύλια. Πολλοί ερευνητές παρατήρησαν χαμηλή απομάκρυνση στην περίπτωση χρήσης τασιενεργού στο κελί της ανόδου. Η χρήση μη ιονικών τασιενεργών, τα οποία έχουν χαμηλά CMCs και υψηλή τοξικότητα ενώ παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα, έχει αποδειχτεί πολύ αποτελεσματική.

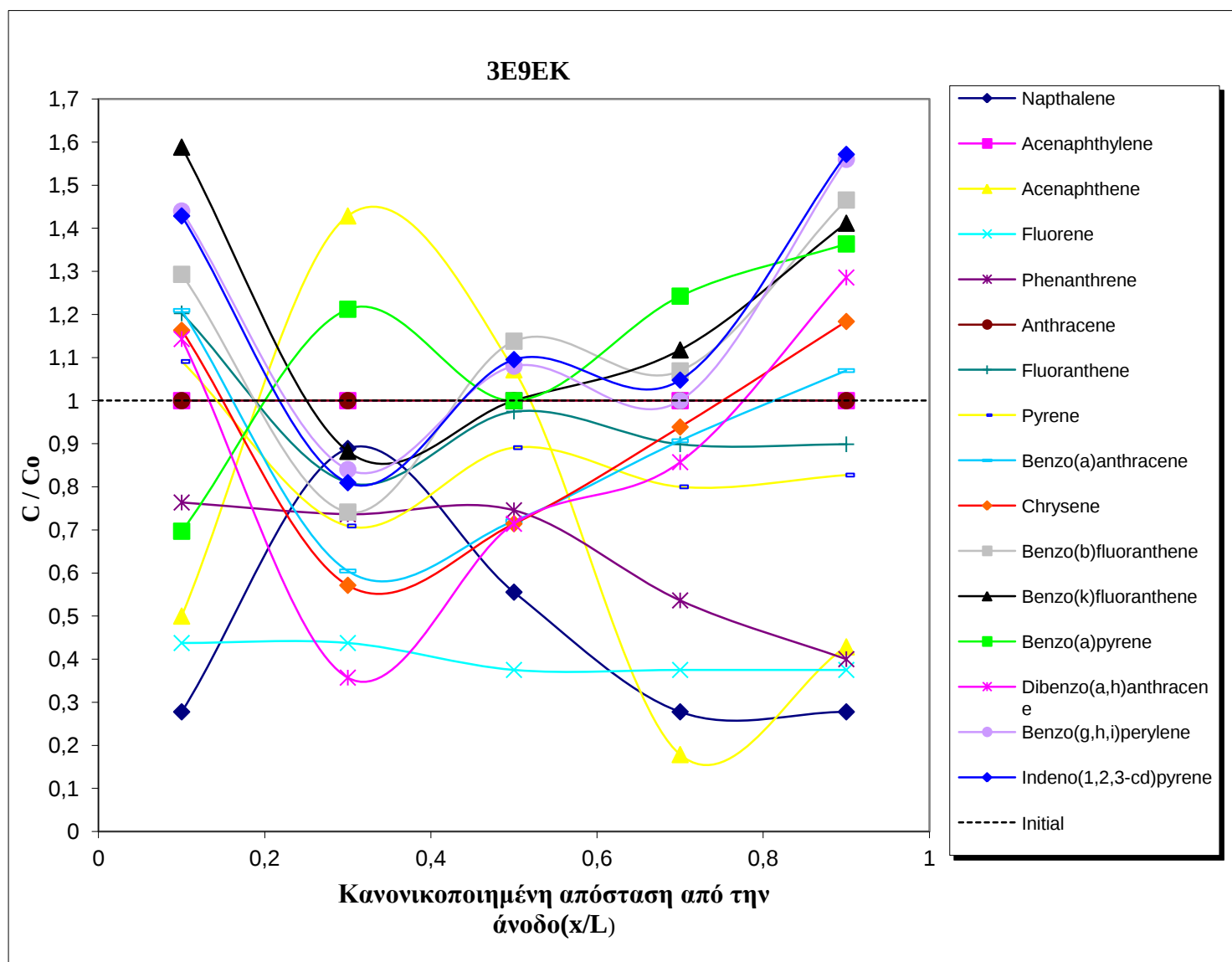
Στο πείραμα 3E9EK που χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό στην κάθοδο και Poloxamer 407 στην άνοδο παρατηρήθηκε σύμφωνα με το διάγραμμα 4.11 απομάκρυνση των βαρέων PAHs από την άνοδο και απομάκρυνση των ελαφριών PAHs από την κάθοδο.

Επίσης, διαπιστώνεται ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης επέρχονται στην ναφθαλίνη, στην ακεναφθίνη και στο διβενζο(α,h)ανθρακένιο (απομάκρυνση 80-90%). Απομάκρυνση κοντά στο 40% παρατηρείται στην περίπτωση του βενζο(α)ανθρακένιου και του χρυσένιου ενώ τα υπόλοιπα PAHs έχουν ποσοστό απομάκρυνσης κάτω από 20%. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται κυρίως στην υψηλή διαλυτική ικανότητα του νεοεισαχθέντος τασιενεργού. Αφού χρησιμοποιήθηκε σε συγκεντρώσεις πολύ μεγαλύτερες από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλλίων (CMC) σχηματίστηκαν πολλά μικύλια με αποτέλεσμα να αυξηθεί η διαλυτική του ικανότητα παρά τη χαμηλή ηλεκτροοσμωτική ροή του (EOF). Το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης υπολογίζεται στο 25.32%.

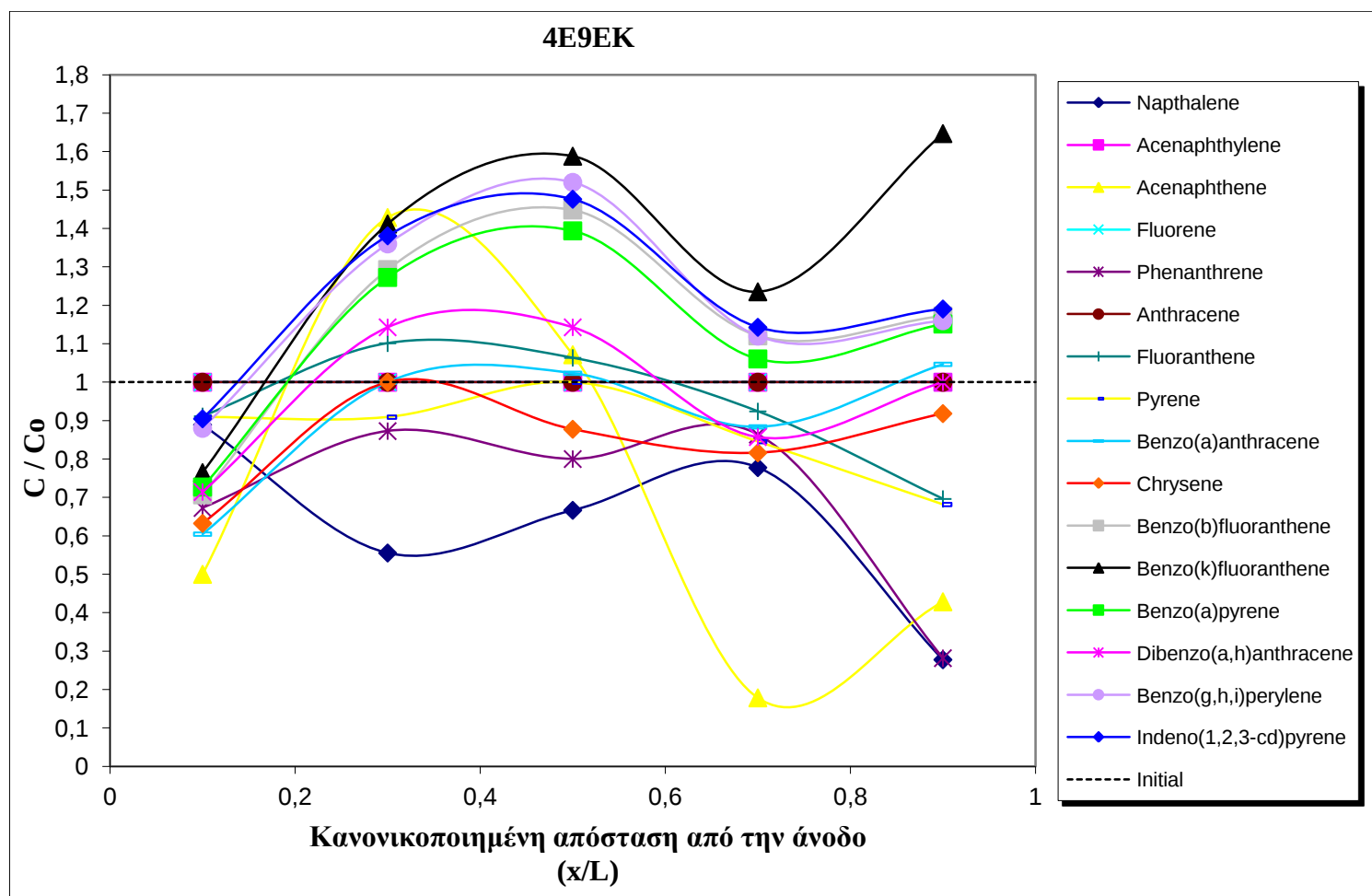
Στην περίπτωση του πειράματος 4E9EK όπου χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό στο κελί της καθόδου και Nonidet P40 στο κελί της ανόδου, διαπιστώθηκαν παρόμοιες διακυμάνσεις.

Τα ποσοστά απομάκρυνσης των PAHs όπως προκύπτουν από το διάγραμμα 4.13 για το φαινανθρένιο ανέρχεται σε 71.8 % ποσοστό απομάκρυνσης και ακολουθεί το ακεναφθένιο με ποσοστό απομάκρυνσης 64.2%, γεγονός που υποδεικνύει την αποτελεσματικότητα του μη ιονικού τασιενεργού που χρησιμοποιήθηκε. Η απομάκρυνση του φαινανθρένιου προς την κάθοδο είναι αποτέλεσμα της διαλυτοποίησης, της ηλεκτροοσμωτικής ροής και της συγκέντρωσης των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν (Krishna R Reddy, 2006).

Σε συγκεντρώσεις μεταξύ 30 και 40 % κυμαίνονται το πυρένιο, το χρυσένιο, το φθορανθένιο και το βενζο(α)ανθρακένιο. Τα υπόλοιπα PAHs έχουν τιμές χαμηλότερες από 30% και σε αυτά περιλαμβάνονται το βενζο(b)φθορανθένιο, το βενζο(k)φθορανθένιο, το βενζο(α)πυρένιο και το διβενζο(α,h) ανθρακένιο. Το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης υπολογίζεται στο 21,11%. Διακρίνεται επίσης μια συσσώρευση των PAHs κοντά στην άνοδο. Αυτό πιθανότατα συμβαίνει λόγω χαμηλής ηλεκτροωσμωτικής ροής καθώς όσο υψηλότερη είναι η ηλεκτροωσμωτική ροή τόσο μεγαλύτερη απομάκρυνση λαμβάνει χώρα.



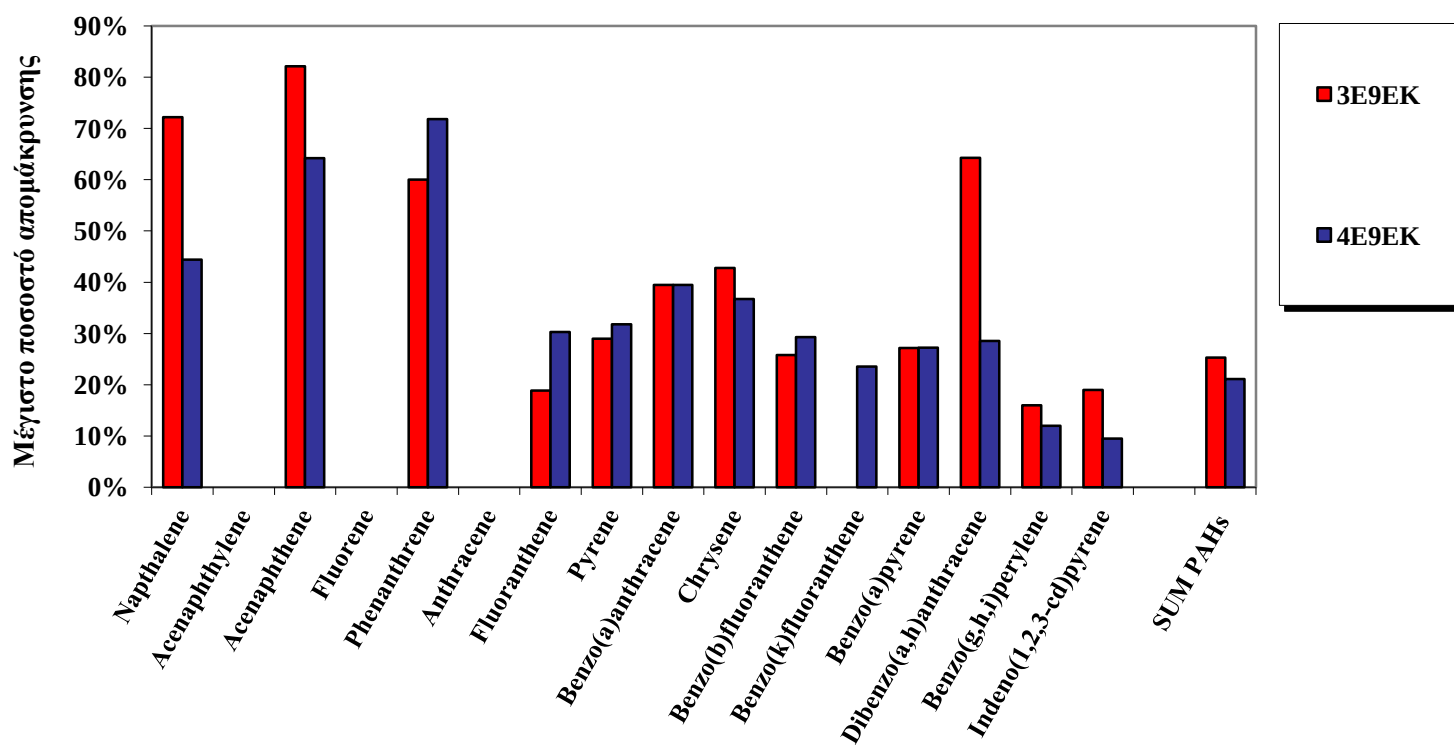
Σχήμα 4.12: Κατανομή PAHs για το πείραμα 3E9EK



Σχήμα 4.13: Κατανομή PAHs για το πείραμα 4E9EK

Στο διάγραμμα 4.13 που ακολουθεί διακρίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των PAHs για την πρώτη σειρά πειραμάτων. Τα ποσοστά απομάκρυνσης του 3E9EK, όπου έγινε χρήση του Poloxamer 407 είναι εμφανώς υψηλότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα του πειράματος 4E9EK όπου χρησιμοποιήσαμε στην άνοδο Nonidet P40. Συμπερασματικά λοιπόν διαπιστώνεται ότι το Poloxamer 407 αυξάνει την ικανότητα απομάκρυνσης των PAHs και επομένως καθίσταται ελαφρώς πιο αποτελεσματικό από το Nonidet P40.

Ικανότητα απομάκρυνσης PAHs στην πρώτη σειρά
πειραμάτων



Σχήμα 4.14: Ποσοστά απομάκρυνσης PAHs για τα πειράματα 3E9EK και 4E9EK

5 Επίδραση οξικού οξέος στην απομάκρυνση τοξικών μετάλλων και PAHs στη 2^η σειρά πειραμάτων

5.1 Διακύμανση έντασης ρεύματος και ηλεκτροωσμωτικής ροής

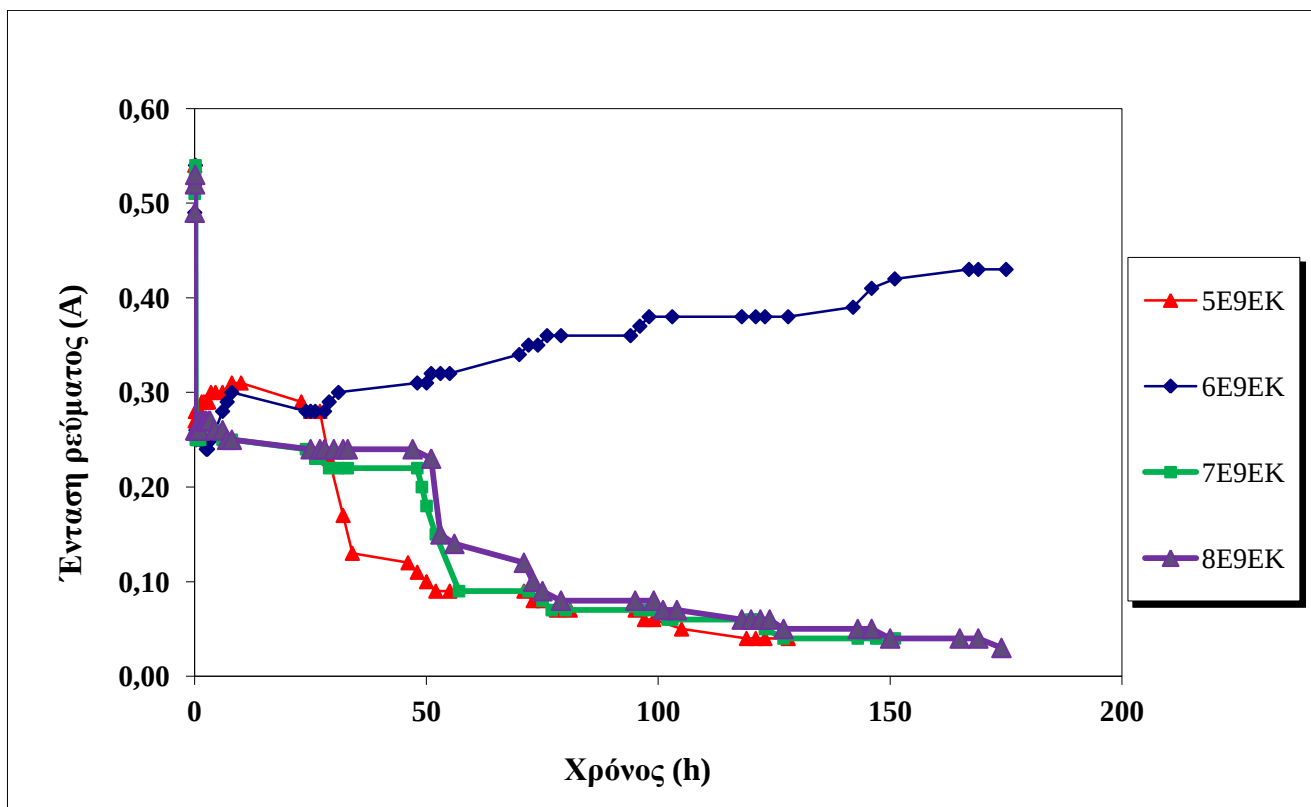
Η ταχύτητα ηλεκτροωσμωτικής ροής και ο αθροιστικός όγκος για την δεύτερη σειρά πειραμάτων παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.1 που ακολουθεί. Ο όγκος της ηλεκτροωσμωτικής ροής υπολογίστηκε από τη μέτρηση της μεταβολής του όγκου στις δεξαμενές ανόδου-καθόδου.

➤ Ένταση ρεύματος ιζήματος

Το διάγραμμα που ακολουθεί δείχνει τη διακύμανση της ηλεκτρικής έντασης του ρεύματος που διαπερνά το κελί.

Συγκρίνοντας τα τέσσερα πειράματα της δεύτερης σειράς δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ τους εκτός από το πείραμα 6E9EK στο οποίο η ένταση του ρεύματος παρουσιάζει μια συνεχή αύξηση. Αυτό συμβαίνει επειδή για να σχηματιστεί διάλυμα EDTA διαλύεται αρχικά σε NaOH. Όταν εισάγονται Na^+ και OH^- , τα OH^- εξουδετερώνουν τα H^+ που παράγονται στην άνοδο, ενώ τα Na^+ ηλεκτρομεταναστεύουν προς την κάθοδο η οποία στη συνέχεια οδηγεί σε αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος. Η μικρή αύξηση του ρεύματος με την προσθήκη NaOH οφείλεται στη διαταραχή της κινητοποίησης των ιόντων.

Ωστόσο, στα υπόλοιπα πειράματα η ένταση αυξάνεται απότομα στην αρχή των πειραμάτων και στη συνέχεια μειώνεται βαθμιαία και σταθεροποιείται. Ο λόγος της μακράς διάρκειας σταθεροποιημένης έντασης είναι δύσκολο να εξηγηθεί. Τα H^+ και OH^- παράγονται στα ηλεκτρόδια λόγω της ηλεκτρόλυσης, αλλά όταν μεταναστεύουν προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια συναντώνται και αντιδρούν σχηματίζοντας νερό. Επομένως, η συνεισφορά τους στην ένταση του ρεύματος είναι μηδαμινή. Ωστόσο, η προσρόφηση των ιόντων στο έδαφος και η αργή διαλυτοποίηση των ορυκτών και αλάτων που προκαλούνται από τις αλλαγές στο pH, οδηγούν σε μακροπρόθεσμη και σταθερή τροφοδοσία μεταφορέων φορτίων (Giannis et al,2010).



Σχήμα 5.1: Διακύμανση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων

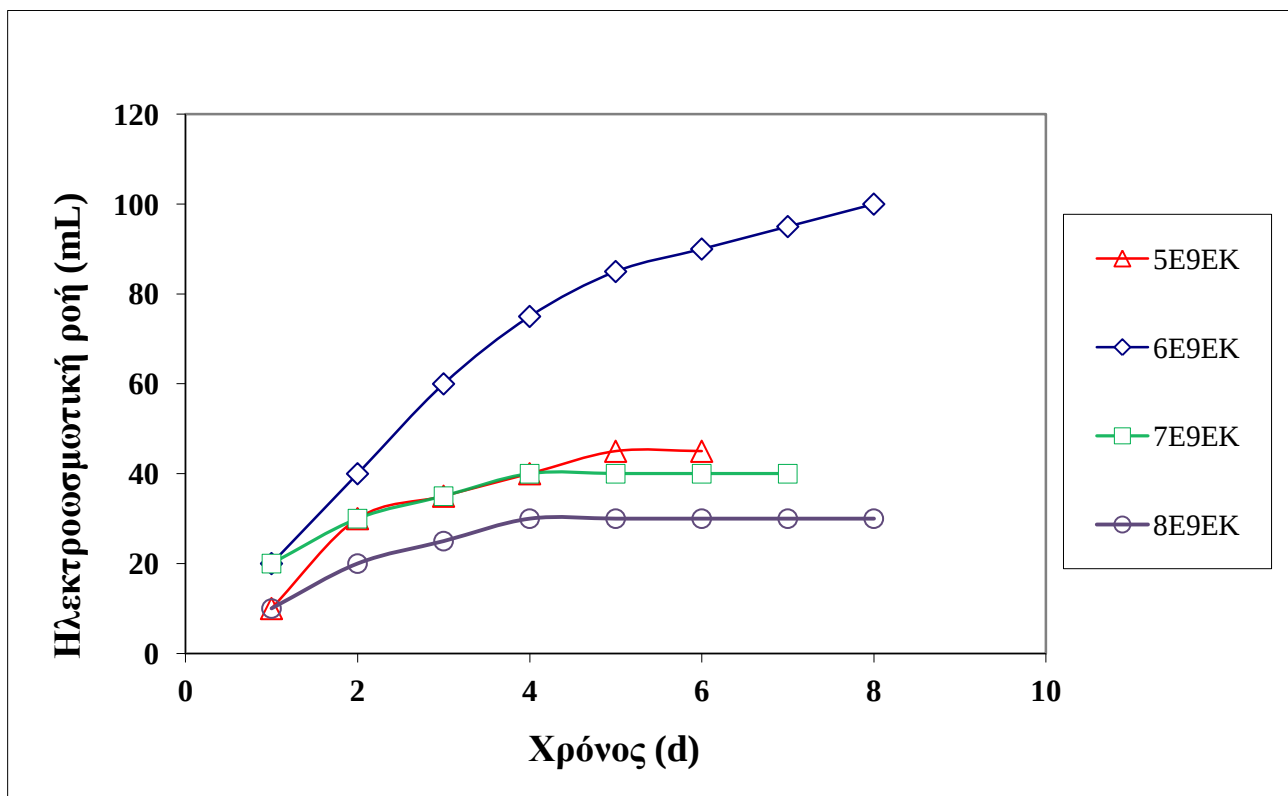
➤ Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής

Το διάγραμμα 5.6 που ακολουθεί δείχνει τη διακύμανση της ηλεκτροωσμωτικής ροής για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.

Στα πειράματα 5E9EK, 7E9EK και 8E9EK παρατηρήθηκε ότι η ηλεκτροωσμωτική ροή παρουσίασε μία μικρή άνοδο στην αρχή και έπειτα από πέντε ημέρες παρέμεινε σταθερή σε μερικά mL. Γενικά όμως κινήθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα καθώς για το 5E9EK ανήλθε στα 45 ml μέχρι να σταθεροποιηθεί, για το 7E9EK τα 40 ml και για το 8E9EK μόλις τα 30 ml.

Στην περίπτωση όμως του 6E9EK που χρησιμοποιήθηκε EDTA στο κελί της ανόδου το πείραμα παρουσίασε πολύ υψηλές τιμές τις πρώτες μέρες και όταν ανήλθε η

ηλεκτροωσμωτική ροή στα 80 ml σταθεροποιήθηκε σε μερικά ml την ημέρα. Αυτό προέκυψε όπως και στην πρώτη σειρά πειραμάτων.



Σχήμα 5.2: Διακύμανση ηλεκτροωσμωτικής ροής για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων

5.2 Διακύμανση pH, redox και EC στις δεξαμενές ανόδου-καθόδου

➤ Διακύμανση pH ιζήματος

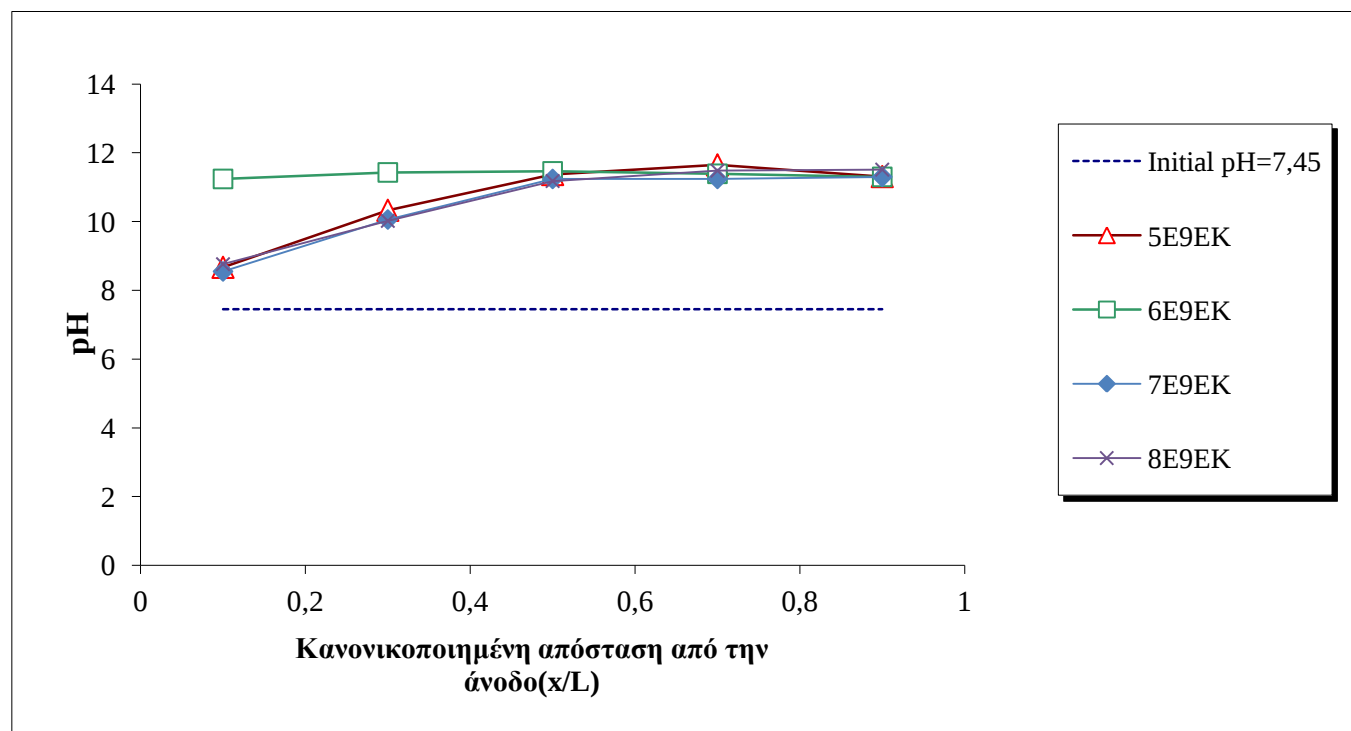
Λόγω των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης, H^+ παράγονται στην άνοδο προκαλώντας έτσι τιμές pH περίπου στο 8 ενώ τα OH^- που παράγονται στην κάθοδο προκαλούν αύξηση στο pH, περίπου στο 11.

Πιο συγκεκριμένα το πείραμα 5E9EK στο οποίο χρησιμοποιήθηκε στο διαμέρισμα της ανόδου απιονισμένο νερό και στο διαμέρισμα της καθόδου οξικό οξύ είχε εύρος τιμών 8.67 στο διαμέρισμα της ανόδου και έφτασε τις 11.31 μονάδες.

Στο πείραμα 6E9EK όπως και στο αντίστοιχο πείραμα της πρώτης σειράς το pH είναι σχεδόν το ίδιο σε όλο το μήκος του δείγματος με τιμές που κυμαίνονται από 11.24 έως 11.49, προκύπτοντας έτσι μια πολύ μικρή διαφορά.

Στα πειράματα 7E9EK και 8E9EK η διακύμανση του pH είναι ανάλογη με τα αντίστοιχα πειράματα της πρώτης σειράς. Οι τιμές του pH μάλιστα κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα (από 8.55 έως 11.3 για το 7E9EK και από 8.76 έως 11.51 στο πείραμα 8E9EK).

Αυτό σημαίνει ότι σύμφωνα πάντα με τις διεξαχθείσες μετρήσεις το οξικό οξύ δεν είχε τόσο σημαντική επίδραση στο pH του ιζήματος. Η διακύμανση του pH παρουσιάζεται στο σχήμα 5.3. Ωστόσο, παρατηρείται ότι με τη χρήση οξικού οξέος στην κάθοδο το pH αυξάνεται με μικρότερο ρυθμό λόγω καλύτερης ρυθμιστικής ικανότητας του διαλύματος.



Σχήμα 5.3: Διάγραμμα διακύμανσης pH για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων

➤ **Διακύμανση redox ιζήματος**

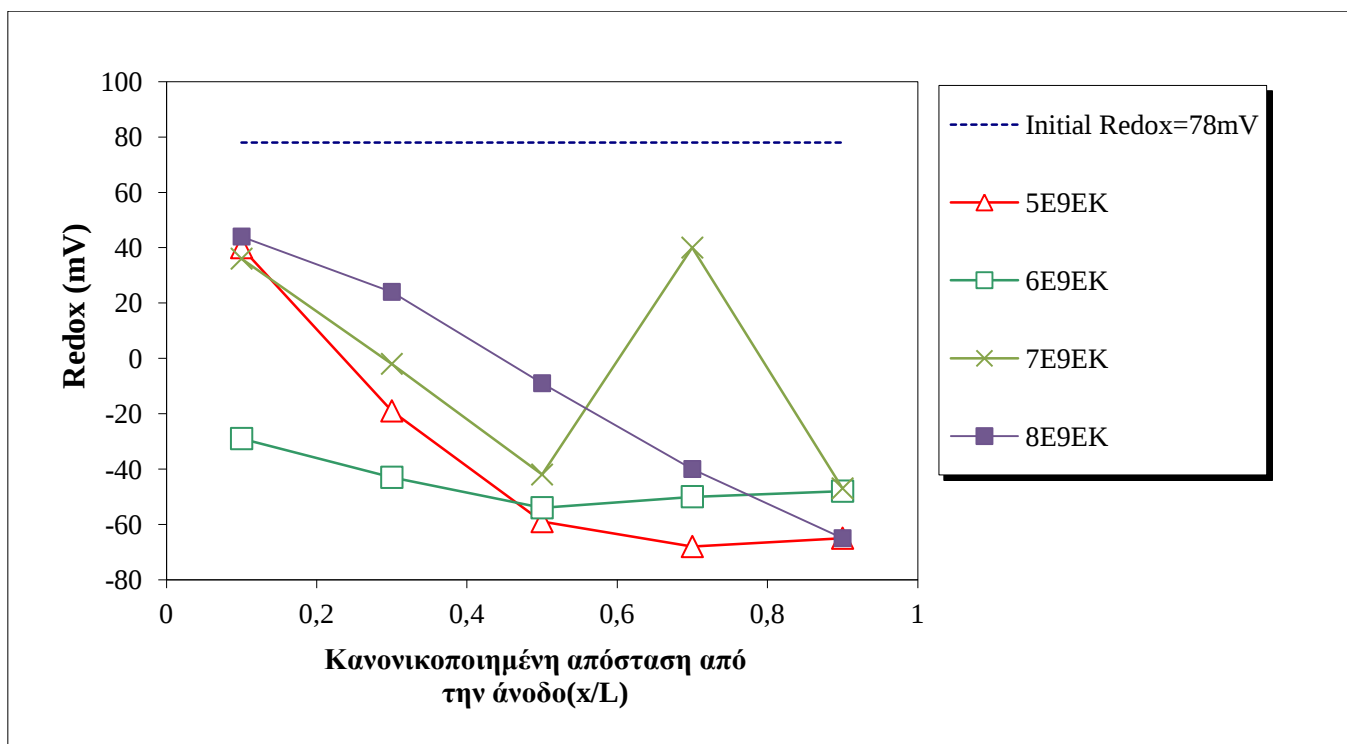
Οι τιμές του redox όπως καταγράφονται στο διάγραμμα 5.4 παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά για το κάθε διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε.

Πιο συγκεκριμένα για το πείραμα 5E9EK διακρίνεται μια σταθερή πτώση της τιμής του redox από την άνοδο προς την κάθοδο. Η τιμή στην άνοδο είναι θετική στα 40 mV και λίγο πριν την κάθοδο αγγίζει την ελάχιστη τιμή της που είναι -68 mV. Αυτό είναι αποτέλεσμα της εκκένωσης των ηλεκτρονίων από την άνοδο μέσω εξωτερικής πηγής ενέργειας. Όπως προκύπτει από το πείραμα το redox μειώνεται από την άνοδο στην κάθοδο ενώ στο pH συμβαίνει το αντίθετο. Καθώς οι τιμές του redox αυξάνονται κοντά στην άνοδο αναπτύσσεται ένα οξειδωτικό περιβάλλον που βοηθάει στην απορρόφηση των τοξικών μετάλλων από το ίζημα.

Στο πείραμα 6E9EK λόγω της επίδρασης του EDTA η τιμή του redox ξεκινάει στα -29 mV, αποκτάει τη χαμηλότερη τιμή στο κέντρο του κελιού -54 mV και παρουσιάζει μια μικρή αύξηση στα -48 mV κοντά στην άνοδο. Αυτό σημαίνει ότι το δείγμα έχει την τάση να χάνει ηλεκτρόνια όταν έρχεται σε επαφή με το EDTA.

Το πείραμα 7E9EK ακολουθεί πτωτική πορεία μέχρι το κέντρο της ανόδου όπου παρατηρείται μια απότομη αύξηση για να πέσει στη συνέχεια κατακόρυφα. Αυτή η αύξηση παρατηρήθηκε και στο αντίστοιχο πείραμα αλλά εδώ είναι πολύ μεγαλύτερη λόγω της προσθήκης του οξικού οξέως. Το χαμηλό pH κοντά στην άνοδο και το υψηλό redox συντελούν στην απελευθέρωση των τοξικών μετάλλων από το ίζημα και επιταχύνουν την διαδικασία της ηλεκτροκίνησης, ειδικά κοντά στην άνοδο.

Στο πείραμα 8E9EK παρατηρείται μια ομαλή πτώση του redox. Οι υψηλές τιμές redox στην άνοδο είναι αποτέλεσμα της εκκένωσης ηλεκτρονίων από την άνοδο μέσω της εξωτερικής πηγής ενέργειας, και οι χαμηλές τιμές redox στην κάθοδο λόγω της εισροής ηλεκτρονίων από την πηγή ενέργειας.



Σχήμα 5.4: Διάγραμμα διακύμανσης redox για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων

➤ Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) ιζήματος

Σε αυτή την ενότητα εξετάστηκε η επίδραση του οξικού οξέος στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του ιζήματος .

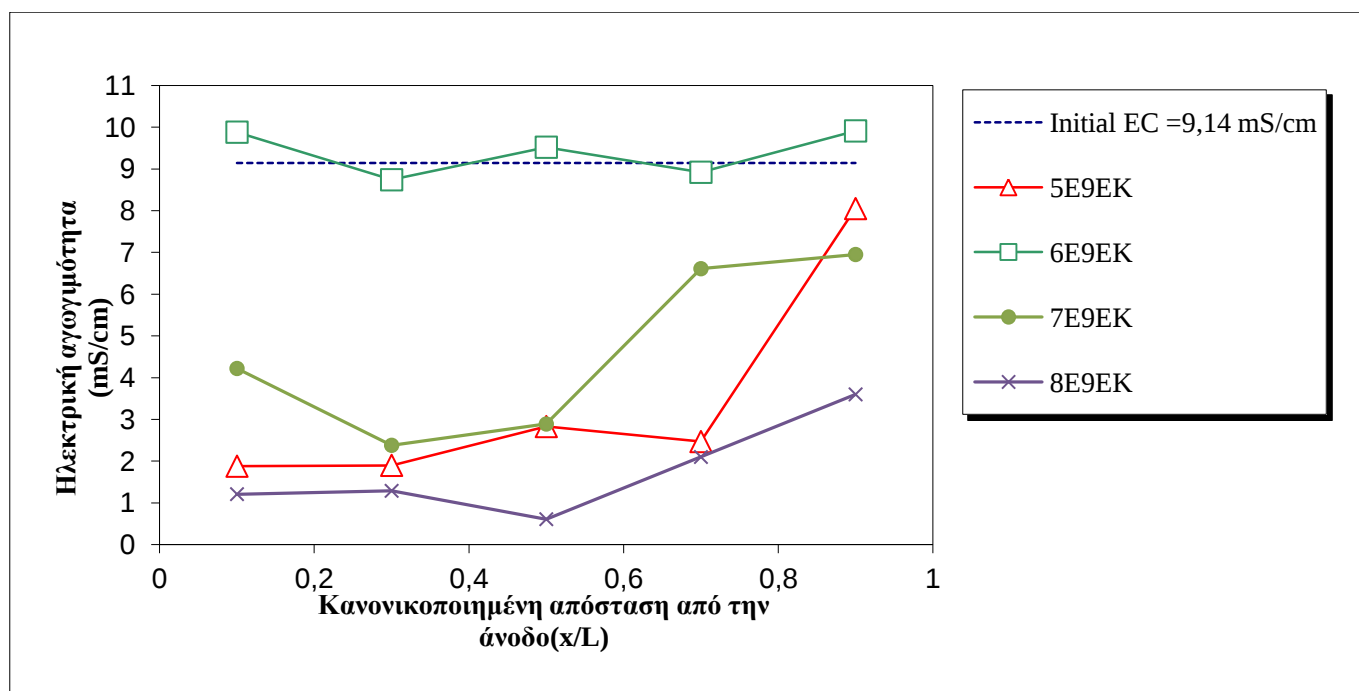
Η συγκέντρωση των ιόντων που παράγονται από τη διάσταση του οξέος είναι πολύ χαμηλή λόγω της υψηλής τιμής pK_a του οξικού οξέος, και εξαιτίας αυτού η ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους δεν θα αυξηθεί δραματικά.

Στο πείραμα 5E9EK που χρησιμοποιήθηκε στην άνοδο απιονισμένο νερό παρατηρήθηκε μία ανοδική πορεία από την άνοδο προς την κάθοδο. Καθώς τα ιόντα μετακινούνται η ηλεκτρική αγωγιμότητα τείνει να πέσει. Αυτή η συμπεριφορά είναι ανάλογη με αυτή του αντίστοιχου πειράματος της πρώτης σειράς .

Στο πείραμα 6 E9EK που χρησιμοποιήθηκε EDTA λόγω της NaOH παρατηρείται μια ομοιομορφία στο redox που απλώνεται σε όλο το μήκος του κελιού. Οι τιμές κυμαίνονται από 8.92 έως 9.91 mS/cm, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια στο πείραμα 7E9EK όπου τοποθετήθηκε στην άνοδο Poloxamer 407 η χαμηλότερη τιμή παρατηρήθηκε κοντά στην άνοδο με τιμή 2.38 mS/cm και η ψηλότερη τιμή στην κάθοδο με 6.95 mS/cm. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε αυτό το σημείο ήταν μικρότερη από τα δυο προηγούμενα πειράματα που σημαίνει ότι λιγότερα κατιόντα διαλύονται από τα ιζήματα.

Για το πείραμα 8E9EK παρουσιάστηκε η μικρότερη τιμή του EC στο κέντρο του κελιού και αυξήθηκε στα άκρα της ανόδου και της καθόδου. Η καθίζηση των τοξικών μετάλλων σε αυτό το σημείο έπαιξε πολύ σημαντικό ρόλο στη μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



Σχήμα 5.5: Διάγραμμα διακύμανσης ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων

➤ Ενεργειακή κατανάλωση ιζήματος

Στην συνέχεια υπολογίστηκε η ενεργειακή κατανάλωση και για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων. Στο πείραμα 5E9EK που χρησιμοποιήθηκε και στα δύο κελιά απιονισμένο νερό διαπιστώθηκε ενεργειακή κατανάλωση 846.95 kWh/m³.

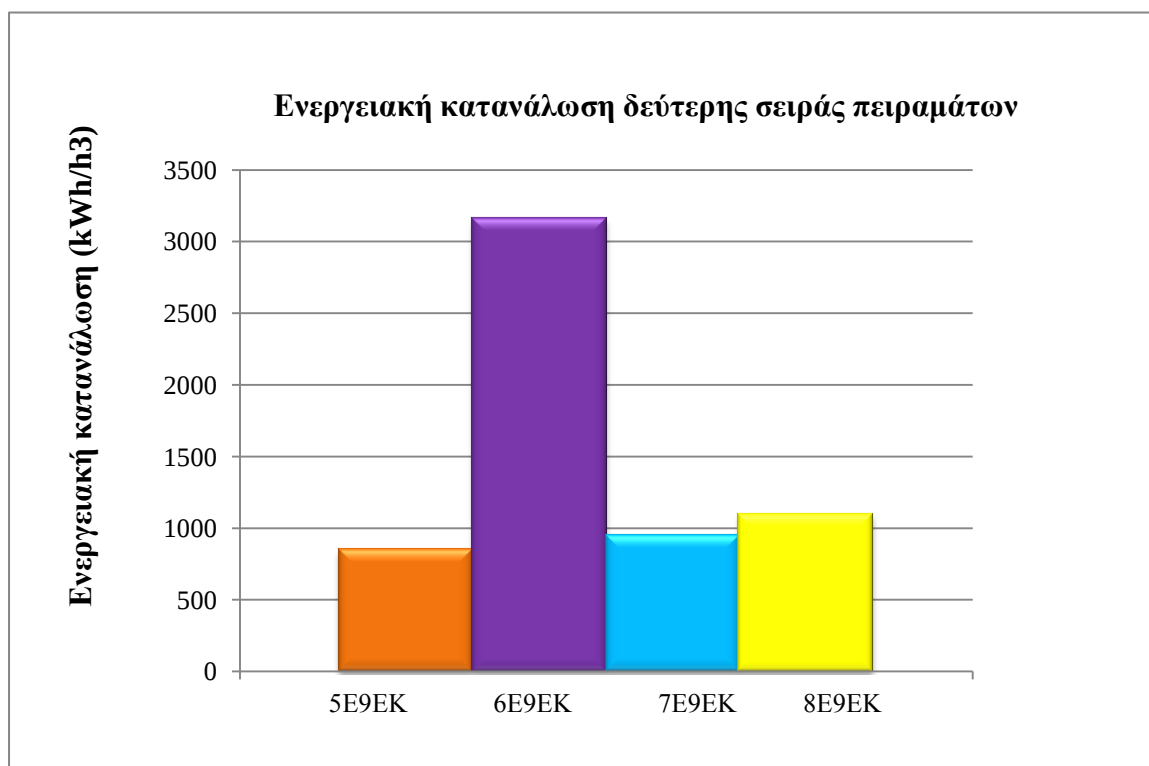
Στο πείραμα 6E9EK η ενεργειακή κατανάλωση ανέρχεται σε πολύ υψηλές τιμές, αγγίζοντας τις 3161.3 kWh/m³. Αυτό πιθανότατα συμβαίνει λόγω της προσθήκης του EDTA και μάλιστα το γεγονός ότι η ένταση αυξάνεται συνεχώς αντί να έχει πτώση όπως στα υπόλοιπα πειράματα.

Στο πείραμα 7E9EK που χρησιμοποιήθηκε στην άνοδο Poloxamer 407 και στην κάθοδο οξικό οξύ, παρατηρείται πτώση της τάσης και η ενεργειακή κατανάλωση ανέρχεται σε 951.92 kWh/m³.

Τέλος, στο πείραμα 8E9EK που χρησιμοποιήθηκε Nonidet P40 η τάση μειώνεται σταδιακά και υπολογίστηκε η ενεργειακή κατανάλωση στις 1098.38 kWh/m³.

Επομένως, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση μέχρι το τέλος του πειράματος παρατηρήθηκε στο πείραμα 5E9EK. Στο πείραμα 6E9EK, το οποίο τερματίστηκε έπειτα από 8 μέρες καθώς η τιμή του ρεύματος λόγω της προσθήκης του EDTA παρουσίαζε αύξηση αντί για μείωση. Λόγω της συνεχούς αύξησης του ρεύματος όπως είναι προφανές η ενεργειακή κατανάλωση θα αυξανόταν συνεχώς όλο και πιο πολύ μέχρι τη στιγμή που θα τελείωνε το πείραμα.

Συγκριτικά η ενεργειακή κατανάλωση στη δεύτερη σειρά πειραμάτων είναι μεγαλύτερη από αυτή της πρώτης σειράς πειραμάτων. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι η διάρκεια των πειραμάτων μέχρι τον τερματισμό τους είναι μικρότερη από αυτή της πρώτης σειράς. Επομένως μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση παρατηρείται όταν στο κελί της καθόδου τοποθετήθηκε απιονισμένο νερό αντί για οξικό οξύ κατά την εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής.



Σχήμα 5.6: Ενεργειακή κατανάλωση για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων

5.3 Διακύμανση συγκέντρωσης τοξικών μετάλλων για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων

Σε αυτό το στάδιο μελετήθηκε η επίδραση του οξικού οξέος για να αποδειχτεί η επίδρασή του στα πειράματα ηλεκτροκινητικής όσον αφορά την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι απομακρύνσεις των τοξικών μετάλλων ήταν αυξημένες σε σχέση με τα αντίστοιχα πειράματα της πρώτης σειράς. Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζεται η κατανομή των τοξικών μετάλλων στα πειράματα της δεύτερης σειράς σε σχέση με την απόσταση από την άνοδο. Η απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων κυμάνθηκε από 3.3% (Cu) μέχρι 37.5% για το As, αντίστοιχα.

Πιο συγκεκριμένα, στο πείραμα 5E9EK η απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων είναι ομοιόμορφη με εξαίρεση το χαλκό που η μεγαλύτερη συγκέντρωσή του παρατηρείται στο κελί της ανόδου. Η αυξημένη συγκέντρωση του Cu σημαίνει ότι η ικανότητα μετανάστευσης του χαλκού είναι σχετικά χαμηλή και αποτελεί αποτέλεσμα της μετανάστευσης διαλυμένων οργανικών συμπλεγμάτων από την

κάθοδο προς την άνοδο. Αυτή η πλασματική συγκέντρωση του χαλκού στην άνοδο πιθανόν να απορροφήθηκε από το ηλεκτρόδιο της ανόδου ή πιθανόν να οφείλεται στη διάβρωση του ηλεκτροδίου.

Τα υπόλοιπα μέταλλα (Cr, Ni, Zn, Pb, As) μετακινήθηκαν προς τα τμήματα της καθόδου. Η κίνηση των τοξικών μετάλλων προς την κάθοδο του κελιού συμβαίνει επειδή τα τοξικά μέταλλα είναι θετικά φορτισμένα.

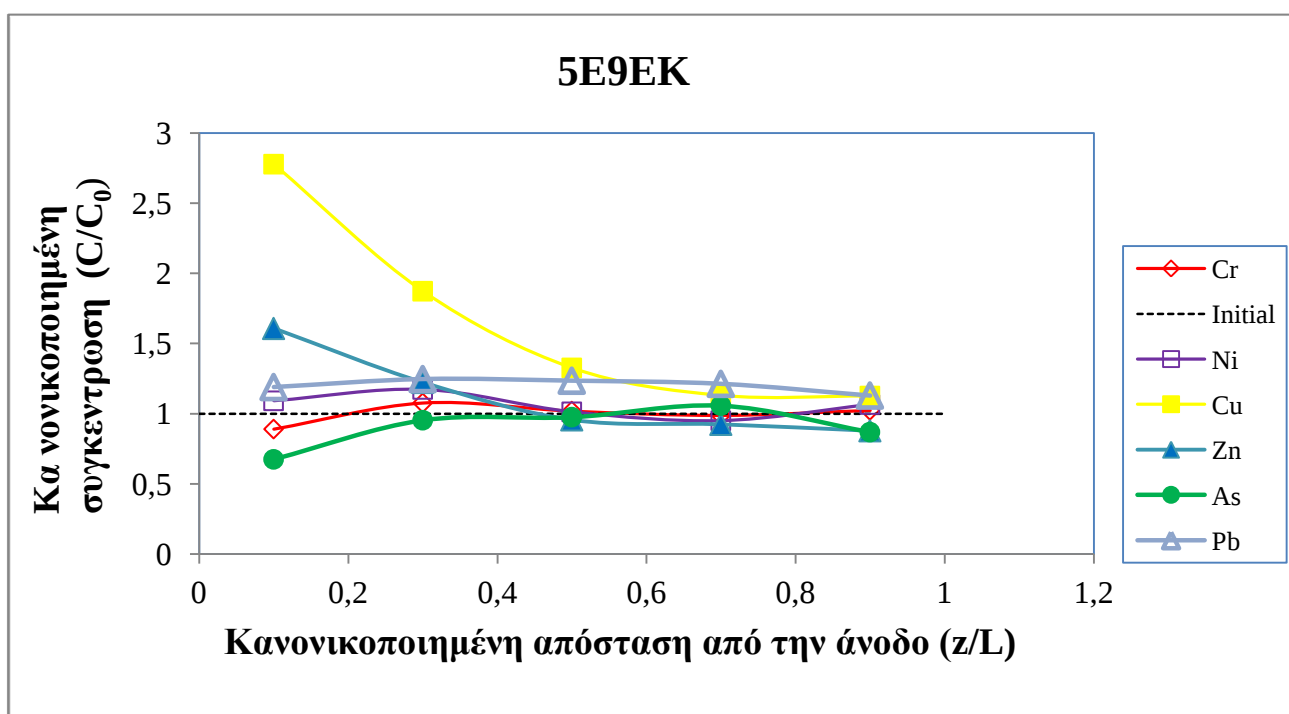
Στο πείραμα 6E9EK που χρησιμοποιήθηκε EDTA στην άνοδο παρατηρείται μια ασυνήθιστη συμπεριφορά στην απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων, προφανώς λόγω της προσθήκης του EDTA. Πιο συγκεκριμένα ο μόλυβδος, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος δεν παρουσιάζουν καμία απολύτως απομάκρυνση.

Στο πείραμα 7E9EK όπου χρησιμοποιήθηκε Poloxamer 407 στο κελί της ανόδου, παρόλο που τα ποσοστά των περισσότερων τοξικών οξέων κινήθηκαν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα Cr 7.3 και Ni 7.4%, παρατηρήθηκε μία μεγάλη αύξηση απομάκρυνσης Zn and As, αντίστοιχα. Τα δυο αυτά τοξικά μέταλλα παρουσίασαν τη μεγαλύτερη απομάκρυνση με ποσοστά 17.8 και 37.5%, αντίστοιχα. Αυτό το αποτέλεσμα πιθανόν να σχετίζεται κυρίως με την καθίζηση και την μεταφορά της διαλυμένης οργανικής ύλης από την κλίνη καθίζησης, με συνέπεια το προφίλ απομάκρυνσης των δύο αυτών τοξικών μετάλλων να είναι συσσωρευμένο στην άνοδο **(Giannis, 2008)**. Αυτή η αλλαγή στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των μετάλλων μπορεί εν μέρει να αποδοθεί στην εισαγωγή του οξικού οξέος και σχετίζεται με την υψηλή ικανότητα διαλυτοποίησης του Poloxamer 407.

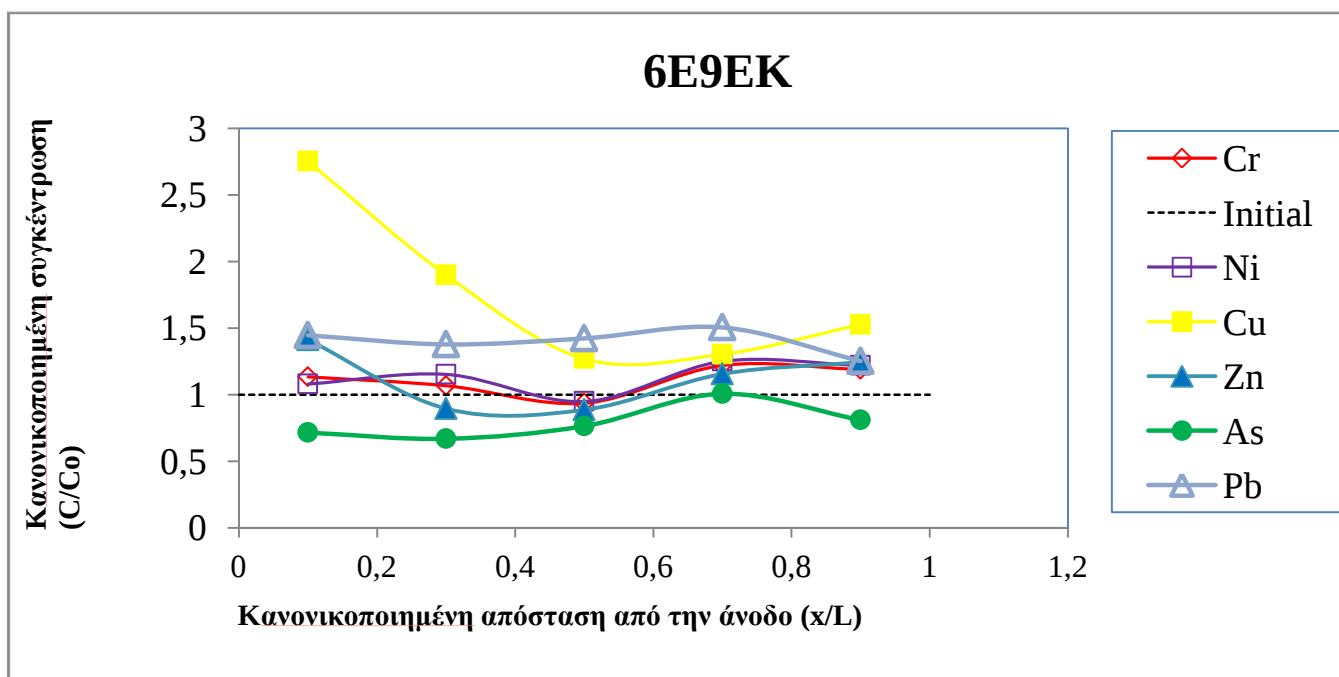
Στο πείραμα 8E9EK η προσθήκη του οξικού οξέος δεν προκάλεσε σημαντικές αλλαγές στην κατανομή των τοξικών μετάλλων σε σχέση με την πρώτη σειρά πειραμάτων. Η χρήση του τασιενεργού Nonidet P40 στο κελί της ανόδου είχε παρόμοια αποτελέσματα με το πείραμα 7 E9EK στα τοξικά μέταλλα Zn και As με ποσοστά 17.52 και 37.2%, αντίστοιχα. Ο λόγος για τον οποίο είχαν ομοιόμορφη μετανάστευση σε όλο το ίζημα είναι ο ίδιος με αυτόν του πειράματος 7E9EK. Ο χαλκός ήταν συσσωρευμένος στην άνοδο και σε αυτό το πείραμα και ο μόλυβδος (Pb) δεν μετακινήθηκε καθόλου. Το χρώμιο (Cr) κινήθηκε σε παρόμοια ποσοστά με

το προηγούμενο πείραμα 9.7%, αλλά το νικέλιο (Ni) είχε απομάκρυνση μόνο 1.3%, προφανώς, λόγω της επίδρασης του οξικού οξέος.

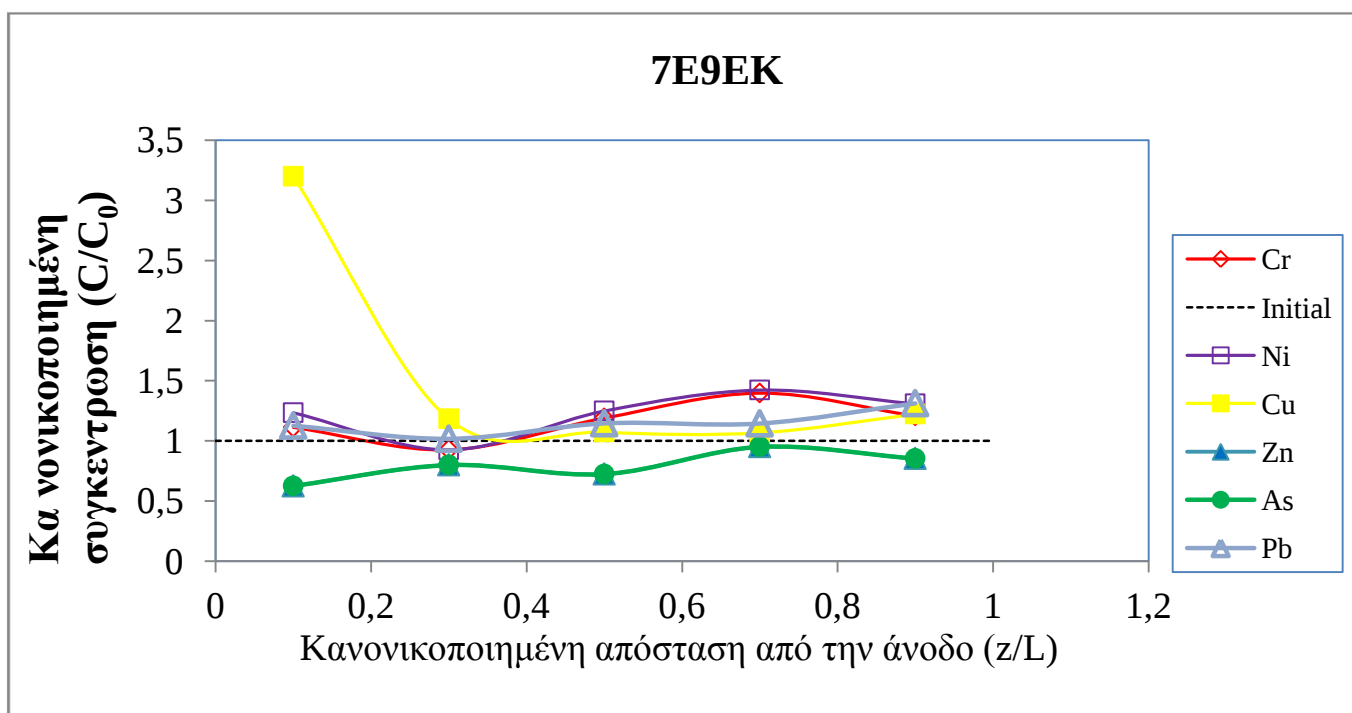
Ωστόσο δεν είναι ξεκάθαρο αν η αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης Zn και As οφείλεται εξ' ολοκλήρου στην προσθήκη οξικού οξέος ή στην υψηλή διαλυτική ικανότητα του Nonidet P40. Η καλύτερη εξήγηση αποδίδεται στο γεγονός ότι πρόκειται για ένα συνδυασμό αυτών των δύο αν και βάσει της ομοιόμορφης εξάπλωσης των τοξικών η διαλυτική ικανότητα ήταν ο καθοριστικός παράγοντας γι' αυτή τη συμπεριφορά.



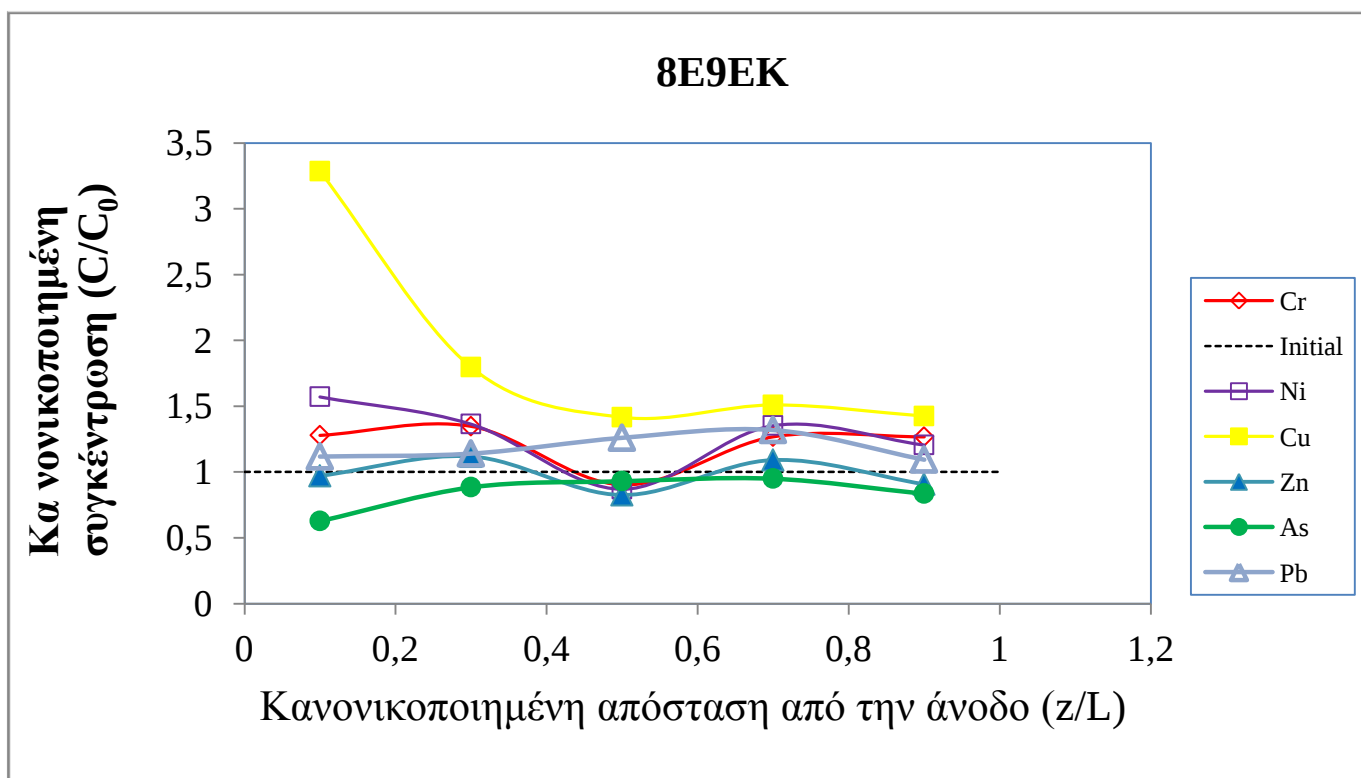
Σχήμα 5.7: Κατανομή τοξικών μετάλλων C/C_0 για το πείραμα 5E9EK



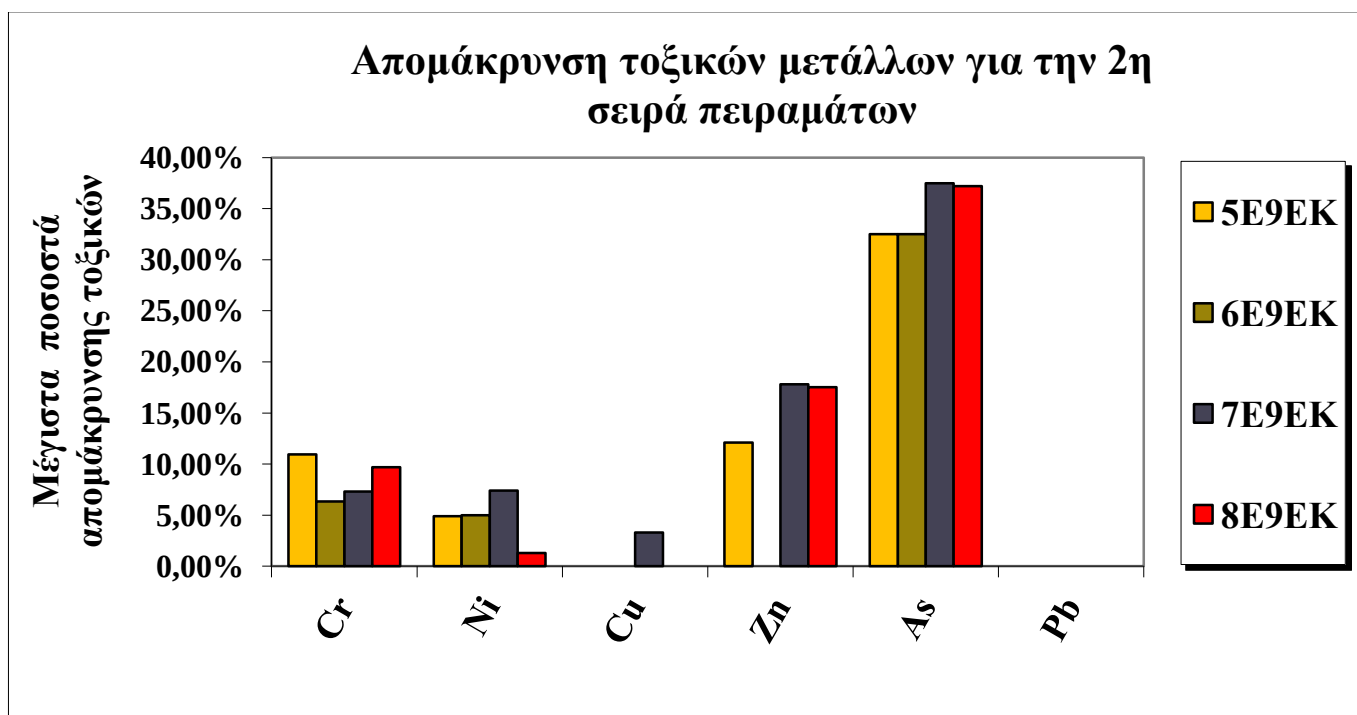
Σχήμα 5.8: Κατανομή τοξικών μετάλλων C/C_0 για το πείραμα 6E9EK



Σχήμα 5.9: Κατανομή τοξικών μετάλλων C/C_0 για το πείραμα 7E9EK



Σχήμα 5.10: Κατανομή τοξικών μετάλλων (C/C_0) για το 8E9EK



Σχήμα 5.11: Ποσοστά απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων (C/C_0) για το 8E9EK

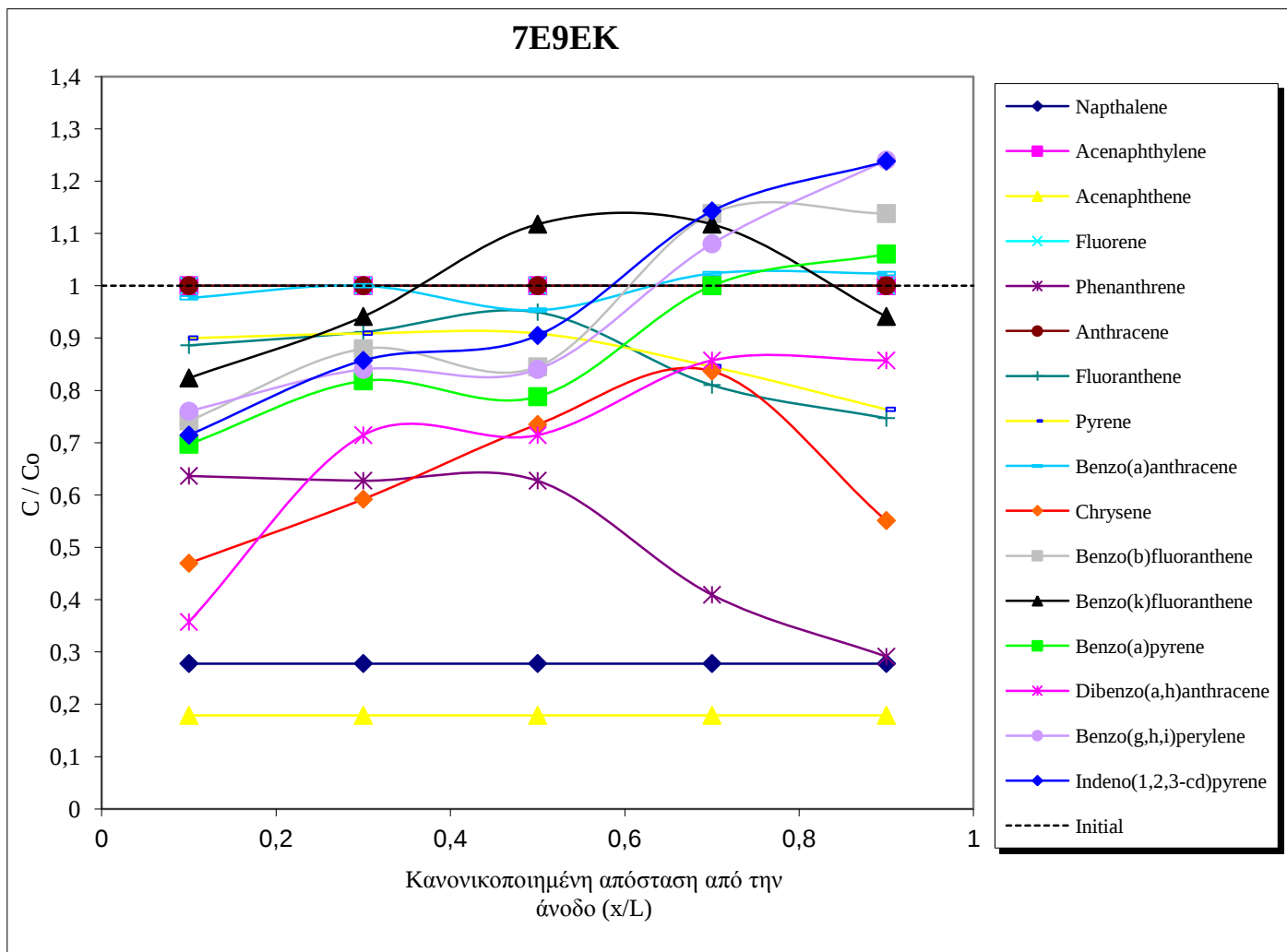
5.4 Διακυμάνσεις συγκεντρώσεων PAHs για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων

Πιο συγκεκριμένα στο πείραμα 7 E9EK που χρησιμοποιήθηκε στο κελί της ανόδου Poloxamer 407 παρατηρήθηκαν τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης στη ναφθαλίνη(72.2%), στο ακεναφθένιο(82.14%), στο φθορανθενίο(25.31%), στο χρυσένιο(53.06%), στο βένζο(k)φθορανθενίου(25.86%), στο βένζο(α)πυρένιο (30.3%), στο βένζο(g,h,i)πυρηλένιο(24%) και στο ινδενο(1,2,3-cd)πυρένιο (28.58%). Τα υπόλοιπα PAHs (φαινανθρένιο, φθορένιο, ακεναφθυλένιο ,ανθρακένιο και βένζο [α]ανθρακένιο) σημείωσαν πολύ χαμηλή απομάκρυνση από 0 έως 5%. Οι αλλαγές στο pH, στη συγκέντρωση ιόντων, στην ηλεκτρική κλίση, στη πίεση των πόρων των σωματιδίων και το επιφανειακό φορτίο αποτελούν πιθανές αιτίες της χαμηλής απομάκρυνσης των οργανικών ρύπων από τασιενεργά κατά τη διάρκεια της εφαρμογής της ηλεκτροκινητικής (**Saichek και Reddy, 2003**).

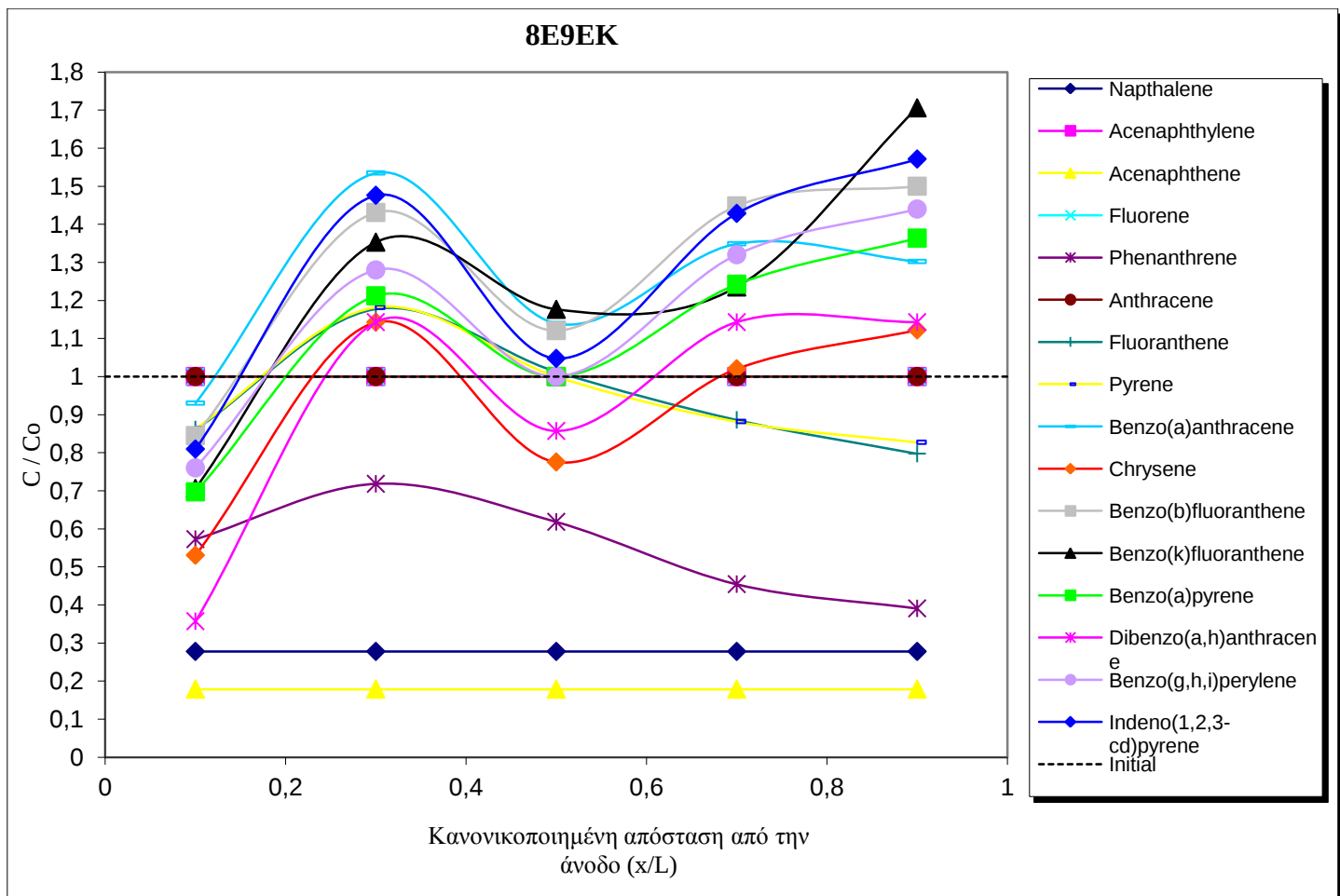
Στο πείραμα 8E9EK που έγινε χρήση Nonidet P40 στο κελί της ανόδου παρατηρήθηκαν μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης στη ναφθαλίνη (72.2%), στο χρυσένιο (47%), στο ακεναφθένιο (82.14%), στο βένζο(k)φθορανθενίο (29.41%), στο βένζο[α]πυρένιο(30.3%), στο χρυσένιο(47%), στο βένζο (g,h,i) πυρηλένιο (24%), και στο διβένζο[α,h]ανθρακένιο(64.28%). Στα υπόλοιπα PAHs τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμάνθηκαν από 0 έως 20%. Στο πείραμα αυτό μελετήθηκε η επίδραση του Nonidet P40 σε συνδυασμό με το οξικό οξύ. Τα βαρέα PAHs παρέμειναν κοντά στην κάθοδο ενώ τα ελαφριά PAHs απομακρύνθηκαν από την άνοδο.

Προκύπτει επομένως το συμπέρασμα ότι το οξικό οξύ επηρεάζει την απομάκρυνση των ίδιων τοξικών μετάλλων και στα δυο πειράματα.

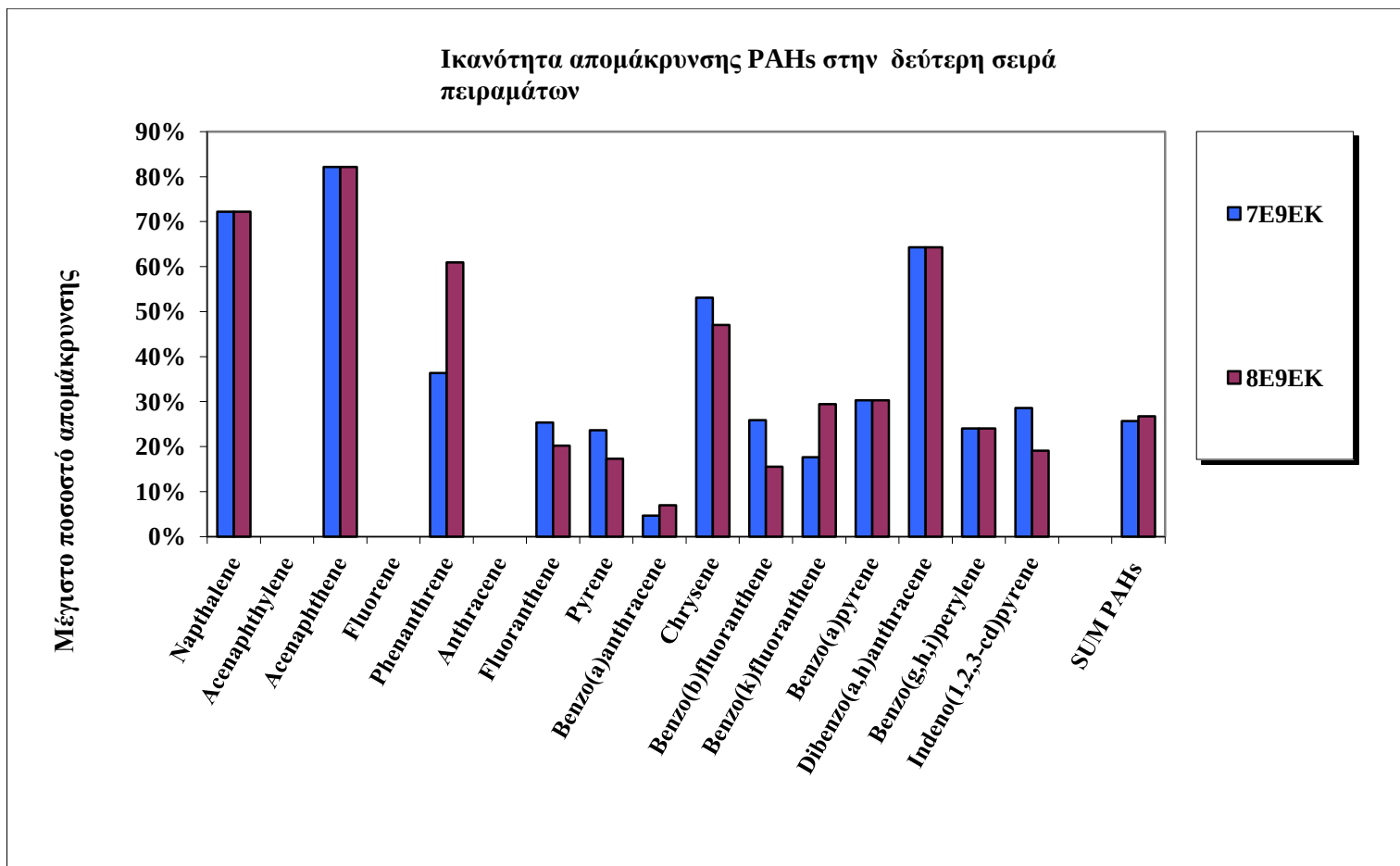
Όπως παρατηρήθηκε στο διάγραμμα 5.11 που διακρίνεται λεπτομερώς η συγκέντρωση των PAHs σε σχέση με την απόσταση από την άνοδο, τα περισσότερα PAHs συγκεντρώνονται στο κελί της καθόδου με εξαίρεση το φαινανθρένιο που επιδεικνύει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στην άνοδο. Υπάρχουν και περιπτώσεις όπως του βένζο(k)φθορανθενίου, του χρυσένιου και του φθορανθενίου που επιδεικνύουν αυξημένη συγκέντρωση στο κέντρο του δείγματος.



Σχήμα 5.12: Διάγραμμα συγκέντρωσης τοξικών μετάλλων για το πείραμα 7E9EK



Σχήμα 5.13: Διάγραμμα συγκέντρωσης τοξικών μετάλλων για το πείραμα 8E9EK



Σχήμα 5.14: Ποσοστά απομάκρυνσης PAHs για τα πειράματα 7E9EK και 8E9EK

6 Συμπεράσματα

Ο κύριος στόχος της διπλωματικής εργασίας ήταν η διαδοχική εφαρμογή ενός χηλικού παράγοντα που ακολουθείται από ένα επιφανειοδραστικό, για την ταυτόχρονη απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και PAHs από πραγματικά μολυσμένα ιζήματα μέσω της μεθόδου της ηλεκτροκίνησης. Επίσης, ερευνήθηκε η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας δύο καινοτόμων επιφανειοδραστικών ουσιών (Poloxamer 407 και Nonidet P40). Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα έρευνα είναι τα ακόλουθα:

- 1) Τα επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιήθηκαν ευρέως γνωστά ως Poloxamer 407 και Nonidet P40, επέδειξαν σχετικά ικανοποιητική ικανότητα απομάκρυνσης των PAHs. Πιο συγκεκριμένα το Poloxamer 407 όταν χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό στην κάθοδο παρουσίασε άθροισμα 25.32% και όταν χρησιμοποιήθηκε στην κάθοδο οξικό οξύ παρουσίασε 25.67%. Το Nonidet P40 στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό στην κάθοδο παρουσίασε άθροισμα 21.11% και όταν χρησιμοποιήθηκε στην κάθοδο οξικό οξύ παρουσίασε 26.7%.
- 2) Αναφορικά με τη χρήση απιονισμένου νερού τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο διαπιστώθηκε μία τάση απομάκρυνσης για όλα τα μέταλλα εκτός από το μόλυβδο (Pb) και τον χαλκό(Cu). Τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμαίνονται από 3.46% για το νικέλιο(Ni) έως 21.8% για τον ψευδάργυρο (Zn). Η χρήση EDTA στην άνοδο επέφερε 10.3% απομάκρυνση για το νικέλιο (Ni) και 15.5 % για τον ψευδάργυρο (Zn).
- 3) Στο πείραμα 3E9EK που χρησιμοποιήθηκε Poloxamer 407 στην άνοδο διαπιστώθηκε αύξηση του ποσοστού του νικελίου από 20.7% έως 25.3% για τον ψευδάργυρο.
- 4) Από τα πειράματα χρήσης Nonidet P40 στην άνοδο και απιονισμένου νερού στην κάθοδο προέκυψε ποσοστό απομάκρυνσης 15.5% για το νικέλιο, 27.9 % για τον ψευδάργυρο ποσοστό απομάκρυνσης και 12.3 % για το χρώμιο. Για το χρώμιο η αύξηση ήταν πολύ μεγάλη σε σχέση με τα αποτελέσματα που παρατηρήθηκε από τα προηγούμενα διαλύματα.

Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι, ότι το διάλυμα που επιφέρει μεγαλύτερη απομάκρυνση των στερεών είναι το Poloxamer 407 ενώ για το χρώμιο πιο αποτελεσματικό είναι το Nonidet P40.

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων που χρησιμοποιήθηκε στο κελί της ανόδου οξικό οξύ τα αντίστοιχα ποσοστά στην περίπτωση του Ni και του Zn είναι αισθητά μειωμένα λόγω της προσθήκης οξικού οξέος.

- 5) Το Nonidet P40 και το Poloxamer 407 είναι ικανά να επιτύχουν επαρκή απομάκρυνση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων από πραγματικά μολυσμένα ιζήματα σε ένα πολύ υψηλότερο βαθμό από ό,τι άλλες μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες. Επιπλέον, ένας συνδυασμός διαδοχικής εφαρμογής ενός χηλικού παράγοντα (π.χ. οξικό οξύ), κατά τη διάρκεια κάθε πειράματος ενισχυμένου με τασιενεργό, συντελεί στη βελτίωση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων.

Διεθνής βιβλιογραφία

Acar Y.B. and Alshawabkeh A.N. (1996) Electrokinetic remediation. 1. Pilot-scale tests with Pb-spikes kaolinite. *Journal of Geotechnical Engineering*, **122**(3), 173-185.

Alkorta I., Hernandez-Allica J., Becerril J.M., Amezaga I., Albizu I., Onaindia M. and Garbisu C. (2004) Chelate-enhanced phytoremediation of soils polluted with heavy metals. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **3**, 55-70.

Alloway B.J. (1995) *Heavy metals in soils*, 2nd edition, Blackie Academic and Professional, Great Britain.

Alshawabkeh A.N., Yeung A.T. and Bricka M.R. (1999) Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction. *Journal of Environmental Engineering* **125**(1), 27-35.

Antonio Colacicco, Giorgia De Gioannis, Aldo Muntoni, Emmanuela Pettinao, Alessandra Poletti, Raffaella Pomi «Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs»

Bard A.J. and Faulkner L.R. (2001) *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, Wiley, New York, USA.

C. S. Chen, P. Suresh, P. S. C. Rao, and L. S. Lee, (1996) “Evaluation of extraction and detection methods for determining polynuclear aromatic hydrocarbons from coal tar contaminated soils,” *Chemosphere*, **32**, no.6, 1123–1132 .

C. Miège, J. Dugay, and M.-C. Hennion, (1998) “Optimization and validation of solvent and supercritical-fluid extractions for the trace-determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection,” *Journal of Chromatography A*, **823**, no. 1–2, 219–230.

- Chaney L.R. and Ryan J.A. (1994) *Risk based standards for arsenic, lead and cadmium in urban soils*, DECHEMA, Frankfurt, Germany.
- Davis A.P., Matange D. and Shokouhian M. (1998) Washing of cadmium(II) from a contaminated soil column. *Journal of Soil Contamination*, **7**(3), 371-393.
- Ghestem J.P. and Bermond A. (1998) EDTA extractability of trace metals in polluted soils: a chemical-physical study. *Environmental Technology*, **19**, 409-416.
- Giannis Apostolos , Gidakos Evangelos,(2005) Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil *Journal of Hazardous Materials*, **123**,Issues1–3, 165-175.
- Giannis Apostolos , Pentari Despina, Wang Jing-Yuan, Gidakos Evangelos (2010) Application of sequential extraction analysis to electrokinetic remediation of cadmium, nickel and zinc from contaminated soils *Journal of Hazardous Materials*, **184**,Issues1–3, 547-554.
- Giannis Apostolos, Gidakos Evangelos, Skouta Antigoni (2008) Transport of cadmium and assessment of phytotoxicity after electrokinetic remediation *Journal of Environmental Management*, **86**,Issue3, 535-544.
- Giannis Apostolos , Nikolaou Aris, Pentari Despina, Gidakos Evangelos (2009). Chelating agent-assisted electrokinetic removal of cadmium, lead and copper from contaminated soils *Environmental Pollution*, **157**, Issue 12, 3379-3386.
- Evangelou, M.W.H.; Ebel,M.;Schaeffer,A. (2007) Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil: effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents. *Chemosphere*, **68**, 989-1003.

Hahladakis John N. , Calmano Wolfgang, Gidarakos Evangelos (2013) Use and comparison of the non-ionic surfactants Poloxamer 407 and Nonidet P40 with HP- β -CD cyclodextrin, for the enhanced electroremediation of real contaminated sediments from PAHs *Separation and Purification Technology*, **113**, 104-113.

Kim C., Lee Y. and Ong S.K. (2003) Factors affecting EDTA extraction of lead from lead contaminated soils. *Chemosphere*, **51**, 845-853.

Kim S - J, Park J - Y, Lee Y - J, Lee J - Y, Yang J - W(2005). Application of a new electrolyte circulation method for the ex situ electrokinetic bioremediation of a laboratory – prepared pentadecane contaminated kaolinite. *Journal of Hazardous Materials* , **127**, 1-13.

Ko SO, Schlautman MA, Carraway ER (1998). Partitioning of hydrophobic organic compounds to sorbed surfactants. 1. Experimental studies. *Environmental Science & Technology*.

Krishna R. Reddy, Claudio Cameselle «Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater»

M. C. Graham, R. Allan, A. E. Fallick, and J. G. Farmer, “Investigation of extraction and clean-up procedures used in the quantification and stable isotopic characterisation of PAHs in contaminated urban soils,” *Science of the Total Environment*, 360(1–3):81–89,2006.

Maturi K. and Reddy K.,(2006) Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with modified cyclodextrin. *Chemosphere* **63**, 1022–1031.

Mercier G., Duchesne J. and Blackburn D. (2002) Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching. *Water, Air, and, Soil Pollution*, **135**(1), 105-130.

Mitchell J.K. (1991) Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice. *Geotechnique*, **41**, 299-340.

Mitchell J.K. and Soga K. (2005) *Fundamentals of soil behavior*, 3rd Edition, Wiley, New Jersey, USA.

Nogueira M.G., Pazos M., Sanroman M.A. and Cameselle C. (2007) Improving on electrokinetic remediation in spiked Mn kaolinite by addition of complexing agents. *Electrochimica Acta*, **52**, 3349-3354.

Shapiro A.P. and Probstein R.F. (1993) Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis, *Environmental Science and Technology*, **27**, 283-291.

Page M.M. and Page C.L. (2002) Electroremediation of contaminated soils. *Journal of Environmental Engineering*, **128**(3), 208-219.

Reddy K.R. and Chinthamreddy S. (2003) Sequentially enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in low buffering clayey soils. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **129**(3), 263-277.

Sauer E. and Davis E.J. (1994) Electrokinetically enhanced sedimentation of colloidal contaminants. *Environmental Science and Technology*, **28**, 737-745.

Sivapullaiah P.V. and Prakash B.S.N. (2007) Electroosmotic flow behaviour of metal contaminated expansive soil. *Journal of Hazardous Material*, **143**, 682-689.

Stumm W. and Morgan J.J. (1996) *Aquatic chemistry*, 3rd Edition, Wiley, New York, USA.

V. Flotron, J. Houessou, A. Bosio, et al. (2003), "Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using microwave-assisted solvent extraction: comparison with other extraction methods," *Journal of Chromatography A* 999(1-2):175-184.

Van Cauwenberghe L. (1997),*Electrokinetics: Technology overview report*, Groundwater Remediation Technologies Analysis Centre, 1-17.

Virkutyte J., Sillanpää M. and Latostenna P. (2002), Electrokinetic soil remediation-critical overview. *The science of the Total Environment*, **289**, 97-121.

Yeung A.T. (1990) Electrokinetic barriers to contaminant transport through compacted clay. *PhD dissertation*, University of California at Berkeley, Berkeley, California.

Yeung A.T. and Datla S. (1995) Fundamental formulation of electrokinetic extraction of contaminants from soil. *Canadian Geotechnical Journal*, **32**, 569-583.

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_mass_spectrometry

http://en.wikipedia.org/wiki/Polycyclic_aromatic_hydrocarbon

<http://www.epa.gov/osw/hazard/wastemin/minimize/factshts/pahs.pdf>

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_EDTA.htm

<http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3051.pdf>

<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>

<http://9pesxm.chemeng.ntua.gr/fullpapers/QT0114.pdf>

http://www.ygeiaonline.gr/index.php?option=com_k2&view=item&id=55506:xrvmio