



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ  
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

**ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ  
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΚΑΔΜΙΟΥ, ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ  
ΑΠΟ ΡΥΠΑΣΜΕΝΟ ΕΔΑΦΟΣ ΜΕ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΔΙΑΔΟΧΙΚΩΝ  
ΕΚΧΥΛΙΣΕΩΝ**

**ΠΑΠΑΘΕΟΔΟΣΙΟΥ ΘΕΟΔΩΡΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ**

**ΧΑΝΙΑ 2008**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση εδαφών με βαρέα μέταλλα είναι ένα άλυτο πρόβλημα, παρόλο που τα μέταλλα συνδέονται με την ανθρώπινη ζωή και χρησιμοποιούνται ευρέως για χιλιάδες χρόνια. Η κύρια ρύπανση των εδαφών προέρχεται από εγκαταλελειμμένα απόβλητα ορυχείων, βιομηχανικά απόβλητα, υπολείμματα χρησιμοποιημένων μπαταριών, στραγγίσματα χωματερών, διαρροές από ατυχήματα και στρατιωτικές δραστηριότητες. Πολλές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, συμπεριλαμβανομένου εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους, φυσικοχημική ακινητοποίηση και εκχύλιση του εδάφους. Η ηλεκτροκινητική μέθοδος έχει αποδειχτεί μία πολλή αποτελεσματική τεχνολογία στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα. Σε αυτή τη μέθοδο, ηλεκτρόδια εγκαθίστανται κατακόρυφα στο ρυπασμένο έδαφος και συνεχές ρεύμα χαμηλής τάσης εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια.

Η αποτελεσματικότητα της χρήσης χειλικών αντιδραστηρίων στην αύξηση της ηλεκτροκινητικής απομάκρυνσης του καδμίου, του νικελίου και του ψευδαργύρου ερευνάται σε αυτή τη μελέτη. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται, ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα, γι' αυτό το σκοπό είναι τα: NTA (Nitrilotriacetic acid), DTPA (Diethylenetriamine Pentaacetic acid) και DcyTA (Diethylene Cyclohexane Tetraacetic acid). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μετράται καθημερινά το pH και το Redox, εντός του εδάφους σε διαφορετικές αποστάσεις από την άνοδο, καθώς επίσης και στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα, όπως επίσης και η ένταση των ηλεκτροδίων. Σε τακτά χρονικά διαστήματα, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, συλλέγονται δείγματα από το έδαφος ώστε να μελετηθεί η ικανότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων. Στα συγκεκριμένα δείγματα προσμετράτε η ολική συγκέντρωση του κάθε μετάλλου. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται διαδοχικές εκχυλίσσεις (sequential extraction analysis) ώστε να προσδιοριστεί ακριβώς σε ποιο κλάσμα του εδάφους παρευρίσκονται τα βαρέα μέταλλα.

Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων βασίζεται στη μέθοδο Tessier (Analytical Chemistry, 1979) και γίνεται προσδιορισμός των ακόλουθων κλασμάτων (1) του εναλλάξιμου, (2) των δεσμών με ανθρακικά, (3) των δεσμών με οξείδια σιδήρου ή μαγγανίου, (4) των δεσμών με οργανικά ή σουλφίδια και τέλος (5) το υπολειμματικό. Στη συνέχεια προσδιορίζεται η συγκέντρωση καδμίου, νικελίου και ψευδαργύρου σε καθένα από τα κλάσματα. Έπειτα, γίνεται αξιολόγηση της ολικής συγκέντρωσης των

μετάλλων με το σύνολο των συγκεντρώσεων των επιμέρους κλασμάτων που προέκυψαν από τις διαδοχικές εκχυλίσσεις.

## **ABSTRACT**

The soil pollution with heavy metals is an insoluble problem, even if the metals are connected with the human life and are widely used for thousands of years. The main pollution of the soil emanates from abandoned mining waste, industrial waste, remains of used batteries, landfill leachate, accidents and leaks from military activities. Many methods have been developed for the rehabilitation of contaminated territories, including excavation of contaminated soil, physical and chemical immobilization and extraction of the soil. The electrokinetic method has been proved a very efficient technology to restore contaminated soil from heavy metals. In this method, electrodes are installed vertically in the contaminated soil and low dc current applied to the electrodes.

The effectiveness of using chelating agents to increase the removal of cadmium, nickel and zinc, with electrokinetic method, is under investigation in this study. The chelating agents that are used, as electrolytic solutions, for this purpose are: NTA (Nitrilotriacetic acid), DTPA (Diethylenetriamine Pentaacetic acid) and DcyTA (Diethylene Cyclohexane Tetraacetic acid). During the experiments, pH and Redox are being measured daily, in the soil at different distances from the anode, as well as in electrolytic solutions, as also the current of the electrodes. At regular intervals during the experiments, samples of soil are being collected in order to study the capacity of removal of heavy metals. In these samples the total concentration of each metal is being measured. Finally we try to define, in which fractions of the soil are the metals adsorbed, using the method of sequential extraction analysis.

The method of sequential extraction analysis is based on the method of Tessier (Analytical Chemistry, 1979) and according to this method, the soil is constituted in the following fractions: (1) exchangeable, (2) carbonates, (3) Fe-Mn oxides, (4) organic or sulphides and finally (5) the residual. Then, follows an evaluation of the concentration for the metals in each of the fractions.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θερμά ευχαριστήρια στον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Γιδαράκο Ευάγγελο για την εμπιστοσύνη, τη βοήθεια και τη συμπαράστασή του. Επίσης, στον συνεργάτη του κ. Γιαννή Απόστολο για την αμέριστη συμβολή του στην εκπόνηση των πειραμάτων, καθώς και τη βοήθειά του στην στη συγγραφή της παρούσας εργασίας. Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κ. Περδικάτση Βασίλειο και τους συνεργάτες του για την υλικοτεχνική υποστήριξη. Επίσης, τον Λέκτορα κ. Κατσαούνη Αλέξανδρο ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την οικονομική και ψυχολογική υποστήριξη, κατά την διάρκεια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1**

|                          |          |
|--------------------------|----------|
| <b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b> | <b>1</b> |
|--------------------------|----------|

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

|                                                                                   |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΚΑΔΜΙΟ, ΝΙΚΕΛΙΟ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ.....</b>                   | <b>3</b> |
| 2.1 Ρύπανση εδαφών με βαρέα μέταλλα .....                                         | 3        |
| 2.2 Κάδμιο .....                                                                  | 3        |
| 2.2.1 Εισαγωγή .....                                                              | 3        |
| 2.2.2 Φυσικά χαρακτηριστικά .....                                                 | 4        |
| 2.2.3 Χημικά χαρακτηριστικά .....                                                 | 5        |
| 2.2.4 Πηγές και χρήσεις καδμίου .....                                             | 6        |
| 2.2.5 Ρύπανση του περιβάλλοντος και επιπτώσεις .....                              | 7        |
| 2.3 Νικέλιο .....                                                                 | 8        |
| 2.3.1 Εισαγωγή .....                                                              | 8        |
| 2.3.2 Φυτικοχημικά χαρακτηριστικά .....                                           | 8        |
| 2.3.3 Πηγές και χρήσεις νικελίου .....                                            | 9        |
| 2.3.4 Ρύπανση του περιβάλλοντος και επιπτώσεις .....                              | 9        |
| 2.4 Ψευδάργυρος .....                                                             | 11       |
| 2.4.1 Εισαγωγή .....                                                              | 11       |
| 2.4.2 Φυσικά χαρακτηριστικά .....                                                 | 11       |
| 2.4.3 Χημικά χαρακτηριστικά .....                                                 | 12       |
| 2.4.4 Πηγές και χρήσεις ψευδαργύρου .....                                         | 12       |
| 2.4.5 Συμβολή στη βιολογία των οργανισμών και επιπτώσεις .....                    | 13       |
| 2.5 Κατηγορίες τεχνολογιών αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα ..... | 14       |

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.5.1 Εισαγωγή .....                                                                             | 14 |
| 2.5.2 Απομόνωση (Isolation) .....                                                                | 15 |
| 2.5.3 Ακινητοποίηση (Immobilization) .....                                                       | 15 |
| 2.5.4 Μείωση της τοξικότητας και/ ή της κινητικότητας (Toxicity and/or Mobility Reduction) ..... | 16 |
| 2.5.5 Φυσικός διαχωρισμός (Physical Separation) .....                                            | 16 |
| 2.5.6 Εκχύλιση (extraction) .....                                                                | 16 |
| 2.6 Σημαντικότερες τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα .....            | 17 |
| 2.6.1 Φυτοεξυγίανση ή φυτοαποκατάσταση .....                                                     | 17 |
| 2.6.2 Βιοεκχύλιση .....                                                                          | 17 |
| 2.6.3 Βιορόφηση .....                                                                            | 18 |
| 2.6.4 Εδαφική έκπλυση .....                                                                      | 18 |
| 2.6.5 Πλύση εδάφους .....                                                                        | 18 |
| 2.6.6 Σταθεροποίηση/Στερεοποίηση .....                                                           | 19 |
| 2.6.7 In situ υαλοποίηση .....                                                                   | 19 |
| 2.7 Ηλεκτροκινητική αποκατάσταση .....                                                           | 20 |
| 2.7.1 Εισαγωγή .....                                                                             | 20 |
| 2.7.2 Διεργασίες μεταφοράς κατά την ηλεκτροκινητική αποκατάσταση .....                           | 21 |
| 2.7.3 Θεωρητικό υπόβαθρο-Διεργασίες μεταφοράς μάζας ρυπαντών .....                               | 25 |
| 2.7.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της τεχνικής .....                                   | 28 |
| 2.7.5 Κόστος .....                                                                               | 33 |
| 2.7.6 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα .....                                                          | 33 |

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

### **3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΔΙΑΔΟΧΙΚΩΝ**

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| <b>ΕΚΧΥΛΙΣΕΩΝ .....</b>       | <b>35</b> |
| 3.1 Προσρόφηση .....          | 35        |
| 3.1.1 Εισαγωγή .....          | 35        |
| 3.1.2 Φυσική προσρόφηση ..... | 35        |

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| 3.1.3 Χημειορόφηση .....                  | 37 |
| 3.1.4 Προσρόφηση του καδμίου .....        | 40 |
| 3.1.5 Προσρόφηση του νικελίου .....       | 43 |
| 3.1.6 Προσρόφηση του ψευδαργύρου .....    | 43 |
| 3.1.7 Εκρόφηση .....                      | 44 |
| 3.2 Αναλύσεις διαδοχικών εκχυλίσεων ..... | 45 |

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....</b>                   | <b>48</b> |
| 4.1 Προετοιμασία του εδάφους .....                       | 48        |
| 4.1.1 Δειγματοληψία και προεπεξεργασία του εδάφους ..... | 48        |
| 4.1.2 Εδαφικές αναλύσεις .....                           | 49        |
| 4.1.3 Ρύπανση εδάφους .....                              | 49        |
| 4.2 Διεξαγωγή πειραμάτων .....                           | 50        |
| 4.2.1 Πειράματα ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας .....      | 51        |
| 4.2.1.1 Χειλικά αντιδραστήρια .....                      | 51        |
| 4.2.1.2 Ηλεκτροκινητική επεξεργασία .....                | 52        |
| 4.2.1.3 Μετρήσεις και όργανα μέτρησης .....              | 54        |
| 4.2.2 Διαδικασία διαδοχικών εκχυλίσεων .....             | 55        |
| 4.2.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων .....                     | 55        |
| 4.2.2.2 Διεξαγωγή των διαδοχικών εκχυλίσεων .....        | 56        |

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

|                                                                                                         |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....</b>                                                                            | <b>58</b> |
| 5.1 Αποτελέσματα των πειραμάτων ηλεκτροκινητικής .....                                                  | 58        |
| 5.1.1 Μεταβολές pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής και ρεύματος .....                                         | 59        |
| 5.1.2 Κατανομή της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων μέσα στο έδαφος .....                               | 71        |
| 5.1.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων .....                                                                  | 80        |
| 5.1.3.1 Σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των πειραμάτων όσο αναφορά το pH, το Redox και το ρεύμα. .... | 80        |

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1.3.2 Σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των πειραμάτων των συγκεντρώσεων των μετάλλων ..... | 81 |
| 5.2 Αποτελέσματα της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων .....                                  | 83 |
| 5.2.1 Κατανομή της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων για κάθε κλάσμα .....                     | 84 |
| 5.2.2 Σύγκριση των αποτελεσμάτων των διαδοχικών εκχυλίσεων.....                               | 93 |

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6**

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| <b>6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</b> ..... | 96 |
| 6.1 Συμπεράσματα .....                     | 96 |
| 6.2 Προτάσεις .....                        | 96 |

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7**

|                              |    |
|------------------------------|----|
| <b>7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> ..... | 98 |
|------------------------------|----|

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ**

|                                                        |     |
|--------------------------------------------------------|-----|
| <b>I. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ</b> .....  | -1- |
| <b>II. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΔΟΧΙΚΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΕΩΝ.</b> | -9- |

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχουν οδηγήσει στη ρύπανση των εδαφών πολλών περιοχών. Τα εδάφη αυτά είναι επικίνδυνα για τους κατοίκους των περιοχών αυτών και για τα υπόγεια νερά (Stegmann et al., 2001). Από τα πιο επικίνδυνα μέταλλα είναι το κάδμιο, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος, τα οποία σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι πολύ επικίνδυνα για τους ζώντες οργανισμούς. Κρίνεται λοιπόν απαραίτητο να μειωθεί η συγκέντρωσή τους στο έδαφος. Για τον σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές in-situ και ex-situ. Μία νέα και πολλά υποσχόμενη μέθοδο αποτελεί η ηλεκτροκινητική τεχνική.

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιείται η μέθοδος της ηλεκτροκινητικής τεχνολογίας, η οποία έχει αποδειχτεί ως μία αποτελεσματική τεχνολογία στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα. Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας αυτής, με χρήση τριών διαφορετικών χειλικών αντιδραστηρίων, τα οποία χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα και είναι τα : NTA (Nitrilotriacetic acid), DTPA (Diethylenetriamine Pentaacetic acid) και DcyTA (Diethylene Cyclohexane Tetraacetic acid). Επίσης, με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων, η οποία βασίζεται στη μέθοδο Tessier (Analytical Chemistry, 1979), γίνεται προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα ακόλουθα κλάσματα του εδάφους: (1) του εναλλάξιμου, (2) των δεσμών με ανθρακικά, (3) των δεσμών με οξείδια σιδήρου ή μαγγανίου, (4) των δεσμών με οργανικά και τέλος (5) το υπολειμματικό.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται συνοπτικά η δομή της εργασίας.

Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρατίθενται κάποια βασικά στοιχεία για το κάδμιο, το νικέλιο και το ψευδάργυρο, όπως π.χ. τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, οι βιομηχανικές παραγωγές τους, οι χρήσεις τους και οι πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος. Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό είναι η τοξική τους δράση στα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο.

Επίσης, γίνεται αναφορά στις κατηγορίες των τεχνολογιών αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα και σχολιάζονται οι σημαντικότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης. Στη συνέχεια αναλύεται η ηλεκτροκινητική μέθοδος και

αναφέρονται τα είδη των ρύπων που μπορούν να απομακρυνθούν με αυτήν την τεχνική, οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα, οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοσή της, οι περιορισμοί της, τα προβλήματα που παρουσιάζει και οι τρόποι εμπλουτισμού της, οι τρόποι λειτουργίας της, το κόστος που μπορεί να έχει και τέλος τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που εμφανίζει.

Στο **3<sup>ο</sup> κεφάλαιο** περιγράφονται η φυσική προσρόφηση και η χημειορόφηση και αναλυτικότερα μελετάται η προσρόφηση για τα τρία μέταλλα: το κάδμιο, το νικέλιο και το ψευδάργυρο. Επίσης, σε αυτό το κεφάλαιο αναπτύσσεται η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων.

Στο **4<sup>ο</sup> κεφάλαιο** αναφέρεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων απομάκρυνσης των τριών βαρέων μετάλλων με την μέθοδο της ηλεκτροκινητικής, καθώς επίσης και η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα επιμέρους κλάσματα του εδάφους.

Στο **5<sup>ο</sup> κεφάλαιο** αναλύονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για την μελέτη της απόδοσης της ηλεκτροκινητικής καθώς επίσης και αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων για καθ' ένα από τα τρία πειράματα που εκπονήθηκαν. Οι μετρήσεις που έγιναν περιλαμβάνουν, το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής, στα εκάστοτε ηλεκτρολυτικά διαλύματα της ανόδου και καθόδου, και στο δείγμα του εδάφους σε έξι σημεία, τα οποία απέχουν 2.5 cm, 8.5 cm, 14.5 cm, 20.5 cm, 26.5 cm και 32.5 cm από την άνοδο, καθώς επίσης και το ρεύμα που διαπερνά το έδαφος. Σε συνάρτηση της απόστασης μελετάται κατά την διάρκεια των πειραμάτων η ολική συγκέντρωση των εξεταζόμενων μετάλλων. Επίσης, με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων μελετάται η συγκέντρωση των μετάλλων στα επιμέρους κλάσματα του εδάφους.

Τέλος στο **6<sup>ο</sup> κεφάλαιο** αναφέρονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα πειράματα που έγιναν και κάποιες προτάσεις για περαιτέρω μελλοντική έρευνα.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## 2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΚΑΔΜΙΟ, ΝΙΚΕΛΙΟ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ

### 2.1 Ρύπανση εδαφών με βαρέα μέταλλα

Ο όρος ‘βαρέα μέταλλα’, αν και δε καθορίζεται εύκολα, αναγνωρίζεται και χρησιμοποιείται ευρέως. Υιοθετείται συνήθως ως όνομα ομάδας για τα μέταλλα και τα μεταλλοειδή που συνδέονται με τη ρύπανση και την τοξικότητα, αλλά και περιλαμβάνει μερικά στοιχεία που, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, είναι απαραίτητα για τους οργανισμούς διαβίωσης (Alloway, 1990). Ο όρος ‘βαρέα μέταλλα’ αναφέρεται στα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου, όπως ο μόλυβδος, το νικέλιο, ο υδράργυρος, το βανάδιο, το κάδμιο, ο κασσίτερος, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο και άλλα (Οικονομόπουλος et al., 2005).

Με τον όρο ρύπανση εννοείται η εισαγωγή από τον άνθρωπο στο περιβάλλον ουσίες ή ενέργειες που μπορεί να προκαλέσουν κινδύνους στην ανθρώπινη υγεία, ζημιά στους πόρους διαβίωσης και τα οικολογικά συστήματα, ζημιά στις δομές ή την παρέμβαση με τις νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος (Alloway, 1990).

Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχουν οδηγήσει στη ρύπανση εδαφών που καλύπτουν αρκετές περιοχές. Οι επιβλαβείς παράγοντες απειλούν την υγεία των κατοίκων στην περιοχή και τον ανεφοδιασμό με υπόγειο νερό (Stegmann et al., 2001).

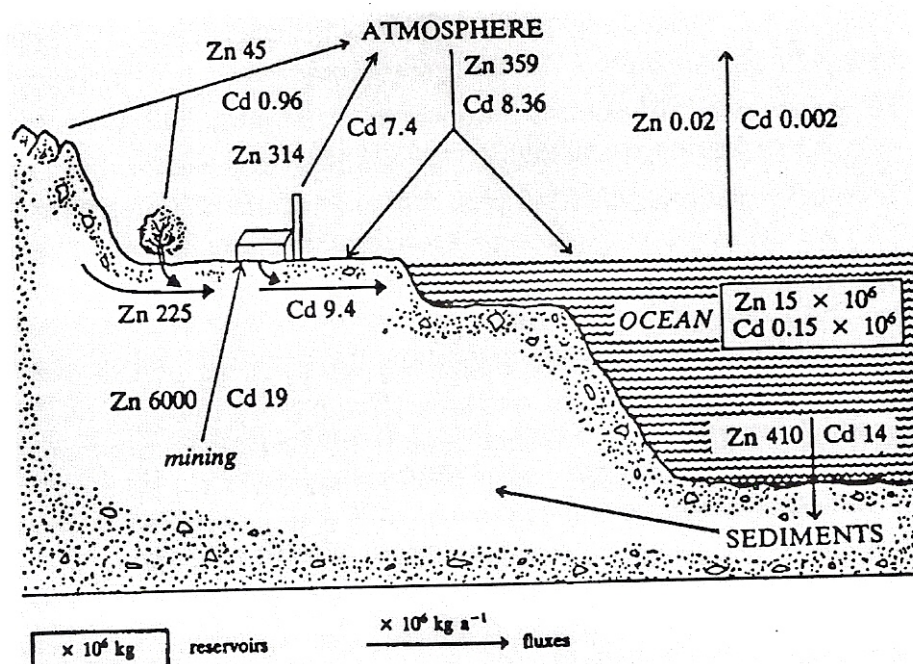
### 2.2 Κάδμιο

#### 2.2.1 Εισαγωγή

Το κάδμιο είναι ευρύτατα κατανεμημένο στο γήινο φλοιό, αλλά είναι ιδιαιτέρως συνδεδεμένο με τον ψευδάργυρο και παράγεται εμπορικά μόνο ως παραπροϊόν της

χύτευσης ψευδαργύρου. Είναι ένα από τα πιο τοξικά και επικίνδυνα μέταλλα, πιο τοξικό και από το μόλυβδο (Οικονομόπουλος et al., 2005). Συμβολίζεται ως Cd και έχει ατομικό αριθμό 48, ενώ η κατάσταση οξειδώσής του είναι +2, αλλά και κάποιες πιο σπάνιες περιπτώσεις με +1 (WebElements.com).

Ο κύκλος του καδμίου και του ψευδαργύρου παρουσιάζεται στο σχήμα 2.1 (Οικονομόπουλος et al., 2005).



**Σχήμα 2.1:** Κύκλοι καδμίου και ψευδαργύρου

### 2.2.2 Φυσικά χαρακτηριστικά

Το κάδμιο είναι ένα μαλακό, όλκιμο μέταλλο με ασημί-άσπρο χρώμα. Όταν κάμπτεται κάνει έναν ήχο που μοιάζει με αυτόν που κάνει ένα τενεκεδάκι όταν κάμπτεται (Alloway, 1990).

Στον Πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες του καδμίου (Πίνακας 2.1) (WebElements.com).

**Πίνακας 2.1:** Φυσικές ιδιότητες του καδμίου

|                                                |                                                      |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Όνομα, Σύμβολο, Αριθμός                        | κάδμιο, Cd, 48                                       |
| Ατομικό βάρος                                  | 112.411(8) g·mol <sup>-1</sup>                       |
| Ηλεκτρόνια σε κάθε στοιβάδα                    | 2, 8, 18, 18, 2                                      |
| Φάση                                           | Στερεή                                               |
| Πυκνότητα                                      | 8.65 g·cm <sup>-3</sup>                              |
| Σημείο τήξης                                   | 594.22 K                                             |
| Σημείο βρασμού                                 | 1040 K                                               |
| Ειδική θερμότητα στους 20 °C                   | 0.230 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>              |
| Θερμότητα τήξης                                | 55 J/g                                               |
| Θερμότητα εξάτμισης στους 767 °C               | 890 J/g                                              |
| Θερμική αγωγιμότητα στους 18 °C                | 92 J m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> |
| Ηλεκτρική ειδική αντίσταση στους 18 °C         | 7.5×10 <sup>-6</sup> Ω cm                            |
| Σκληρότητα Brinell                             | 22 – 24                                              |
| Δυνατότητα ιονισμού                            | 8.96 V                                               |
| Ηλεκτροχημική δυνατότητα                       | – 0.40 V                                             |
| Αντιπροσωπευτικό δείγμα των θερμικών νετρονίων | 2450 × 10 <sup>-28</sup> m <sup>2</sup>              |

### 2.2.3 Χημικά χαρακτηριστικά

Το κάδμιο γενικά είναι σταθερό στον αέρα, εμφανίζει μόνο μία μικρή απώλεια στην ακτινοβολία μετά από μία εκτεταμένη χρονική περίοδο στον αέρα. Αρχικά όταν θερμαίνεται αναπτύσσονται κίτρινα έως καφετί χρώματα, σαν μορφές ενός λεπτού στρώματος οξειδίων. Όταν το μέταλλο θερμαίνεται στην αεριοποίηση, τότε διαμορφώνεται το καφετί οξείδιο του καδμίου, καθώς καίγεται με μία κόκκινη-κίτρινη φλόγα. Το καφετί αυτό οξείδιο του καδμίου είναι δηλητηριώδες.

Γενικά, το κάδμιο διαλύεται εύκολα σε νιτρικό οξύ, με αργό ρυθμό σε υδροχλωρικό ή θεικό οξύ και καθόλου στις βάσεις, ενώ ο ψευδάργυρος εκτοπίζει το κάδμιο από το διάλυμα (Alloway, 1990).

Μερικές ενώσεις του καδμίου, όπως το σουλφίδιο του καδμίου, το ανθρακικό κάδμιο και το οξείδιο του καδμίου, είναι πρακτικά αδιάλυτες στο νερό. Αυτές οι αδιάλυτες στο νερό ενώσεις μπορούν να μετατραπούν σε διαλυτά στο νερό άλατα στη

φύση υπό την επίδραση οξυγόνου και οξέων. Το θειικό κάδμιο, το νιτρικό κάδμιο και οι ρίζες του καδμίου είναι διαλυτά στο νερό. Το περισσότερο κάδμιο που βρίσκεται στα θηλαστικά, στα πουλιά και στα ψάρια πιθανόν ενώνεται με μόρια πρωτεϊνών (Plachy et al., 1998).

#### **2.2.4 Πηγές και χρήσεις καδμίου**

Το κάδμιο είναι ένα φυσικά εμφανιζόμενο στοιχείο στο φλοιό της γης. Ο άνθρακας και άλλα απολιθωμένα καύσιμα περιέχουν το κάδμιο και η καύση τους απελευθερώνει το στοιχείο στην ατμόσφαιρα. Το κάδμιο βρίσκεται φυσικά σε διάφορα μεταλλεύματα: στο μόλυβδο και στο χαλκό που περιέχουν ψευδάργυρο και σε μερικά μεταλλεύματα σιδήρου. Αυτά μπορούν να οδηγήσουν στις εκπομπές στο νερό. Επίσης, ηφαιστειακές εκπομπές περιέχουν μόρια εμπλουτισμένα με κάδμιο (Nogowa et al., 2004).

Περίπου τα τρία τέταρτα του καδμίου χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες (ειδικά μπαταρίες Ni-Cd) και το μεγαλύτερο μέρος του υπόλοιπου τετάρτου χρησιμοποιείται κυρίως για τις χρωστικές ουσίες, τα επιστρώματα και την επένδυση, και ως σταθεροποιητές για τα πλαστικά (Nogowa et al., 2004).

Το κάδμιο λαμβάνεται ως υποπροϊόν από την επεξεργασία του ψευδάργυρου, του χαλκού, του μολύβδου, και των μεταλλευμάτων σιδήρου, επομένως οι εγκαταστάσεις που μεταχειρίζονται αυτά τα μεταλλεύματα μπορούν να ελευθερώσουν τις ενώσεις καδμίου στο περιβάλλον (κυρίως στο νερό). Οι εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας άνθρακα και πετρελαίου μπορούν να εκπέμψουν τις ενώσεις καδμίου στον αέρα. Στις μικρές βιομηχανίες η εσωτερική χρήση προϊόντων καδμίου εκπέμπει χαμηλά επίπεδα καδμίου στο περιβάλλον. Η καύση των καυσίμων μηχανών (βενζίνη) στα αυτοκίνητα, τα φορτηγά, και τα αεροπλάνα οδηγούν στις εκπομπές στον αέρα, και τα μόρια από την επένδυση των τροχών μπορούν να οδηγήσουν στις εκπομπές στον αέρα, το έδαφος και το νερό. Άλλη μια εσωτερική πηγή καδμίου είναι ο καπνός τσιγάρου.

Καταναλωτικά προϊόντα μπορούν να περιέχουν κάδμιο αλλά και ενώσεις καδμίου. Το κάδμιο βρίσκεται σε πολλά προϊόντα, π.χ. προϊόντα καπνού, λιπάσματα φωσφορικού άλατος, προϊόντα πολυβινυλικού χλωριδίου (PVC), φωτοκύτταρα, βενζίνη, πετρέλαια, ελαστικά αυτοκινήτου, χρωστικές ουσίες σε υφάσματα και χρώματα, ηλεκτρονικά μέρη, μηχανές θέρμανσης, ηλεκτρικά οικιακά σκεύη και συστήματα ζεστού νερού, μπαταρίες, και κεραμικά επικαλυμμένα με βερνίκι (Nogowa et al., 2004).

### 2.2.5 Ρύπανση του περιβάλλοντος και επιπτώσεις

Το κάδμιο ενεργεί όπως τα άλλα μόρια όταν είναι στην ατμόσφαιρα και υπόκειται στην απόθεση που προκαλείται από τη βροχή ή τον αέρα. Η αναμενόμενη διάρκεια ζωής για τα μόρια στην ατμόσφαιρα θα είναι περίπου 5 έως 15 ημέρες. Μερικές ενώσεις καδμίου είναι σε θέση να διηθηθούν μέσω των εδαφών στο υπόγειο νερό. Όταν οι ενώσεις καδμίου δεσμεύουν στα ιζήματα του νερού (ποτάμια, λίμνες, υπόγεια νερά) είναι λιγότερο πιθανό να είναι βιοχρηστικά (Nogowa et al., 2004).

Στο γλυκό νερό, η τοξικότητα του καδμίου επηρεάζεται από τη σκληρότητα του ύδατος, όσο μαλακότερο το νερό τόσο μεγαλύτερη η τοξικότητά του. Έχει υψηλή βραχυπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη τοξικότητα στην υδρόβια ζωή. Δεν υπάρχουν πολλά στοιχεία διαθέσιμα στα βραχυπρόθεσμα ή τα μακροπρόθεσμα αποτελέσματα του καδμίου στα φυτά, πουλιά, ή ζώα του εδάφους, εξαιρέσει των πειραματόζωων, τα οποία ανέπτυξαν τους καρκίνους πνευμόνων και όρχεων. Το ίδιο σημάδι των πνευμόνων όπως βρίσκεται στους ανθρώπους θα είναι παρόν στις πολύ υψηλές δόσεις σε άλλα θηλαστικά. Το κάδμιο είναι ιδιαίτερα επίμονο στο περιβάλλον και βιοσυσσωρεύεται στα υδρόβια ζώα (Richardson, 1992).

Το κάδμιο, ειδικά τα οξειδία καδμίου είναι μια "πιθανή καρκινογόνος ουσία". Υπάρχουν στοιχεία ότι προκαλεί προστάτη και καρκίνο των νεφρών στους ανθρώπους, άλλωστε έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί καρκίνο των πνευμόνων και των όρχεων στα ζώα. Είναι επίσης επικίνδυνο για τερατογεννέσεις και μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην αναπαραγωγή. Η εισπνοή του καπνού από το κάψιμο του καδμίου ή από το οξείδιο καδμίου είναι τοξική στο αναπνευστικό σύστημα. Αυτό το είδος της έκθεσης δεν είναι πολύ πιθανό, εκτός από περιπτώσεις σε ασυνήθιστα βιομηχανικά ατυχήματα. Οι επαναλαμβανόμενες χαμηλές εκθέσεις μπορούν να προκαλέσουν τη μόνιμη ζημιά νεφρών που μπορεί να περάσει απαρατήρητη για κάποιο χρονικό διάστημα. Προβλήματα στο πνεύμονα μπορεί να εμφανιστούν από βραχεία υψηλή έκθεση ή επαναλαμβανόμενες χαμηλές εκθέσεις. Οι μακροπρόθεσμες εκθέσεις μπορούν να προκαλέσουν αναιμία, κούραση και απώλεια της αίσθησης της μυρωδιάς. Οι υψηλές εκθέσεις μπορούν να προκαλέσουν γρήγορη ζημιά πνευμόνων, συντομία της αναπνοής, θωρακικό πόνο και συγκέντρωση ρευστού στους πνεύμονες. Σε βαριές περιπτώσεις επέρχεται ο θάνατος ή εμφανίζεται μόνιμη ζημιά των πνευμόνων. Η υψηλή έκθεση μπορεί επίσης να προκαλέσει ναυτία, εμετό και

αρμοσφίκες, αν και οι υψηλές εκθέσεις είναι απίθανο να εμφανιστούν εκτός από περιπτώσεις σε ασυνήθιστα βιομηχανικά ατυχήματα (Sittiig, 1991).

## 2.3 Νικέλιο

### 2.3.1 Εισαγωγή

Αν και δεν αναγνωρίζεται μέχρι τη δεκαετία του '70, το νικέλιο διαδραματίζει πολυάριθμους ρόλους στη βιολογία. Στην πραγματικότητα το urease (ένα ένζυμο που βοηθά στην υδρόλυση της ουρίας) περιέχει το νικέλιο. Αλλά και άλλα ένζυμα σημαντικά στη βιολογία των οργανισμών περιέχουν νικέλιο και ενώσεις του (Jauen, 2006).

Συμβολίζεται ως Ni και έχει ατομικό αριθμό 28, ενώ η κατάσταση οξειδώσής του είναι +2 αλλά έχουν παρατηρηθεί και 0, +1, +3, +4 (Alloway, 1990; WebElements.com).

### 2.3.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Το νικέλιο είναι ένα μέταλλο με ασημί-άσπρο χρώμα. Ανήκει στα μεταβατικά μέταλλα και είναι σκληρό και όλκιμο. Επίσης εμφανίζεται συνήθως σε συνδυασμό με το θείο και το σίδηρο. Το νικέλιο έχει αποδειχθεί ότι είναι πολύ σημαντικό για τις μεταβολικές διεργασίες των οργανισμών και δε μπορεί να αντικατασταθεί με κάποιο άλλο μέταλλο (Alloway, 1990).

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες του νικελίου (Πίνακας 2.2) (WebElements.com).

**Πίνακας 2.2:** Φυσικές ιδιότητες του νικελίου

|                                 |                                         |
|---------------------------------|-----------------------------------------|
| Όνομα, Σύμβολο, Αριθμός         | νικέλιο, Ni, 28                         |
| Ατομικό βάρος                   | 58.6934 g·mol <sup>-1</sup>             |
| Ηλεκτρόνια σε κάθε στοιβάδα     | 2, 8, 16, 2                             |
| Φάση                            | Στερεή                                  |
| Πυκνότητα                       | 8.908 g·cm <sup>-3</sup>                |
| Σημείο τήξης                    | 1728 K                                  |
| Σημείο βρασμού                  | 3186 K                                  |
| Ηλεκτρική αντίσταση στους 20 °C | 69.3 nΩ·m                               |
| Θερμική αγωγιμότητα στους 300K  | 90.9 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> |

|                                |                                                        |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Θερμική διαστολή στους<br>25°C | 13.4 $\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------|

### 2.3.3 Πηγές και χρήσεις νικελίου

Το νικέλιο είναι ένα στοιχείο που συναντάται άφθονο στη φύση. Βρίσκεται στο έδαφος, το νερό και εκπέμπεται από τα ηφαίστεια. Εμφανίζεται κυρίως σε συνδυασμό με το αρσενικό και το θείο στο περιβάλλον. Ένας μεγάλος πόρος του νικελίου βρίσκεται στο βυθό. Το καθαρό νικέλιο βρίσκεται αναμιγμένο με το σίδηρο σε πολλούς μετεωρίτες και ο γήινος πυρήνας θεωρείται ότι περιέχει μεγάλες ποσότητες .

Η μεγάλη πλειοψηφία του νικελίου χρησιμοποιείται στα κράματα και περισσότερα από 3.000 κράματα νικελίου έχουν προσδιοριστεί. Το νικέλιο χρησιμοποιείται στη παραγωγή του ανοξείδωτου χάλυβα και άλλων κραμάτων μετάλλων. Το νικέλιο αναμιγνύεται συνήθως με το σίδηρο, το χαλκό, το χρώμιο, το αργίλιο και τον ψευδάργυρο. Τα κράματα χρησιμοποιούνται στην παραγωγή των νομισμάτων και των μεταλλικών κοσμημάτων και για την παραγωγή βιομηχανικών στοιχείων μετάλλων. Επίσης, το νικέλιο και οι ενώσεις νικελίου χρησιμοποιούνται για την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση νικελίου, για να χρωματίσουν την κεραμική, για τις μπαταρίες, για τα μόνιμα υλικά μαγνητών, και στους καταλύτες.

Η καύση του άνθρακα και άλλων ορυκτών καυσίμων οδηγεί στην απελευθέρωση του νικελίου στην ατμόσφαιρα. Άλλες πηγές νικελίου δημιουργούνται από τις διαδικασίες μεταλλείας και καθαρισμού, την παραγωγή χάλυβα, την παραγωγή κραμάτων νικελίου, την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση και την αποτέφρωση αποβλήτων. Οι πηγές νικελίου στο νερό και το έδαφος περιλαμβάνουν τα απόβλητα από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Το οξείδιο νικελίου έχει εντοπιστεί στα υπολείμματα καυσίμων πετρελαίου και στις ατμοσφαιρικές εκπομπές εγκαταστάσεων καθαρισμού νικελίου. Μια δευτερεύουσα πηγή ατμοσφαιρικού νικελίου είναι η μεταδιδόμενη μέσω του ανέμου σκόνη. Το νερό και το έδαφος, καθώς και τα υπόγεια νερά επιβαρύνονται από την ιλύ καθαρισμού λυμάτων και από τα υλικά οδόστρωσης. Τα οχήματα με καύσιμα βενζίνης και diesel μπορούν να συμβάλουν στις εκπομπές νικελίου στην ατμόσφαιρα (Merian et al., 1991).

### 2.3.4 Ρύπανση του περιβάλλοντος και επιπτώσεις

Το νικέλιο μπορεί να μεταφερθεί ως μόρια που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ή ως διαλυμένες ενώσεις στα φυσικά ύδατα. Μικρά ποσά νικελίου έχουν

αποδειχθεί ότι είναι ουσιαστικά για την κανονική αύξηση και την αναπαραγωγή μερικών ειδών ζώων. Άλλες μεγαλύτερες ποσότητες νικελίου ή ενώσεων του μπορούν να δημιουργήσουν υψηλή και χρόνια τοξικότητα στην υδρόβια ζωή. Η τοξικότητα νικελίου στους υδρόβιους οργανισμούς καθορίζεται από τη σκληρότητα του ύδατος - όσο μαλακότερο το νερό τόσο υψηλότερη η τοξικότητα. Δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία για να αξιολογήσουν ή να προβλέψουν τα βραχυπρόθεσμα και τα μακροπρόθεσμα αποτελέσματα του νικελίου και των ενώσεων του στα φυτά, τα πουλιά, ή τα ζώα που ζουν στο έδαφος. Το νικέλιο δεν εμφανίζεται να συσσωρεύεται στα ψάρια, τα φυτά, ή τα οικόσιτα ζώα (Richardson, 1992).

Το κατά πόσο επικίνδυνο για την υγεία είναι το νικέλιο εξαρτάται από την ποσότητα έκθεσης και για πόσο καιρό, στη φύση του νικελίου και της τρέχουσας κατάστασης της υγείας. Ένα μικρό ποσό νικελίου είναι πιθανώς σημαντικό για τους ανθρώπους, αν και δεν έχει παρατηρηθεί έλλειψη νικελίου σε ανθρώπινο οργανισμό. Δερματική αλλεργική αντίδραση είναι η πιο κοινή δυσμενής επίπτωση στην υγεία σε ανθρώπους που είναι ευαίσθητοι στο νικέλιο. Οι άνθρωποι μπορούν να γίνουν ευαίσθητοι στο νικέλιο όταν τα κοσμήματα ή άλλα προϊόντα που περιέχουν το νικέλιο έρθουν σε άμεση επαφή με το δέρμα. Μόλις ευαισθητοποιηθεί ένα πρόσωπο στο νικέλιο, η περαιτέρω επαφή με το νικέλιο θα παραγάγει μια αντίδραση, συνήθως μια αναφυλαξία δερμάτων επί του τόπου της επαφής (δερματίτιδα). Λιγότερο συχνά, μερικά ευαίσθητα πρόσωπα μπορούν να έχουν κρίσεις άσθματος μετά από την έκθεση στο νικέλιο. Μερικοί άνθρωποι μπορούν να αντιδράσουν όταν τρώνε τρόφιμα επιμολυσμένα με νικέλιο ή αναπνέουν τη σκόνη που το περιέχει. Οι άνθρωποι που δεν είναι ευαίσθητοι στο νικέλιο πρέπει να εκτεθούν σε πολύ μεγάλα ποσά νικελίου για να παρουσιάσουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία.

Η έκθεση στα άλατα νικελίου μπορεί να προκαλέσει "nickel itch", το οποίο προκαλεί κάψιμο και φαγούρα στα χέρια και ακολουθούνται από την ανώμαλη ερυθρότητα του δέρματος και της κονδυλώδους έκρηξης στον ιστό των δαχτύλων, των καρπών και των αντιβραχίων. Οι εργαζόμενοι που ήπιαν τυχαία το νερό που περιείχε πολύ υψηλά επίπεδα νικελίου (100.000 φορές περισσότερο απ' ό τι στο κανονικό πόσιμο νερό) είχαν πόνους στο στομάχι και αναταραχές αίματος και νεφρών. Η σκόνη νικελίου προκάλεσε στους εργαζομένους που ανέπνευσαν υψηλά επίπεδα νικελίου, λειτουργώντας στις εγκαταστάσεις καθαρισμού νικελίου ή τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νικελίου, χρόνια βρογχίτιδα, μείωση της λειτουργίας των πνευμόνων και καρκίνο των πνευμόνων, καθώς επίσης και ρινικά προβλήματα,

συμπεριλαμβανομένης της ρινίτιδας, ρινική ιγμορίτιδα, ρινική βλεννογόνο ζημία και καρκίνο των κόλπων. Οι επιμεταλλωτές νικελίου που εκτίθενται στο θειικό άλας νικελίου και οι οξυγονοκολλητές που εκτίθενται στα οξείδια νικελίου έχουν συνδεθεί με το άσθμα. Δεν υπάρχουν ασφαλή στοιχεία για υπαιτιότητα του νικελίου ή άλλων ενώσεων του σε καρκινογένεσεις, αλλά αδιάλυτες σκόνες των οξειδίων νικελίου και διαλυτά αερολύματα του θειικού άλατος νικελίου, του νιτρικού άλατος και το χλωριδίου έχουν χαρακτηριστεί ως πιθανές καρκινογόνες ουσίες (Sittig, 1991).

## 2.4 Ψευδάργυρος

### 2.4.1 Εισαγωγή

Αν και ο ψευδάργυρος ανήκει στα λεγόμενα βαρέα μέταλλα, αποτελεί παράλληλα σημαντικό ιχνοστοιχείο, δηλαδή μέταλλο που είναι απαραίτητο για τον οργανισμό σε μικρές όμως ποσότητες. Ο ψευδάργυρος είναι ένα σημαντικό στοιχείο στη βιολογία του ανθρώπου, των ζώων και κάποιων φυτών (Alloway, 1990; Κασιάρης, 1976).

Συμβολίζεται ως Zn και έχει ατομικό αριθμό 30, ενώ η κατάσταση οξείδωσής του είναι +2 (WebElements.com).

### 2.4.2 Φυσικά χαρακτηριστικά

Ο ψευδάργυρος είναι ένα μέτρια-δραστικό κυανόλευκο μέταλλο, μέσης σκληρότητας και εύτηκτο. Σε χαμηλή θερμοκρασία είναι εύθραυστο, ενώ στους 100-500 °C είναι πολύ πλαστικό. Επίσης, είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού (Alloway, 1990).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες του ψευδαργύρου (Πίνακας 2.3) (WebElements.com).

**Πίνακας 2.3:** Φυσικές ιδιότητες του ψευδαργύρου

|                             |                               |
|-----------------------------|-------------------------------|
| Όνομα, Σύμβολο, Αριθμός     | ψευδάργυρος, Zn, 30           |
| Ατομικό βάρος               | 65.409(4) g·mol <sup>-1</sup> |
| Ηλεκτρόνια σε κάθε στοιβάδα | 2, 8, 18, 2                   |
| Φάση                        | Στερεή                        |
| Πυκνότητα                   | 7.14 g·cm <sup>-3</sup>       |
| Σημείο τήξης                | 692.68 K                      |
| Σημείο βρασμού              | 1180 K                        |

|                                 |                                                  |
|---------------------------------|--------------------------------------------------|
| Ηλεκτρική αντίσταση στους 20 °C | 59.0 nΩ·m                                        |
| Θερμική αγωγιμότητα στους 300K  | (300 K) 116 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>   |
| Θερμική διαστολή στους 25°C     | (25 °C) 30.2 μm·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> |

### 2.4.3 Χημικά χαρακτηριστικά

Το κανονικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ψευδαργύρου είναι +0,76V που δείχνει ότι ο ψευδάργυρος είναι δραστικό μέταλλο και ενεργό αναγωγικό σώμα. Όταν αφήνεται στον αέρα, στη συνηθισμένη θερμοκρασία, οξειδώνεται επιφανειακά και σκεπάζεται με ένα στρώμα από βασικό ανθρακικό άλας, που είναι ανθεκτικό και τον προστατεύει από την παραπέρα οξείδωση (Μανωλκίδης et al, 1970).

Το ξηρό φθόριο, χλώριο και βρώμιο αντιδρούν με το ψευδάργυρο μόνο παρουσία υδρατμών και έτσι το μέταλλο μπορεί να αναφλεγεί σχηματίζοντας π.χ. ZnCl<sub>2</sub>. Τα διαλύματα και τα τήγματα των αλκαλίων οξειδώνουν το ψευδάργυρο, εκλύεται H<sub>2</sub> και σχηματίζονται ψευδαργυρικά άλατα ευδιάλυτα στο νερό, π.χ. το διπλό θειικό άλας ZnSO<sub>4</sub>\*K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>\*6H<sub>2</sub>O. Η ένταση της επίδρασης των οξέων και των βάσεων επί του ψευδαργύρου εξαρτάται από την ύπαρξη προσμείξεων σε αυτόν. Ο καθαρός ψευδάργυρος είναι λιγότερο δραστικός προς τα ίδια αντιδραστήρια, λόγω της μεγάλης υπέρτασης του υδρογόνου σε αυτόν. Στο νερό, τα άλατα του ψευδαργύρου θερμαινόμενα υδρολύονται και σχηματίζεται λευκό ίζημα υδροξειδίου του ψευδαργύρου Zn(OH)<sub>2</sub> με επαμφοτερίζουσες ιδιότητες. Υπάρχουν σύμπλοκες ενώσεις που περιέχουν ψευδάργυρο όπως Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>\*Cl<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O κ.α. (Κασιάρης, 1976).

### 2.4.4 Πηγές και χρήσεις ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος είναι το τέταρτο πιο κοινό μέταλλο σε χρήση, τον ξεπερνάει μόνο ο σίδηρος, το αλουμίνιο και ο χαλκός στην ετήσια παραγωγή. Ο μισός από τον παραγόμενο ψευδάργυρο χρησιμοποιείται για την προστασία χαλύβδινων αντικειμένων από τη διάβρωση (επιψευδαργύρωση). Χάρη στις καλές χυτευτικές του ιδιότητες και τη χαμηλή θερμοκρασία τήξης, χυτεύονται υπό πίεση από ψευδάργυρο διάφορα εξαρτήματα αεροπλάνων και άλλων μηχανών. Η αντοχή στη διάβρωση των διαφόρων κραμάτων του ψευδαργύρου, όπως ο ορείχαλκος και ο νεάργυρος είναι παρόμοια με αυτή του επιψευδαργυρωμένου χάλυβα, οπότε τα κράματα έχουν

ανάλογες εφαρμογές. Χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του μολύβδου από ευγενή μέταλλα. Πολλές ενώσεις του ψευδαργύρου είναι φθορίζουσες ουσίες και σπουδαίοι ημιαγωγοί, έτσι οι πιο διαδεδομένες χημικές πηγές ρεύματος έχουν αρνητικό ηλεκτρόδιο από ψευδάργυρο.

Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ως τμήμα του αποθηκευτικού τμήματος των μπαταριών. Η πιο διαδεδομένη τέτοιου είδους χρήση είναι στην άνοδο, στις αλκαλικές μπαταρίες. Ο ψευδάργυρος επίσης χρησιμοποιείται ως αντιδιαβρωτικό στα μηχανικά μέρη των αυτοκινήτων και στα πλοία για την προστασία τους από το θαλασσινό νερό. Τέλος, χρησιμοποιείται από φαρμακοβιομηχανίες σε αλοιφές για δερματικά εξανθήματα και χάπια κατά της γήρανσης και άλλων ασθενειών που προκαλούνται από την οξείδωση (WebElements.com).

#### **2.4.5 Συμβολή στη βιολογία των οργανισμών και επιπτώσεις**

Η μέση περιεκτικότητα του ψευδαργύρου στους οργανισμούς είναι χιλιοστά επί τοις εκατό. Η ημερησία ανάγκη του ανθρώπου σε ψευδάργυρο είναι 5-25 mg και καλύπτεται από το ψωμί, το κρέας, το γάλα και τα λαχανικά.

Στα φυτά, ο ψευδάργυρος μετέχει στην αναπνοή, στο μεταβολισμό των πρωτεϊνών και νουκλεϊνών, στη βιοσύνθεση αυξητικών παραγόντων, ενεργοποιεί πολλά ένζυμα και αυξάνει την αντοχή τους στις υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες. Η έλλειψή του εκδηλώνεται με διάφορες λειτουργικές παθήσεις όπως μικροφυλλία, μείωση της καρπόδεσης, αραιοραγία και μικροραγία, μεσονεύρια χλώρωση κ.α.

Στα ζώα, εκτός του ότι μετέχει στην αναπνοή και στο μεταβολισμό των νουκλεϊνών, ο ψευδάργυρος επιδρά στη διαμόρφωση του σκελετού του εμβρύου. Αποδείχθηκε ότι η ανεπάρκεια ψευδαργύρου στους αρουραίους, όταν ακόμα θηλάζουν, προκαλεί ελάττωση της περιεκτικότητας RNA και της σύνθεσης πρωτεϊνών στον εγκέφαλο και επιβραδύνει την ανάπτυξη του εγκεφάλου. Τέλος, παίζει προστατευτικό ρόλο στον οργανισμό όταν το περιβάλλον έχει ρυπανθεί με κάδμιο (Ειδικότητα Φυτικής Παραγωγής, 2003).

Ο ψευδάργυρος, που συμμετέχει σε περίπου διακόσια ενζυμικά συστήματα του ανθρώπινου σώματος, είναι ένα από τα πλέον σημαντικά μεταλλικά στοιχεία του εγκεφάλου γι' αυτό η έλλειψή του συχνά εκδηλώνεται σε διαλείψεις μνήμης. Μεγάλη έλλειψή του μπορεί να επιδράσει στις ικανότητες γεύσεις και οσμής, να προκαλέσει λήθαργο, κατάθλιψη ή και επιληψία. Σε έλλειψη ψευδαργύρου αποδίδεται επίσης η νευρική λαιμαργία, η νευρική ανορεξία και η υπερκινητικότητα αλλά και η εμφάνιση

εκφυλιστικών ασθενειών που εμφανίζονται με το γήρας, όπως είναι οι γεροντικές άνοιες, η ασθένεια Parkinson και άλλες (Χημικά Χρονικά, 2002).

Ακόμα κι αν ο ψευδάργυρος είναι μια ουσιαστική απαίτηση για ένα υγιές σώμα, μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου μπορεί να είναι επιβλαβής. Η υπερβολική απορρόφηση του ψευδαργύρου μπορεί επίσης να καταστείλει την απορρόφηση χαλκού και σιδήρου στον οργανισμό. Το ελεύθερο ιόν ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα τοξικό στα φυτά, τα ασπόνδυλα και ακόμη και τα σπονδυλωτά ψάρια. Επίσης, σύμφωνα με πειραματικά δεδομένα έχει καρκινογόνο επίδραση και τοξική δράση στη καρδιά και στο αίμα και μπορεί να προκαλέσει βαρύτατη αιμολυτική αναιμία, πάντα αν απορροφηθούν μεγάλες ποσότητες (Χημικά Χρονικά, 2002; Muysen et al., 2006).

## **2.5 Κατηγορίες τεχνολογιών αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα**

### **2.5.1 Εισαγωγή**

Σε κάθε κράτος, οι τεχνολογίες απορρύπανσης κατηγοριοποιούνται διαφορετικά. Η κατηγοριοποίηση αυτή μπορεί να βασίζεται στις χημικές και φυσικές ιδιότητες των ρυπογόνων ουσιών που βρίσκονται στο έδαφος, στο μηχανισμό της τεχνολογίας απορρύπανσης ή ακόμα και στις επιστημονικές αρχές πάνω στις οποίες βασίζεται η κάθε μέθοδος. Οι αναπτυσσόμενες τεχνολογίες για αποκατάσταση εδαφών μπορούν γενικά να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, τη βιολογική αποκατάσταση, η οποία χρησιμοποιείται για απομάκρυνση οργανικών ρύπων, και τη φυσικοχημική αντιρρύπανση που συνήθως εφαρμόζεται για την απομάκρυνση ανόργανων ρύπων. Σε ορισμένες περιπτώσεις διακρίνονται σε απομονωτικές (isolative), διαχωριστικές (separative) και καταστροφικές (destructive), ανάλογα με το αποτέλεσμα που επιτυγχάνει η εφαρμογή τους. Οι τεχνολογίες απορρύπανσης επιβαρυνμένων εδαφών διακρίνονται στις επί τόπου (in situ) χωρίς εκσκαφή και στις ex situ on site, όπου κατόπιν εκσκαφής του ρυπασμένου τμήματος, η επεξεργασία γίνεται σε ειδικά διαμορφωμένη τοποθεσία εκτός της περιοχής. Επίσης, οι τεχνολογίες χωρίζονται σε πέντε κατηγορίες: απομόνωση (isolation), ακινητοποίηση (immobilization), μείωση της τοξικότητας, φυσικός διαχωρισμός (physical separation) και εκχύλιση (extraction) (Virkytyte et al., 2002; Καλδέρης, 2003).

### 2.5.2 Απομόνωση (Isolation)

Οι τεχνολογίες απομόνωσης στοχεύουν στην παρεμπόδιση της μεταφοράς ρύπων μέσω της συγκράτησης αυτών μέσα σε μία καθορισμένη περιοχή. Αυτές οι τεχνολογίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποτροπή περαιτέρω ρύπανσης του υπόγειου νερού όταν άλλες μέθοδοι αποκατάστασης δεν είναι φυσικά ή οικονομικά εφικτές για ένα πεδίο. Ρυπασμένες περιοχές μπορούν επίσης να απομονωθούν προσωρινά προκειμένου να περιοριστεί η μεταφορά των ρύπων κατά τη διάρκεια αξιολόγησης και αποκατάστασης της περιοχής.

Οι τεχνολογίες απομόνωσης περιλαμβάνουν:

- την κάλυψη (Capping) και
- τα υποεπιφανειακά φράγματα (Subsurface Barriers) (Evanko and Dzambak, 1997).

### 2.5.3 Ακίνητοποίηση (Immobilization)

Οι τεχνολογίες ακίνητοποίησης σχεδιάζονται για την μείωση της κινητικότητας των ρύπων αλλάζοντας τα φυσικά χαρακτηριστικά του ρυπασμένου εδάφους ή τα χαρακτηριστικά διήθησης αυτού. Η κινητικότητα συνήθως μειώνεται περιορίζοντας με φυσικό τρόπο την επαφή μεταξύ του ρύπου και του περιβάλλοντος υπογείου νερού, ή μεταβάλλοντας με χημικό τρόπο τον ρύπο μετατρέποντάς τον σε πιο σταθερό, με σκοπό να μειωθεί η διαλυτότητά τους στα υπόγεια νερά. Η χημεία της υδατικής και στερεάς φάσης των μετάλλων συντελεί στην ακίνητοποίηση μέσω αυτών των τεχνολογιών. Μία ποικιλία από μεθόδους για την ακίνητοποίηση των μεταλλικών ρύπων, περιλαμβανομένων εκείνων που χρησιμοποιούν χημικά αντιδραστήρια και/ ή θερμική επεξεργασία για την φυσική δέσμευση του ρυπασμένου εδάφους ή λάσπης. Οι περισσότερες τεχνολογίες ακίνητοποίησης μπορούν να διενεργηθούν *ex situ* ή *in situ*. Προτιμούνται οι *in situ* διεργασίες λόγω των μικρότερων απαιτήσεων σε εργασία και ενέργεια, αλλά η διεξαγωγή των *in situ* τεχνολογιών θα εξαρτηθούν από τις συνθήκες που επικρατούν στο εκάστοτε πεδίο.

Οι τεχνολογίες της ακίνητοποίησης περιλαμβάνουν:

- την σταθεροποίηση/ στερεοποίηση (Solidification/ Stabilization) και
- την υαλοποίηση (Vitrification) (Evanko and Dzambak, 1997).

#### **2.5.4 Μείωση της τοξικότητας και/ ή της κινητικότητας (Toxicity and/or Mobility Reduction)**

Χημικές και/ ή βιολογικές διεργασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να μεταβάλλουν την μορφή των μεταλλικών ρύπων προκειμένου να μειωθεί η τοξικότητα και/ ή κινητικότητα.

Οι τεχνολογίες μείωσης της τοξικότητας και/ ή της κινητικότητας περιλαμβάνουν:

- την χημική επεξεργασία (Chemical Treatment)
- τους ενεργούς τοίχους (Permeable Treatment Walls) και
- τη βιολογική επεξεργασία (Biological Treatment) (Evanko and Dzambak, 1997).

#### **2.5.5 Φυσικός διαχωρισμός (Physical Separation)**

Ο φυσικός διαχωρισμός είναι μία *ex situ* διεργασία η οποία στοχεύει στον διαχωρισμό των ρύπων από το υπόλοιπο έδαφος εκμεταλλευόμενες συγκεκριμένα υλικά του μετάλλου και του εδάφους. Οι τεχνολογίες φυσικού διαχωρισμού που είναι διαθέσιμες διεξάγονται βασιζόμενες στο μέγεθος των σωματιδίων, την πυκνότητα των σωματιδίων και στις ιδιότητες της επιφάνειας και τις μαγνητικές ιδιότητες του ρυπασμένου εδάφους. Αυτές οι τεχνολογίες είναι πιο αποτελεσματικές όταν το μέταλλο είναι είτε στην μορφή των ξεχωριστών σωματιδίων του εδάφους ή αν το μέταλλο είναι προσροφημένο στα σωματίδια του εδάφους το οποίο συμβαίνει σε ένα συγκεκριμένο κλάσμα μεγέθους των σωματιδίων του εδάφους. Ο φυσικός διαχωρισμός συχνά χρησιμοποιείται ως μία μορφή προεπεξεργασίας προκειμένου να μειωθεί η ποσότητα των υλικών που απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία.

Διάφορες τεχνολογίες είναι διαθέσιμες για φυσικό διαχωρισμό των ρυπασμένων εδαφών, όπως οι ακόλουθες:

- κοσκίνισμα (Screening)
- ταξινόμηση (Classification)
- συγκέντρωση λόγω βαρύτητας (Gravity Concentration)
- μαγνητικός διαχωρισμός (Magnetic Separation) και
- επίπλευση αφρού (Froth Flotation) (Evanko and Dzambak, 1997).

#### **2.5.6 Εκχύλιση (extraction)**

Περιοχές ρυπασμένες με μέταλλα μπορούν να αποκατασταθούν χρησιμοποιώντας τεχνολογίες κατάλληλα σχεδιασμένες για την εκχύλιση των ρυπασμένων εδαφικών

κλασμάτων από το υπόλοιπο έδαφος, είτε *in situ* είτε *ex situ*. Η εκχύλιση των μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί φέρνοντας σε επαφή το ρυπασμένο έδαφος με ένα διάλυμα που περιέχει μέσα εκχύλισης (εδαφική πλύση ή *in situ* εδαφική έκπλυση) ή μέσω ηλεκτροκινητικών διεργασιών. Το ρυπασμένο κλάσμα του εδάφους και/ ή η διεργασία του νερού διαχωρίζονται από το εναπομείναν έδαφος και εναποτίθενται ή επεξεργάζονται.

Οι τεχνολογίες απόσπασης περιλαμβάνουν:

- την εδαφική πλύση (Soil Washing)
- την πυρομεταλλουργική εκχύλιση (Pyrometallurgical Extraction)
- την *in situ* εδαφική έκπλυση (In situ Soil Flushing) και
- την ηλεκτροκινητική επεξεργασία (Electrokinetic Treatment) (Evanko and Dzambak, 1997).

## **2.6 Σημαντικότερες τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα**

### **2.6.1 Φυτοεξυγίανση ή φυτοαποκατάσταση**

Φυτά όπως τα είδη *Thlaspi*, *Urtica*, *Chenopodium*, *Polygonum sachalase* και *Alyssium* έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν μέταλλα όπως ψευδάργυρο, κάδμιο, χαλκό, μόλυβδο και νικέλιο. Αλλά και σε δέντρα έχουν βρεθεί υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη φυτοεξυγίανση είναι η φυτοεκχύλιση, η φυτοεξάτμιση, η ριζοδιήθηση, η ριζοαποικοδόμηση και η ενισχυμένη βιοαποικοδόμηση. Η νέα αυτή μέθοδος είναι ιδιαίτερα συμφέρουσα εκεί όπου οι καθιερωμένες τεχνικές αποκατάστασης αποτυγχάνουν λόγω κόστους και μπορεί να χρησιμοποιηθεί όχι μόνο για την αποκατάσταση εδαφών αλλά και για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ή υδάτινων πόρων (Καλογεράκης, 2003).

### **2.6.2 Βιοεκχύλιση**

Η βιοεκχύλιση περιλαμβάνει τη χρήση βακτηρίων του είδους *Thiobacillus*, τα οποία ανάγουν ενώσεις του θείου σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες (pH=4) και θερμοκρασίες μεταξύ 15 και 55 °C. Υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής της τεχνολογίας *in situ* ή σε ρευστοστερεάς φάσης βιοαντιδραστήρες. Ψευδάργυρος, χρυσός, ουράνιο και χαλκός έχουν επιτυχώς απομακρυνθεί με βιοεκχύλιση. Όμως η

τεχνολογία αυτή είναι περισσότερο εφαρμόσιμη σε ανοξικά ιζήματα, γιατί τα βακτήρια διαλυτοποιούν τις ενώσεις των μετάλλων χωρίς σημαντική μείωση του pH, ενώ σε εφαρμογή σε εδάφη απαιτείται ελάττωση του pH (Mulligan et al., 2001).

### **2.6.3 Βιορόφηση**

Τα άλγη, οι μύκητες, οι ζύμες και τα βακτήρια (νεκρά και ζωντανά κύτταρα) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λύματα βιομηχανιών και εδάφη, με τη βοήθεια χαρακτηριστικών ομάδων στα κυτταρικά τους τοιχώματα. Τέτοιες ομάδες είναι κυρίως φώσφορος καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες αλλά και αμινομάδες. Η παρουσία στις επιφάνειες των βακτηρίων τέτοιων πολωμένων ομάδων, ικανών να αλληλεπιδράσουν με κατιόντα, τους προσδίδει την ικανότητα της αμφίδρομης δέσμευσης των βαρέων μετάλλων. Αν αναπτυχθούν μελλοντικά μεγάλης κλίμακας, χαμηλού κόστους τεχνικές παραγωγής βιομάζας, η τεχνολογία αυτή είναι πολλά υποσχόμενη (Mulligan et al., 2001; Καλογεράκης, 2003).

### **2.6.4 Εδαφική έκπλυση**

Η τεχνολογία εδαφικής έκπλυσης περιλαμβάνει την έκχυση διαλυμάτων με σκοπό την εκχύλιση οργανικών και ανόργανων ρύπων από τη στερεά στην υγρή φάση, χωρίς εκσκαφή του εδάφους (Γιδαράκος, 2003).

Σύμφωνα με εργαστηριακής κλίμακας πειράματα, είναι εφικτή η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με εδαφική έκπλυση, αλλά δε μπορεί να μειωθεί η τοξικότητά τους (Virkutyte et al., 2002).

### **2.6.5 Πλύση εδάφους**

Η τεχνολογία πλύσης εδαφών διαχωρίζει τα ρυπασμένα συστατικά ανάλογα με την πυκνότητά τους και την κοκκομετρία τους. Στηρίζεται στο γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος της ρύπανσης είναι συγκεντρωμένο στο λεπτόκοκκο κλάσμα των εδαφών, διαμέτρου μικρότερης των 63 μm, οπότε με την απομάκρυνση του μικρού συγκριτικά όγκου των λεπτόκοκκων, επέρχεται σημαντική μείωση της μάζας των ρύπων.

Σταδιακά το έδαφος ταξινομείται ανάλογα με το μέγεθος κόκκων σε κόσκινα και υδροκυκλώνες, όπου διαχωρίζονται τα χαλίκια και η άμμος που έχουν υποστεί καθαρισμό. Το υπόλειμμα λεπτόκοκκων σωματιδίων (<63 μm) υποβάλλεται σε μια

διεργασία διαχωρισμού στερεάς-υγρής φάσης καταλήγοντας σε ένα συνεκτικό ρυπασμένο προϊόν. Ταυτόχρονα γίνεται ανακυκλοφορία του νερού της μονάδας και μπορούν να προστεθούν και μονάδες για το διαχωρισμό με βάση την πυκνότητα, για την αφαίρεση της ιδιαίτερα ρυπασμένης οργανικής ύλης, αλλά και εναλλακτικές διεργασίες για τον καθαρισμό των λεπτόκοκκων διαμέτρου μικρότερης των 100 μm, όπως επίπλευσης, εκχύλισης στερεών, μαγνητικής διαλογής ή μικροβιολογικές διεργασίες (Γιδαράκος, 2003).

#### **2.6.6 Σταθεροποίηση/Στερεοποίηση**

Η σταθεροποίηση είναι μια χημική διεργασία που περιλαμβάνει την προσθήκη μιας συνδετικής ουσίας στα ρυπασμένα εδάφη για την αποτελεσματική ενεργοποίηση των ρύπων, ενώ η στερεοποίηση είναι φυσική διεργασία και περιλαμβάνει την προσθήκη ενός στερεοποιητικού υλικού. Τα εδάφη μπορούν να αναμιχθούν με τις συνδετικές ουσίες είτε *in situ* είτε *ex situ*.

Από μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι τα βαρέα μέταλλα είναι συμβατά με όλες τις τεχνικές S/S, δηλαδή μακροεγκλωβισμό, μικροεγκλωβισμό, εγκλωβισμό με θερμοπλαστικά, την τεχνική με ασβέστη αλλά και το τσιμέντο Portland. Σε μια δοκιμή *in situ* S/S διεργασίας της EPA για την επεξεργασία εδαφών ρυπασμένων με μέταλλα και με PCBs, εκχύθηκε ένα κατάλληλο αντιδραστήριο με άλας του νατρίου μέσα στο έδαφος. Τα αρχικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η τεχνολογία δε μπορεί να εφαρμοστεί, διότι υπήρχε εμφανής κινητοποίηση των μετάλλων και των μη πτητικών οργανικών ρύπων. Μετά από ένα χρόνο όμως η διαπερατότητα του εδάφους είχε μειωθεί σημαντικά (Γιδαράκος, 2003).

#### **2.6.7 In situ υαλοποίηση**

*In situ* υαλοποίηση, δηλαδή η παραγωγή γυαλιού από διάφορων τύπων απόβλητα, που θεωρείται και αυτή διεργασία σταθεροποίησης/στερεοποίησης, καταστρέφει τα οργανικά στοιχεία των αποβλήτων και ακινητοποιεί τα μέταλλα και τα ραδιενεργά υλικά σε ένα χημικώς ανθεκτικό στερεό, που αντιστέκεται σε οποιονδήποτε διαχωρισμό. Χρησιμοποιεί ηλεκτρικό ρεύμα για να τήξει το έδαφος σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες (1600-2000 °C) και με αυτόν τον τρόπο ακινητοποιεί κυρίως ανόργανα στοιχεία και καταστρέφει τους οργανικούς ρύπους με πυρόλυση. Τα στάδια της διαδικασίας περιλαμβάνουν την εισαγωγή των ηλεκτροδίων και την τοποθέτηση του γραφίτη και του γυαλιού για να αρχίσει η υαλοποίηση, την καθίζηση του εδάφους

κατά τη διάρκεια της υαλοποίησης και τέλος την τοποθέτηση γεμίσματος πάνω από τον υαλοποιημένο μονόλιθο (Γιδαράκος, 2003).

## **2.7 Ηλεκτροκινητική αποκατάσταση**

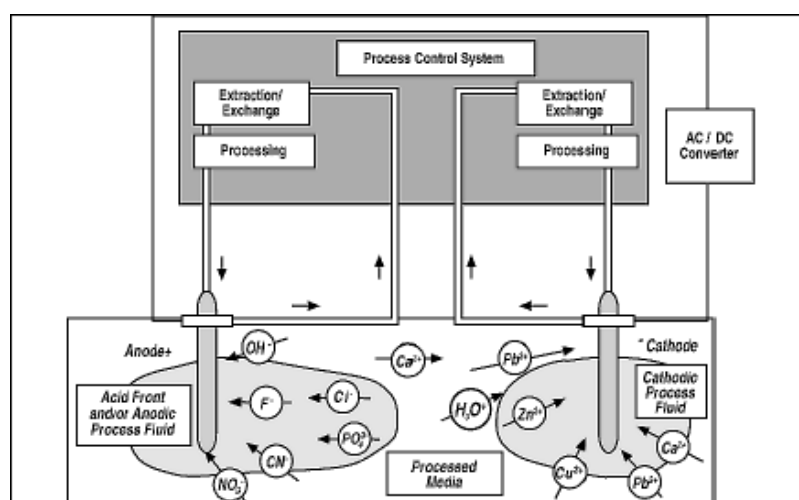
### **2.7.1 Εισαγωγή**

Η ηλεκτροκινητική διαδικασία απορρύπανσης του εδάφους ονομάζεται εναλλακτικά ηλεκτροκινητική αποκατάσταση (electrokinetic remediation), ηλεκτροεπανόρθωση (electroreclamation) ή ηλεκτροχημική αντιρρύπανση (electrochemical decontamination). Πρόκειται για μια αναδυόμενη τεχνολογία, η οποία έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων, λόγω των υποσχόμενων εργαστηριακών πειραμάτων. Η μέθοδος στοχεύει στην απομάκρυνση τοξικών ρύπων από χαμηλής διαπερατότητας εδάφη κάτω από την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος χαμηλής έντασης. Η ηλεκτροκινητική τεχνολογία αποκατάστασης έχει σημειώσει σημαντική πρόοδο και έχει δοκιμαστεί σε εμπορικές εφαρμογές στις ΗΠΑ και την Ολλανδία (Virkutyte et al., 2002).

Στους ρύπους που είναι κατάλληλοι για ηλεκτροκινητική αποκατάσταση και ανάκτηση συγκαταλέγονται:

- Βαρέα μέταλλα (μόλυβδος, υδράργυρος, κάδμιο, νικέλιο, χαλκός, ψευδάργυρος, χρώμιο)
- Ραδιενεργά στοιχεία ( $\text{Cs}_{137}$ ,  $\text{Sr}_{90}$ ,  $\text{Co}_{60}$ ,  $\text{U}$ )
- Τοξικά ανιόντα (νιτρικά, θειικά)
- Πυκνά μη-υδάτινης φάσης υγρά (DNAPLs)
- Κυανίδια
- Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (πετρέλαιο diesel, βενζίνη, κηροζίνη και λιπαντικά)
- Εκρηκτικά
- Μείγματα οργανικών/ιοντικών ρύπων
- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες (TCE)
- Μη-αρωματικοί οργανικοί ρύποι (BTX) και
- Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) (Van Cauwenberghe, 1997)

Η βασική αρχή είναι ότι συνεχές ρεύμα χαμηλής έντασης, της τάξης των mA/cm<sup>2</sup>, επιδρά με φυσικοχημικές και υδρολογικές αλλαγές στη μάζα του εδάφους, οδηγώντας στη μεταφορά των ρύπων με συνδυασμένους μηχανισμούς. Η ηλεκτρομετανάστευση και η ηλεκτροόσμωση είναι οι κύριοι μηχανισμοί της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας που απομακρύνουν τις ρυπογόνες ουσίες από το έδαφος. Με την ηλεκτρόλυση του νερού παράγονται υδρογονοκατιόντα στην περιοχή της ανόδου και το όξινο αυτό μέτωπο μεταναστεύει διαμέσου του εδάφους, αναγκάζοντας τις ρυπασμένες ουσίες να εκροφηθούν από το έδαφος, θέτοντας έτσι την έναρξη της ηλεκτρομετανάστευσης, δηλαδή της μεταφοράς των ιόντων και των πολικών μορίων. Το ηλεκτρικό δυναμικό επίσης συντελεί σε ηλεκτροόσμωση, δηλαδή ροή ενός ιονικού ρευστού κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου (Γιδαράκος, 2003). Στο ακόλουθο Σχήμα 2.2 απεικονίζονται οι προαναφερόμενες διεργασίες.



**Σχήμα 2.2:** Γραφική απεικόνιση της αρχής της ηλεκτροκινητικής μεθόδου επεξεργασίας εδαφών (US.EPA.).

### 2.7.2 Διεργασίες μεταφοράς κατά την ηλεκτροκινητική αποκατάσταση

Οι σημαντικότερες διαδικασίες μεταφοράς ρύπων, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, δημιουργούνται εξαιτίας της ροής μάζας μέσω της διάχυσης, της ηλεκτρομετανάστευσης, της ηλεκτροόσμωσης και της ηλεκτροφόρησης (Κούγκολος, 2005).

Τα κυριότερα φαινόμενα μεταφοράς των ρύπων συνοπτικά είναι:

### **Διάχυση**

Είναι η μεταφορά μάζας από μία περιοχή μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε μία περιοχή μικρότερης συγκέντρωσης. Σε εδάφη με πολύ χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα π.χ. αργιλικούς φραγμούς, η διάχυση είναι ο επικρατών μηχανισμός μεταφοράς ρύπων. Έτσι έχει ως αποτέλεσμα την εξάπλωση των ρύπων ακόμα και όταν δεν υπάρχει ροή υπόγειου ύδατος.

### **Ηλεκτρομετανάστευση**

Είναι η μεταφορά ιόντων και συμπλόκων ιόντων προς το ηλεκτρόδιο του αντίθετου φορτίου. Όταν ηλεκτρική τάση εφαρμόζεται σε ρυπασμένο έδαφος μέσω ηλεκτροδίων που τοποθετούνται στο έδαφος πραγματοποιείται μετανάστευση των φορτισμένων ιόντων. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα προσελκύονται από την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο, και τα αρνητικά ιόντα κινούνται προς την θετικά φορτισμένη άνοδο.

#### **-Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρομετανάστευση**

Ο ρυθμός ηλεκτρομετανάστευσης στο έδαφος εξαρτάται από:

- Την πυκνότητα έντασης του ρεύματος
- Το μέγεθος των κόκκων
- Την ευκινησία των ιόντων
- Τη συγκέντρωση των ρύπων
- 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. Αμφότεροι αποτελούν συνάρτηση της περιεχόμενης υγρασίας του εδάφους. Όσο η ηλεκτρομετανάστευση δεν εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων, είναι εξίσου εφαρμόσιμη σε χονδρόκοκα και λεπτόκοκα εδάφη (Κούγκολος, 2005).

### **Ηλεκτροώσμωση**

Είναι η μετακίνηση της υγρασίας του εδάφους ή του υπόγειου νερού από την άνοδο στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού (Κούγκολος, 2005). Όταν συνεχές ρεύμα εφαρμόζεται σε πόρους γεμάτους ρευστό, τότε αυτό κινείται σε σχέση με τη σταθερή, φορτισμένη, στερεή επιφάνεια. Όταν η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη, το ρευστό ρέει προς την κάθοδο (Acar and Alshawabkeh, 1993). Αυτή η

γενική κίνηση του υπόγειου νερού μεταφέρει τα μη-ιονισμένα είδη μαζί με το νερό και με αυτόν τον τρόπο καθαρίζεται περαιτέρω το ρυπασμένο πλούμιο.

#### -Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροοσμωση

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροοσμωτική μεταφορά των ρύπων στο σύστημα του εδάφους είναι:

- Η κινητικότητα και ενυδάτωση των ιόντων και των φορτισμένων σωματιδίων στην υγρασία του εδάφους.
- Η συγκέντρωση ιόντος.
- Η διηλεκτρική σταθερά, εξαρτώμενη από την ποσότητα των οργανικών και ανόργανων σωματιδίων στο διάλυμα των πόρων (Κούγκολος, 2005).

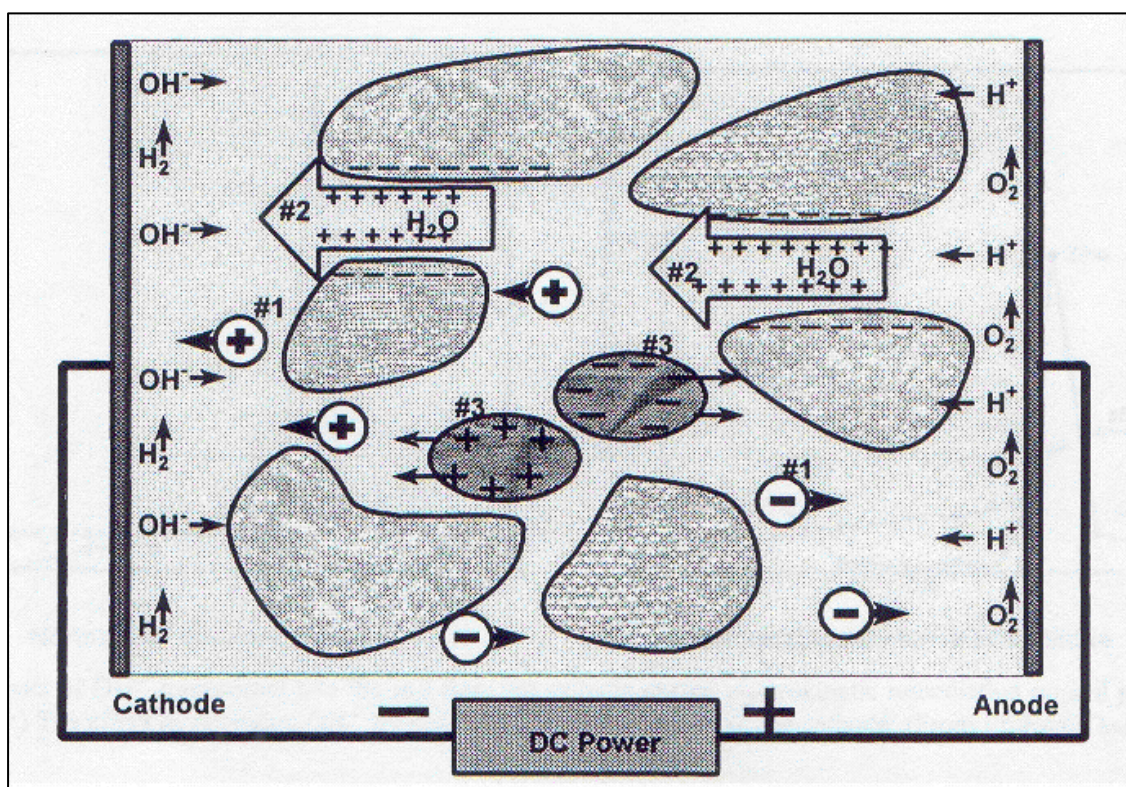
Η ηλεκτροοσμωτική ροή από την άνοδο στην κάθοδο προωθεί τη ανάπτυξη ενός περιβάλλοντος εδάφους με χαμηλό pH, το οποίο εμποδίζει τους περισσότερους μεταλλικούς ρύπους να προσροφηθούν στο έδαφος. Έτσι, η ηλεκτροοσμωτική ροή από την άνοδο στην κάθοδο, δημιουργείται από την ύπαρξη αρνητικού ζήτα δυναμικού ( $\zeta$ ), που επιτρέπει την απομάκρυνση των μεταλλικών ρύπων με τη διαδικασία της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης. Ωστόσο, αν τα ιόντα που παράγονται από την ηλεκτρόλυση του νερού δεν απομακρύνονται ή δεν εξουδετερώνονται, ελαττώνουν το pH στην άνοδο και το αυξάνουν στην κάθοδο. Διαδίδεται δηλαδή ένα όξινο μέτωπο στους πόρους του εδάφους από την άνοδο και ένα βασικό μέτωπο από την κάθοδο, που ελαττώνει σημαντικά το ζήτα δυναμικό και επηρεάζει τη διαλυτότητα, το φορτίο του ιόντος, το βαθμό προσρόφησης των ρύπων κ.α.

Το pH του εδάφους πρέπει να διατηρείται αρκετά χαμηλά ώστε να κρατά όλους τους ρύπους στην διαλυτή φάση. Παρόλα αυτά, όταν το pH γίνεται πολύ χαμηλό, η πολικότητα του ζήτα δυναμικού αλλάζει με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα αντίστροφη ηλεκτροοσμωτική ροή (από την κάθοδο στην άνοδο). Οπότε το pH είναι απαραίτητο να διατηρείται αρκετά χαμηλό για να κρατά τους μεταλλικούς ρύπους στη διαλυτή φάση και ταυτόχρονα αρκετά υψηλό για να υπάρχει ένα αρνητικό ζήτα δυναμικό. Αυτή η φαινομενικά εύκολη θεωρία, παραμένει το σημαντικότερο εμπόδιο για την επιτυχή υλοποίηση της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας αποκατάστασης του εδάφους (Yeung et al., 1997).

## Ηλεκτροφόρηση

Είναι η μεταφορά των φορτισμένων σωματιδίων ή κολλοειδών υπό την επίδραση του ηλεκτρικού δυναμικού. Οι ρύποι συνδέονται με τα κινούμενα σωματίδια, μεταφέροντάς τα με αυτό τον τρόπο (Κούγκολος, 2005). Η ηλεκτροκινητική διαδικασία εντείνεται με τη χρήση απορρυπαντικών ή αντιδραστηρίων για να αυξήσουν τους ρυθμούς μετακίνησης των ρύπων προς τα ηλεκτρόδια. Η ηλεκτροφόρηση γίνεται σημαντική διεργασία όταν εισάγονται απορρυπαντικά στο εδαφικό διάλυμα, γιατί τότε δημιουργούνται φορτισμένα σωματίδια με άλλα είδη (Acar and Alshawabkeh, 1993).

Τα κύρια φαινόμενα μεταφοράς των ρύπων εμφανίζονται σχηματικά στο Σχήμα 2.3:



**Σχήμα 2.3:** Μεταφορά των φορτισμένων ειδών στο έδαφος μέσω ηλεκτρομετανάστευσης (#1), ηλεκτροώσμωσης (#2) και ηλεκτροφόρησης (#3), συνοδευόμενη με ηλεκτρολυτική παραγωγή και μεταφορά  $\text{OH}^-$  και  $\text{H}^+$ .

### Άλλοι μηχανισμοί

Οι μηχανισμοί που καθορίζουν τη δέσμευση και εκχύλιση των βαρέων μετάλλων από το έδαφος, πέρα από καθαυτές τις διεργασίες της ηλεκτροκινητικής, περιλαμβάνουν αντιδράσεις συμπλοκοποίησης με ανόργανους ή οργανικούς υποκαταστάτες, αντιδράσεις κατακρήμνισης/διαλυτοποίησης, αντιδράσεις προσρόφησης-εκρόφησης, αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και αντιδράσεις οξέος/βάσεως.

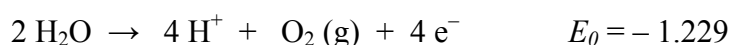
Όλες οι παραπάνω διεργασίες, που διαφέρουν ανάλογα με τη σύσταση του εδάφους, τον τύπο της ρύπανσης κ.α., πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν πριν λάβει χώρα η υλοποίηση της μεθόδου της ηλεκτροκινητικής.

### **2.7.3 Θεωρητικό υπόβαθρο-Διεργασίες μεταφοράς ρύπων**

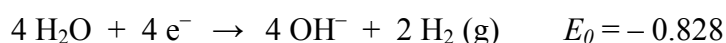
Η ηλεκτρομετανάστευση και η ηλεκτροώσμωση είναι οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης στην εφαρμογή της μεθόδου της ηλεκτροκινητικής τεχνολογίας. Η ηλεκτροώσμωση είναι πιο αποτελεσματική στην απομάκρυνση κατιόντων απ' ότι ανιόντων. Από την άλλη μεριά, η ηλεκτρομετανάστευση είναι εξαιρετικής σημασίας και για τα ανιόντα και για τα κατιόντα. Η διάχυση παίζει έναν σχετικά σταθερό και συχνά μη σημαντικό ρόλο για την μεταφορά και των ανιόντων και των κατιόντων. Η ηλεκτροφόρηση, η οποία αναφέρεται στην μεταφορά των φορτισμένων σωματιδίων υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού ρεύματος, μπορεί να είναι ένας σημαντικός μηχανισμός για τις ιλύες, αλλά δεν είναι σημαντική για την μεταφορά των ρύπων μέσα στο έδαφος.

Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία του εδάφους βασίζεται σε μηχανισμούς αλληλεπίδρασης, συμπεριλαμβανομένου της συμεταφοράς, η οποία δημιουργείται από την ηλεκτροσμωτική ροή και την εξωτερικά εφαρμοζόμενη υδραυλική πίεση, της διάχυσης του όξινου μετώπου προς την κάθοδο, και της μετανάστευσης των κατιόντων και ανιόντων προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Οι κύριες και πιο σημαντικές αντιδράσεις μεταφοράς ιόντων που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας είναι λόγω ηλεκτρόλυσης του νερού (Virkutyte et. al., 2002):

Στην άνοδο:

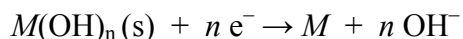
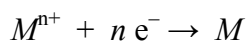
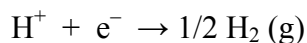


Στην κάθοδο:



όπου,  $E_0$  είναι ο βαθμός μείωσης του ηλεκτροχημικού δυναμικού, το οποίο είναι μια μονάδα μέτρησης της τάσης των αντιδρώντων να παράγουν προϊόντα σε κανονικές συνθήκες.

Οι δευτερογενείς αντιδράσεις εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων ειδών, για παράδειγμα:



όπου,  $M$  αναφέρεται σε μέταλλα. Ο τύπος της ηλεκτρόλυσης που συμβαίνει στα ηλεκτρόδια εξαρτάται από την διαθεσιμότητα των χημικών ειδών και από το ηλεκτροχημικό δυναμικό αυτών των αντιδράσεων (Γιδαράκος, 2003). Παρ' όλα αυτά μερικές δευτερογενείς αντιδράσεις ευνοούνται στην κάθοδο εξαιτίας του χαμηλού ηλεκτροχημικού δυναμικού αυτών των αντιδράσεων (Acar and Alshawabkeh, 1993).

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω αντιδράσεις, όταν από τα ηλεκτρόδια περνά ρεύμα, η ηλεκτρόλυση του νερού οδηγεί στο σχηματισμό ιόντων  $\text{H}^+$  στην άνοδο και ιόντων  $\text{OH}^-$  στην κάθοδο. Στην ουσία κάθε άνοδος είναι μία πηγή οξέων ( $\text{H}^+$ ) και κάθε κάθοδος μία πηγή βάσεων ( $\text{OH}^-$ ). Τα ηλεκτρόδια και οι κυκλοφορούμενοι ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται για να προμηθεύσουν και να απομακρύνουν τα ιόντα από το μείγμα εδάφους/ νερού.

Τα υδρογονοκατιόντα που παράγονται στην άνοδο και τα υδροξυλιόντα που παράγονται στην κάθοδο, δημιουργούν ένα πρωτονικό και ένα υδροξυλικό μέτωπο στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Το pH στην άνοδο θα πέσει κάτω από 2 και στην κάθοδο θα αυξηθεί πάνω από 12 ανάλογα με το ολικό ρεύμα που εφαρμόζεται. Και τα δύο μέτωπα οδεύουν στα αντίθετα ηλεκτρόδια με ηλεκτρομετανάστευση, διάχυση και συμμεταφορά, συμπεριλαμβανομένου της ηλεκτροοσμωτικής ροής. Όταν τα δύο μέτωπα συναντηθούν, το έδαφος μεταξύ των ηλεκτροδίων θα χωριστεί σε δύο ζώνες, στην χαμηλή και υψηλή ζώνη pH, με απότομη αναπήδηση του pH μεταξύ τους. Ένας παράγοντας που επηρεάζει την τοποθεσία αναπήδησης του pH είναι η ευκινησία των υδρογονοκατιόντων και των υδροξυλιόντων. Το υδρογονοκατιόν έχει δυο φορές υψηλότερη ευκινησία από το υδροξύλιο. Η ηλεκτροοσμωτική ροή τυπικά ευνοεί την μεταφορά προς την κάθοδο και γι' αυτό ευνοείται η προαγωγή του όξινου μετώπου. Οι συγκεντρώσεις και οι ευκινησίες των άλλων ιόντων που παρουσιάζονται στο διάλυμα επιδρούν επίσης στην τοποθεσία αναπήδησης του pH, επηρεάζοντας την

διανομή του ηλεκτρικού πεδίου και σχηματίζοντας σύμπλοκα με τα υδρογονοκατιόντα και τα υδροξυλιόντα (Acar and Alshawabkeh, 1993).

Η ηλεκτρολυτική παραγωγή του  $H^+$  στη άνοδο και η μεταφορά του μέσα στην μάζα του εδάφους μέσω μετανάστευσης θα συμβάλει στην εκρόφιση των κατιόντων. Μία αύξηση στην συγκέντρωση των  $H^+$  οδηγεί σε εκρόφιση των κατιόντων από μία ποσότητα που ελέγχεται από τον τύπο του εδάφους (Acar and Alshawabkeh, 1993). Οι Acar et al. (1990) και Hamed et al. (1991) έδειξαν ότι η μετακίνηση αυτού του όξινου μετώπου μαζί με τη μετανάστευση και τη μετατόπιση των κατιόντων και ανιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικών κλίσεων αποτελεί τους μηχανισμούς απομάκρυνσης των ρύπων από τα εδάφη. Η κίνηση του όξινου μετώπου και η ενέργεια των  $H^+$  θα οδηγήσουν στην ανταλλαγή αυτής της ενέργειας με άλλα ανταλλάξιμα κατιόντα στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών. Αυτή η ανταλλαγή ιόντων θα οδηγήσει στην απελευθέρωση των προσροφημένων κατιόντων στο υγρό των πόρων (Acar et al., 1994).

Αν δεν ουδετεροποιηθεί από την άφιξη του όξινου μετώπου, το βασικό μέτωπο που παράγεται στην κάθοδο από την ηλεκτρόλυση θα προκαλέσει κατακρήμνιση των περισσότερων βαρέων μετάλλων και των ραδιενεργών στοιχείων, σχηματίζοντας υδροξείδια τα οποία είναι διαλυτά στο νερό. Το ποσοστό της κατακρήμνισης θα διαφέρει για κάθε είδος και θα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του εδάφους και του υγρού των πόρων που θα καταλήξει και από την συγκέντρωση των ειδών. Σημειώνεται επίσης ότι οι συνθήκες υψηλού pH στην κάθοδο και οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό ενός αρνητικά φορτισμένου συμπλόκου. Η μετανάστευση του αρνητικά φορτισμένου συμπλόκου από την κάθοδο στην άνοδο και η μεταφορά των θετικά φορτισμένων ειδών προς την κάθοδο μπορεί να συσσωρεύσουν αυτά τα είδη στην στενή ζώνη της απότομης αλλαγής του pH (Acar and Alshawabkeh, 1993).

Όταν οι ρύποι διαλυθούν, μπορούν ελεύθερα να μεταναστεύσουν προς την άνοδο ή την κάθοδο υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, οι ρύποι περνούν μέσω της μεμβράνης των ηλεκτροδίων και μέσα στο διάλυμα των ηλεκτροδίων και απομακρύνονται από το έδαφος για περαιτέρω επεξεργασία και ανάκτηση.

Τα φαινόμενα συμβαίνουν όταν το έδαφος φορτίζεται με χαμηλό-ηλεκτρικό δυναμικό συνεχούς ρεύματος. Η διαδικασία εντείνεται με την χρήση απορρυπαντικών

ή αντιδραστηρίων για να αυξήσουν του ρυθμούς μετακίνησης των ρύπων στα ηλεκτρόδια (Virikutyte et al., 2002).

#### **2.7.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της τεχνικής**

Ο βαθμός απομάκρυνσης εξαρτάται από τους εξής σημαντικούς παράγοντες (Acar and Alshawabkeh, 1993):

- Τα χημικά είδη και τη συγκέντρωση των ρύπων στο εδαφικό διάλυμα, η οποία συνδέεται με ποικίλες πιθανές αλληλεπιδράσεις στερεού-υγρού (προσρόφηση-εκρόφηση, συμπλοκοποίηση, διαλυτοποίηση κ.α.).
- Την ταχύτητα στους πόρους του διαλύματος, όταν οι ουσίες είναι στο διάλυμα του εδάφους και δε λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις και αλληλεπιδράσεις. Η ταχύτητα εξαρτάται από διάφορες κινητικές δυνάμεις (εφαρμοζόμενη τάση ρεύματος, διαφορά στην υδραυλική πίεση και μέγεθος της συγκέντρωσης) και πέρα από το ηλεκτροοσμωτικό φαινόμενο δεν είναι στενά συνδεδεμένη με τις ιδιότητες του εδάφους.

Οι πιθανές μεταβλητές, οι οποίες επιδρούν στην απόδοση απομάκρυνσης των ρύπων, είναι (Γιδαράκος, 2003):

- Οι χημικές διαδικασίες στα ηλεκτρόδια.
- Η περιεκτικότητα νερού στο έδαφος.
- Ο τύπος και η δομή εδάφους.
- Ο κορεσμός του εδάφους.
- Το pH και η μεταβολή του pH.
- Ο τύπος και η συγκέντρωση των χημικών ουσιών στο έδαφος.
- Η εφαρμοζόμενη τάση ρεύματος.
- Η προετοιμασία δείγματος.

Στη συνέχεια αναλύονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της ηλεκτροκινητικής:

#### **Έδαφος**

Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία εφαρμόζεται σε κορεσμένα ή ακόρεστα εδάφη, σε διαλύματα ιλύος και σε ιζήματα.

Τα εδάφη στα οποία μπορεί να εφαρμοστεί η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση πρέπει να έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα
- Υδατοδιαλυτούς ρύπους (εάν υπάρχουν κάποιοι δύσκολα διαλυτοί ρύποι ίσως είναι απαραίτητο να προστεθούν αντιδραστήρια)
- Σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ιονικών υλικών στο έδαφος (Κούγκολος, 2005).

Ο υψηλότερος βαθμός απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων (πάνω από 90 % του αρχικού ρύπου) έχει επιτευχθεί για αργιλικά, χαμηλής διαπερατότητας εδάφη, ενώ για πορώδη, υψηλής διαπερατότητας εδάφη, όπως τύρφη, ο βαθμός της απομάκρυνσης ήταν μόνο 65 %. Εργαστηριακά αποτελέσματα έδειξαν, ότι η ηλεκτροκινητική εκκαθάριση των εστέρων και φαινόλων από κορεσμένους καολινίτες επέφεραν περισσότερο από 94 % απομάκρυνση των αρχικών ρύπων. Ωστόσο, αυτή η μεθοδολογία χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση, επειδή οι φαινόλες αναφέρονται ως τοξικές στους ανθρώπους και στο περιβάλλον.

Οι τεχνικές ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης έχουν επιδείξει 85 – 95 % ικανότητα απομάκρυνσης αρσενικού, καδμίου, χρωμίου, καβαλτίου, υδραργύρου, νικελίου, μαγγανίου, μολυβδενίου, ψευδαργύρου, αντιμονίου και μολύβδου από χαμηλής διαπερατότητας εδάφη, π.χ. άργιλο, τύρφη, καολινίτη, υψηλής καθαρότητας λεπτόκοκκο χαλαζία, μίγμα Na και αμμώδους μοντμοριλονίτη, όπως επίσης και αργλική άμμος (Κούγκολος, 2005).

Μια χαμηλή τιμή pH για λεπτόκοκκα εδάφη ίσως επιφέρει υψηλότερη αποδοτικότητα απομάκρυνσης των μεταλλικών ρύπων. Επιπλέον, η χαμηλή ρυθμιστική ικανότητα του καολινίτη επίσης επιφέρει υψηλότερη αποδοτικότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων σε αυτού του τύπου το έδαφος. Εδάφη με υψηλό περιεχόμενο χουμικών ουσιών έχουν υψηλή ικανότητα εναλλαγής κατιόντων και ρυθμιστική ικανότητα, με αποτέλεσμα η ηλεκτροκινητική απόδοση αποκατάστασης να μειώνεται.

Είναι σημαντικό να βελτιωθεί η ικανότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από αργίλους με υψηλή προσροφητική ικανότητα, όπως μίγμα ιλίτη. Παρά τις προηγούμενες επιτυχίες, η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση τέτοιων εδαφών χρειάζεται ακόμα υψηλότερη τάση ρεύματος, χρόνο αποκατάστασης, έξοδα ενέργειας και δαπάνες σε σύγκριση με τον καολινίτη (Κούγκολος, 2005).

### **Αγωγιμότητα**

Μια ακόμα σημαντική παράμετρος της μεθόδου ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης του εδάφους είναι η αγωγιμότητα. Μαζί με το ρευστό των πόρων και του εδάφους, η αγωγιμότητα επηρεάζει τον βαθμό ηλεκτροοσμωτικής ροής. Η αγωγιμότητα του εδάφους εξαρτάται από την συγκέντρωση και την ευκινήσια των ιόντων που παρουσιάζονται π.χ. η απόδοση απομάκρυνσης των ρύπων μειώνεται με την μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων. Αυτό γίνεται λόγω ανταλλαγής ιόντων υδρογόνου με κατιοντικούς ρύπους στην επιφάνεια του εδάφους, με αποδέσμευση των ρύπων. Όσο οι ρύποι απομακρύνονται, η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου στο ρευστό των πόρων αυξάνεται, οπότε αυξάνεται το κλάσμα του ρεύματος που μεταφέρεται από τα ιόντα υδρογόνου παρά από τους κατιοντικούς ρύπους (Κούγκολος, 2005).

### **Βαθμός κορεσμού**

Σε πολλές τεχνικές αποκατάστασης ένας σημαντικός παράγοντας είναι ο κορεσμός του εδάφους (Pack, 1997). Ανάλογα με τον στόχο του μηχανισμού μεταφοράς, ο βαθμός κορεσμού επιδρά και στην ηλεκτροόσμωση και στην μετανάστευση των ιόντων (Alshawabkeh, 2001). Σύμφωνα με πειράματα που διεξήχθησαν, η ηλεκτροκινητική δεν απαιτεί οι ρύποι να βρίσκονται πολύ κοντά στο υπόγειο νερό. Μερικές φορές μάλιστα εμφανίζεται να λειτουργεί καλύτερα σε μη κορεσμένα εδάφη. Αυτό θα βοηθήσει στον καθαρισμό της ζώνης που απαντάται κάτω από το υπόγειο νερό, η οποία είναι συχνά μία πηγή ανησυχίας κατά την διαδικασία εξυγίανσης καθώς είναι πολύ δύσκολο η αποκατάσταση αυτής της περιοχής (Pack, 1997).

### **Οργανική ύλη στο έδαφος**

Αδιάλυτα οργανικά όπως μεγάλου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες, είναι ουσιαστικά μη ιονισμένοι, και το έδαφος σε επαφή με αυτούς δεν φορτίζεται. Η απομάκρυνση των αδιάλυτων οργανικών από το έδαφος μέσω του ηλεκτρικού πεδίου με ηλεκτροοσμωτική εκκαθάριση του ρευστού είναι περιορισμένη και γίνεται, είτε με νερό και απορρυπαντικό για να διαλυτοποιηθεί το περιεχόμενο, είτε ωθώντας το περιεχόμενο μπροστά στο μέτωπο του νερού (Γιδαράκος, 2003).

## **Υγρασία**

Πειράματα έχουν δείξει ότι υπάρχει μία ελάχιστη περιεχόμενη υγρασία στην οποία μπορεί να λάβει χώρα η ηλεκτρομετανάστευση και η οποία σχετίζεται με την εναπομείνουσα περιεχόμενη υγρασία, καλούμενη επίσης και ακίνητο νερό από την οποία μπορεί και να εκτιμηθεί. Η περιεχόμενη υγρασία του εδάφους πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για να μπορεί να διεξαχθεί η ηλεκτρομετανάστευση, αλλά για βέλτιστα αποτελέσματα, πρέπει να είναι μικρότερη από την περιεχόμενη υγρασία κορεσμού για την αποφυγή των ανταγωνιστικών αποτελεσμάτων της στρεβλότητας και της περιεκτικότητας των πόρων σε νερό (Cauwenberghe, 1997). Έχει βρεθεί ότι η ελάχιστη περιεχόμενη υγρασία είναι περίπου 3.5% κ.β. και η βέλτιστη περιεχόμενη υγρασία είναι μεταξύ 14 και 18% σε αμμώδη εδάφη (Κουϊμτζής et al., 1998).

## **Τύπος και συγκεντρώσεις των ρύπων**

Όταν ο ρύπος είναι κάποιο βαρύ μέταλλο, η απόδοση της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης εξαρτάται κατά πολύ από τον τύπο των βαρέων μετάλλων που υπάρχουν. Για παράδειγμα, το χρώμιο μπορεί να υπάρξει σε μία από τις δύο μορφές, εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)] και τρισθενές χρώμιο [Cr(III)]. Το Cr(VI) υπάρχει ως ανιονικό σύμπλοκο, ενώ το Cr(III) υπάρχει ως κατιονικό και/ ή υδροξοκατιονικό σύμπλοκο. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης, το Cr(VI) μεταναστεύει προς την άνοδο ενώ το Cr(III) μεταναστεύει προς την κάθοδο. Η γεωχημεία του Cr(VI) και του Cr(III) είναι αρκετά διαφορετική. Για παράδειγμα, η προσρόφηση του Cr(VI) στο έδαφος είναι αμελητέα σε υψηλό pH, ενώ η προσρόφηση/ κατακρήμνιση του Cr(III) στο έδαφος είναι σημαντική σε υψηλό pH. Η τοξικότητα των Cr(VI) και Cr(III) είναι επίσης αρκετά διαφορετική. Το Cr(VI) είναι γνωστό ότι είναι τοξικό, ενώ η τοξικότητα του Cr(III) δεν έχει αποδειχθεί (Reddy and Chinthamreddy, 2003).

Η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση είναι επίσης αποτελεσματική στην απομάκρυνση των οργανικών ρύπων όπως, φαινολών, υδρογονάνθρακες βενζίνης και TCE από ρυπασμένα εδάφη. Παρά το ότι η απομάκρυνση των ελεύθερης φάσης μη-πολικών οργανικών ουσιών είναι αμφισβητήσιμη, ο Mitchell (1991) δήλωσε ότι αυτό μπορεί να είναι πιθανό αν αυτές παρουσιαστούν σαν μικρές φουσκάλες που θα μπορούσαν να παρασυρθούν μαζί με την κίνηση του νερού μέσω ηλεκτροόσμωσης (Alshawabkeh, 2001).

### Διαφορά δυναμικού και ρεύμα

Οι εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος που χρησιμοποιούνται στις περισσότερες αναφερόμενες μελέτες είναι της τάξης μερικών  $\text{Amps/m}^2$ . Αν και υψηλά επίπεδα ρεύματος παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες οξέων τα οποία θα ενισχύσουν τη διεργασία, αυξάνουν την συνολική συγκέντρωση των ιόντων η οποία θα μειώσει την ολική ηλεκτροοσμωτική ροή. Η επιλογή της καταλληλότερης τάσης ρεύματος και της διαφοράς δυναμικού εξαρτάται από τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του εδάφους, ειδικότερα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Εδάφη με υψηλότερες ηλεκτρικές αγωγιμότητες απαιτούν περισσότερο φορτίο και υψηλότερα ρεύματα απ' ότι εδάφη με χαμηλότερη αγωγιμότητα. Μία διαφορά δυναμικού της τάξης των  $100 \text{ V/m}$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μία αρχική προσέγγιση για την αρχική διεργασία. Αυξάνοντας τις τάσεις ρεύματος (ή τις διαφορές δυναμικού) θα αυξηθούν οι ρυθμοί μεταφοράς υπό την επιρροή της μετανάστευσης ιόντων. Παρόλα αυτά, αυξάνοντας τις τάσεις ρεύματος θα αυξηθεί η κατανάλωση ενέργειας και το κόστος της διεργασίας. Μία βέλτιστη τάση ρεύματος ή διαφορά δυναμικού μπορεί προσεγγιστικά να επιλεγεί με βάση τις ιδιότητες του εδάφους, την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων και τις χρονικές απαιτήσεις της διεργασίας. Παρέχεται μία διεργασία για την επιλογή των κατάλληλων τάσεων ρεύματος (Alshawabkeh, 2001).

Κατά την διάρκεια πολυάριθμων πειραμάτων παρατηρήθηκε μείωση στην τάση του ρεύματος. Οι πιθανές αιτίες είναι οι ακόλουθες:

- Ενεργοποίηση πόλωσης: κατά την διάρκεια της διαδικασίας ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης, φυσαλίδες αερίων ( $\text{O}_2$  και  $\text{H}_2$ ) καλύπτουν τα ηλεκτρόδια. Οι φυσαλίδες είναι εξαιρετικά μονωτικά και μειώνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα, με ταυτόχρονη μείωση του ρεύματος.
- Αντίσταση πόλωσης: μετά την διαδικασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης, ένα λευκό στρώμα παρατηρήθηκε στην επιφάνεια της καθόδου. Αυτό το στρώμα ίσως είναι αδιάλυτο άλας και άλλες ακαθαρσίες που όχι μόνο προσελκύονται από την κάθοδο, αλλά επιδρούν στην αγωγιμότητα, με ταυτόχρονη μείωση του ρεύματος.
- Συγκέντρωση πόλωσης: τα ιόντα  $\text{H}^+$  που δημιουργήθηκαν στην άνοδο έλκονται από την κάθοδο και τα  $\text{OH}^-$  που δημιουργήθηκαν στην κάθοδο έλκονται από την άνοδο. Αν σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες δεν εξουδετερώνονται, η τάση του ρεύματος πέφτει (Vitkutyte et al., 2002).

### 2.7.5 Κόστος

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν το κόστος της διαδικασίας ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης. Οι ακόλουθες είναι:

- Τα χαρακτηριστικά εδάφους και η περιεχόμενη υγρασία.
- Οι συγκεντρώσεις ρύπων.
- Οι συγκεντρώσεις των μη-ενδιαφερόμενων ιόντων και η αγωγιμότητα του νερού των πόρων.
- Το βάθος του εδάφους αποκατάστασης.
- Οι απαιτήσεις για προετοιμασία του χώρου.
- Το κόστος ηλεκτρισμού και εργαστηρίου.
- Η υπόλοιπη επεξεργασία αποβλήτων.

Κατά την διάρκεια εργαστηριακών πειραμάτων υπολογίστηκε, ότι εάν η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ήταν 1–1.5 m, για ολική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη θα χρειαζόταν περίπου 500 kWh/m<sup>3</sup> ενέργειας. Το άμεσο κόστος θα είναι περίπου \$25/m<sup>3</sup> σε αυτό το επίπεδο κατανάλωσης ενέργειας. Η κατανάλωση ενέργειας είναι άμεσα ανάλογη της ολικής απομάκρυνσης των ρύπων από το έδαφος, π.χ. χρόνος αποκατάστασης. Η ολική ενεργειακή κατανάλωση μπορεί να μειωθεί εάν χρησιμοποιηθούν κατάλληλες καθοδικές τεχνικές πόλωσης. Ο ρυθμός μετανάστευσης των ρύπων διαμέσου του εδάφους είναι περίπου 2–3 cm/day. Εάν η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι 2–3 m, ο χρόνος που χρειάζεται για επιτυχή αποκατάσταση θα ήταν πάνω από 100 ημέρες. Ωστόσο, η χρήση μιας κατιονικής επιλεγμένης μεμβράνης θα μείωνε την περίοδο αποκατάστασης σε 10 – 20 ημέρες (Cauwenberghe, 1997; Virkutyte et al., 2002).

### 2.7.6 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι:

- Η δυνατότητα εφαρμογής της σε ένα μεγάλο εύρος ρύπων, οργανικών και ανόργανων
- Το μεγάλο εύρος εφαρμογής σε κάθε ειδική τοποθεσία, επειδή η επεξεργασία του εδάφους συμβαίνει μόνο μεταξύ των ηλεκτροδίων
- Η ικανότητα επεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών χωρίς να είναι απαραίτητη η εκσκαφή

- Η ικανότητα απομάκρυνσης ρύπων από ετερογενή φυσικά ιζήματα
- Η εφαρμογή τόσο σε κορεσμένα όσο και σε ακόρεστα εδάφη
- Το χαμηλό λειτουργικό κόστος

Ωστόσο ανεξάρτητα από τα υποσχόμενα αποτελέσματα, αυτή η μέθοδος έχει και μειονεκτήματα. Πρώτα απ' όλα, ολόκληρη η διαδικασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης είναι εξαρτώμενη από τις όξινες συνθήκες κατά την διάρκεια εφαρμογής της. Ωστόσο, η επίτευξη των όξινων συνθηκών είναι δύσκολη υπόθεση, όταν η ρυθμιστική ικανότητα (buffering capacity) του εδάφους είναι υψηλή. Επιπλέον, η οξύνιση του εδάφους δεν είναι μια περιβαλλοντικά αποδεκτή μέθοδος. Δεύτερον, η αποκατάσταση του εδάφους είναι μία αρκετά χρονοβόρα διαδικασία. Η συνολική διαδικασία μπορεί να διαρκεί από μερικές μέρες ως και λίγα χρόνια. Υπάρχουν και μερικοί άλλοι περιορισμοί της προτεινόμενης τεχνικής που πρέπει να ξεπεραστούν, π.χ. η διαλυτότητα των ρύπων και η εκρόφησή τους στο έδαφος, η χαμηλή συγκέντρωση των ενδιαφερόμενων ιόντων και η υψηλή συγκέντρωση των μη-ενδιαφερόμενων ιόντων, η απαίτηση για ένα αγωγίμο ρευστό στους πόρους ώστε να κινητοποιηθούν οι ρυπογόνες ουσίες, και τέλος οι ετερογενέσεις και οι ανωμαλίες που εμφανίζονται στα πεδία, όπως οι υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου ή οξειδίων του σιδήρου (Γιδαράκος, 2003).

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## 3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΔΙΑΔΟΧΙΚΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΕΩΝ

### 3.1 Προσρόφηση

#### 3.1.1 Εισαγωγή

Ακόμα και οι πιο προσεκτικά καθαρισμένες επιφάνειες σε μικροσκοπικό επίπεδο παρουσιάζουν ανωμαλίες με κοιλάδες και κορυφές να εναλλάσσονται σε όλη την έκτασή τους. Οι περιοχές αυτές με τις ανωμαλίες είναι ιδιαίτερα επιδεκτικές σε υπολειπόμενα πεδία δυνάμεων. Εκεί τα άτομα της επιφάνειας του στερεού προσελκύουν τα άτομα του αερίου ή του υγρού της γύρω περιοχής. Παρόμοια και οι επιφάνειες των καθαρών κρυστάλλων εμφανίζουν μη-ομοιόμορφα πεδία δυνάμεων εξαιτίας της διάταξης των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο. Οι επιφάνειες αυτές περιέχουν ενεργές θέσεις ή ενεργά κέντρα που ενισχύουν την προσρόφηση. Όπως θα παρουσιαστεί παρακάτω, είναι δυνατό να λάβουν χώρα δύο είδη προσρόφησης, η φυσική προσρόφηση και η χημειορόφηση (Smith, 1981).

#### 3.1.2 Φυσική προσρόφηση

Η φυσική προσρόφηση δεν είναι εξειδικευμένη και κατά κάποιο τρόπο είναι παρόμοια με τη διαδικασία συμπίκνωσης. Πράγματι, η θερμότητα που εκλύεται κατά την εξώθερμη διαδικασία προσρόφησης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τη θερμοκρασία συμπίκνωσης, δηλαδή περίπου 0,5-5 kcal/g-mol. Οι δυνάμεις, που συγκρατούν τα μόρια του ρευστού πάνω στη στερεά επιφάνεια, είναι σχετικά ασθενείς. Η ισορροπία μεταξύ της στερεάς επιφάνειας και των μορίων του ρευστού επιτυγχάνεται γρήγορα και είναι εύκολα αντιστρέψιμη εξαιτίας των μικρών ενεργειακών απαιτήσεων. Η ενέργεια ενεργοποίησης για φυσική προσρόφηση είναι

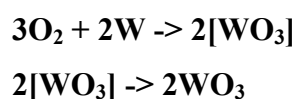
της τάξης του 1 kcal/g-mol, δεδομένου ότι οι δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια είναι ασθενείς. Η φυσική προσρόφηση δε μπορεί να ερμηνεύσει το φαινόμενο της καταλυτικής ενεργότητας των στερεών σε αντιδράσεις μεταξύ σχετικά σταθερών μορίων εξαιτίας του ότι αυτή δεν παρέχει τη δυνατότητα για σημαντική ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης. Αντίθετα, στις αντιδράσεις μεταξύ ατόμων ή ελεύθερων ριζών παρουσία στερεών οι απαιτούμενες ενέργειες ενεργοποίησης είναι σχετικά μικρές. Εκεί η φυσική προσρόφηση είναι δυνατό να παίζει κάποιο ρόλο. Επίσης, η φυσική προσρόφηση είναι αρκετά ισχυρή, ώστε να μπορεί να συγκεντρώσει τα μόρια μιας ουσίας κοντά στη στερεή επιφάνεια. Το γεγονός αυτό είναι σημαντικό στις περιπτώσεις αντίδρασης μεταξύ ενός χημειοροφημένου αντιδρώντος μ' ένα άλλο αντιδρών το οποίο να είναι φυσικά προσροφημένο. Σε τέτοια συστήματα, η καταλυτική αντίδραση λαμβάνει χώρα μεταξύ χημειοροφημένων και φυσικά προσροφημένων αντιδρώντων.

Η έκταση της φυσικής προσρόφησης ελαττώνεται ραγδαία με αύξηση της θερμοκρασίας και γίνεται αμελητέα σε θερμοκρασίες υψηλότερες από την κρίσιμη θερμοκρασία του προσροφημένου συστατικού. Το γεγονός αυτό αποτελεί μία επιπλέον ένδειξη του ότι η φυσική ρόφηση δε συμβάλλει στην κατάλυση. Για παράδειγμα, ο ρυθμός οξείδωσης του διοξειδίου του θείου, παρουσία λευκόχρυσου, αρχίζει να γίνεται αισθητός σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C, δηλαδή σε θερμοκρασίες πολύ ψηλότερες από τις κρίσιμες θερμοκρασίες των δυο αντιδρώντων (για το διοξείδιο του θείου 157°C και για το οξυγόνο 119°C). Η φυσική προσρόφηση δεν εξαρτάται από την παρουσία ανωμαλιών στην επιφάνεια του στερεού και είναι συνήθως ανάλογη με την έκταση της επιφάνειας. Επίσης, η έκταση της φυσικής προσρόφησης δεν περιορίζεται σ' ένα μονομοριακό στρώμα αερίου πάνω στη στερεή επιφάνεια και ειδικά κοντά στη θερμοκρασία συμπύκνωσης όπου, διαδοχικά στρώματα μορίων του ρευστού εναποτίθενται το ένα πάνω στο άλλο, η διαδικασία μοιάζει ολοένα και περισσότερο με αυτή της συμπύκνωσης.

Οι μελέτες της φυσικής προσρόφησης είναι πολύ χρήσιμες για τον καθορισμό των φυσικών ιδιοτήτων των στερεών καταλυτών. Μετρήσεις που αφορούν στη φυσική προσρόφηση μπορούν να δώσουν στοιχεία σχετικά με την έκταση της καταλυτικής επιφάνειας και την κατανομή του όγκου των πόρων στους πορώδεις καταλύτες (Smith, 1981).

### 3.1.3 Χημειορόφηση

Ο δεύτερος αυτός τύπος προσρόφησης είναι περισσότερο εξειδικευμένος ως προς το είδος των μορίων που προσροφούνται και εμπλέκει δυνάμεις πολύ ισχυρότερες από αυτές της φυσικής προσρόφησης. Σύμφωνα με την πρωτοποριακή εργασία του Langmuir, τα χημειοροφημένα μόρια συγκρατούνται πάνω στη στερεά επιφάνεια με δυνάμεις σθένους αντίστοιχες μ' εκείνες που συγκρατούν τα άτομα μέσα στα μόρια. Ο Langmuir παρατήρησε ότι σε σύρματα βολφραμίου παρουσία οξυγόνου σχηματίζεται ένα σταθερό στρώμα οξειδίου. Το υλικό αυτό δεν παρουσιάζει τις συνηθισμένες ιδιότητες του οξειδίου του βολφραμίου. Αναλύοντας τα τοιχώματα του δοχείου που συγκρατούσε το σύρμα βολφραμίου, βρήκε ότι το  $\text{WO}_3$  προερχόταν από την επιφάνεια με προσρόφηση. Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις πρότεινε τον ακόλουθο μηχανισμό:

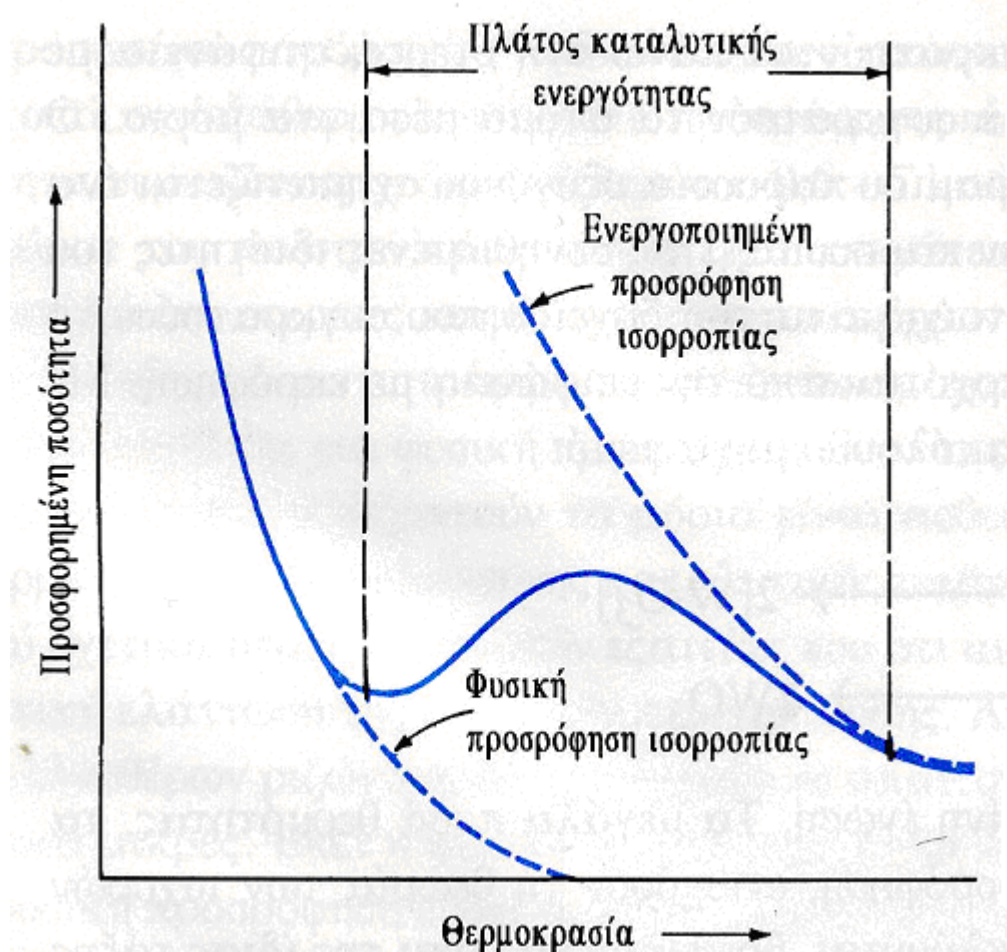


όπου το  $[\text{WO}_3]$  παριστάνει την προσροφημένη ένωση. Τα μεγάλα ποσά θερμότητας, τα οποία εκλύονται κατά την παραπάνω προσρόφηση, ενισχύουν τη θεωρία των ισχυρών δεσμών σθένους. Τα ποσά θερμότητας, που εκλύονται, βρέθηκαν να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτή των χημικών αντιδράσεων, δηλαδή από 5 έως 100 kcal/ g-mol (Langmuir, 1916).

Ο Taylor, προκειμένου να περιγράψει αυτόν το δεύτερο τύπο σύνδεσης και συγκράτησης των μορίων των αερίων πάνω σε στερεές επιφάνειες, πρότεινε τον όρο χημειορόφηση. Εξαιτίας της υψηλής θερμότητας χημειορόφησης το ενεργειακό περιεχόμενο των χημειοροφημένων μορίων ενδέχεται να είναι πολύ διαφορετικό από αυτό των ελεύθερων μορίων. Για το λόγο αυτό, η ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδράσεων μεταξύ χημειοροφημένων μορίων μπορεί να είναι σημαντικά χαμηλότερη από την αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδράσεων μεταξύ μορίων στην αέρια φάση. Σύμφωνα με αυτό, η χημειορόφηση παρέχει μία ικανοποιητική ερμηνεία του φαινομένου της καταλυτικής δράσης των στερεών επιφανειών (Taylor, 1931).

Έχουν αναφερθεί δύο είδη χημειορόφησης: η ενεργοποιημένη χημειορόφηση και πιο σπάνια η μη-ενεργοποιημένη χημειορόφηση. Ο όρος ενεργοποιημένη χημειορόφηση σημαίνει ότι ο ρυθμός χημειορόφησης μεταβάλλεται με τη

θερμοκρασία σύμφωνα με μία συγκεκριμένη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης στην εξίσωση Arrhenious. Σε ορισμένα συστήματα, η χημειορόφηση λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα, υποδηλώνοντας μία τιμή ενέργειας ενεργοποίησης κοντά στο μηδέν. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται με τον όρο μη-ενεργοποιημένη χημειορόφηση. Συχνό είναι επίσης το φαινόμενο κατά το οποίο σε χαμηλές θερμοκρασίες η χημειορόφηση ενός αερίου σε μια μεταλλική επιφάνεια να είναι μη-ενεργοποιημένη. Αντίθετα, σε υψηλότερες θερμοκρασίες η διεργασία είναι σχετικά αργή και ο ρυθμός της εξαρτάται από τη θερμοκρασία (ενεργοποιημένη χημειορόφηση).



**Σχήμα 3.1:** Επίδραση της θερμοκρασίας στη φυσική και στην ενεργοποιημένη προσρόφηση

Στο Σχήμα 3.1 παριστάνεται η ποιοτική εξάρτηση του ποσού των, φυσικά και χημικά, προσροφημένων ποσοτήτων από τη θερμοκρασία. Η χημειορόφηση στην περίπτωση αυτή είναι ενεργοποιημένη. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από την κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου, η φυσική προσρόφηση παίρνει πολύ χαμηλές τιμές ισορροπίας. Καθώς η θερμοκρασία συνεχίζει να αυξάνει, παρατηρείται μία σημαντική αύξηση στην ενεργοποιημένη προσρόφηση λόγω της αύξησης του ρυθμού, η οποία επιτρέπει να προσροφηθούν σημαντικές ποσότητες αερίου-υγρού σε λογικά χρονικά διαστήματα. Σ' ένα τυπικό πείραμα προσρόφησης, το οποίο πραγματοποιείται σε λογικό χρονικό διάστημα, η καμπύλη προσρόφησης αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας περνώντας από μία ελάχιστη τιμή, όπως φαίνεται από τη συνεχή γραμμή του Σχήματος 3.1. Μία περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, που οδηγεί στην ελάττωση των χημειοροφημένων ποσών στην ισορροπία, επιβραδύνει τη διεργασία και η προσροφημένη ποσότητα διέρχεται από ένα μέγιστο. Σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες, ακόμη και ο ρυθμός της σχετικά αργής ενεργοποιημένης χημειορόφησης μπορεί να δώσει τιμές ροφημένων ποσοτήτων κοντά στην ισορροπία. Έτσι, η συνεχής γραμμή, που παριστάνει τις χημειοροφημένες ποσότητες, πλησιάζει τη διακεκομμένη γραμμή της τιμής στην ισορροπία για τη διεργασία της ενεργοποιημένης προσρόφησης.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αποτελεσματικότητα των στερεών καταλυτών στις αντιδράσεις μεταξύ μορίων εξαρτάται από τη χημειορόφηση. Με αυτό το δεδομένο, η θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία ο καταλύτης θα είναι ενεργός πρέπει να ταυτίζεται με τη θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία η χημειορόφηση ενός ή περισσοτέρων από τα αντιδρώντα διεξάγεται σε ικανοποιητικό βαθμό. Το συμπέρασμα αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1 με τις κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές. Η έκταση της χημειορόφησης ενός αντιδρώντος συνδέεται με την καταλυτική αποτελεσματικότητα του στερεού. Για παράδειγμα, οι επιφάνειες των μετάλλων και των οξειδίων των μετάλλων προσροφούν εύκολα το οξυγόνο. Βρέθηκε ότι αυτά τα υλικά αποτελούν ιδιαίτερα δραστικούς καταλύτες για αντιδράσεις οξείδωσης. Το Σχήμα 3.1 δεν έχει καμία ισχύ για καταλυτικές αντιδράσεις οι οποίες διεξάγονται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η κατάλυση οφείλεται σε μη-ενεργοποιημένη χημειορόφηση. Έτσι, το αιθυλένιο υδρογονώνεται πάνω σε καταλύτη νικελίου στους  $-78^{\circ}\text{C}$  όπου είναι σίγουρο ότι λαμβάνει χώρα μόνο φυσική προσρόφηση.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της χημειορόφησης είναι ότι η έκτασή της δεν μπορεί να υπερβεί την έκταση ενός μονομοριακού στρώματος. Ο περιορισμός αυτός προκύπτει από το γεγονός ότι οι δυνάμεις σθένους, που συγκρατούν τα μόρια πάνω στην επιφάνεια, εξασθενούν ραγδαία με την απόσταση. Οι δυνάμεις αυτές γίνονται πολύ ασθενείς, όταν η απόσταση γίνεται μεγαλύτερη από τις αποστάσεις συνηθισμένων δεσμών, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατό να σχηματιστεί χημειοροφημένη ένωση (Smith, 1981).

### **3.1.4 Προσρόφηση του καδμίου**

Η προσρόφηση του καδμίου είναι κανονικά ραγδαία με περισσότερο από 90 % να πραγματοποιείται τα πρώτα 10 min. Η προσρόφηση κάθε βαρέος μετάλλου στο έδαφος είναι σπάνια μια απλή σχέση μεταξύ του συντελεστή κατανομής και των ιδιοτήτων του μετάλλου, επειδή περισσότερα από ένα είδη από κάθε μέταλλο βρίσκονται στο διάλυμα του εδάφους ως αποτέλεσμα σχηματισμού ανόργανων και οργανικών συμπλόκων.

Το κάδμιο τείνει να είναι περισσότερο ευκίνητο στα εδάφη και κατά συνέπεια πιο διαθέσιμο στα φυτά, από πολλά άλλα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου του μολύβδου και του χαλκού. Η επιλεκτικότητα κάποιων εδαφών προσροφητών σε κάδμιο ήταν χαμηλότερη από αυτή του χαλκού ή του μολύβδου. Παρόλα αυτά, οι μηχανισμοί προσρόφησης εξακολουθούν να είναι σημαντικοί στις δυναμικές του καδμίου στα εδάφη.

Οι διαδικασίες προσρόφησης σε σχέση με την κατακρήμνιση, εμφανίζονται να ελέγχουν την διασπορά του καδμίου μεταξύ διαλυτών και συνδεδεμένων με το έδαφος μορφών σε συγκεντρώσεις που κανονικά συναντώνται στην πλειονότητα των ρυπασμένων εδαφών. Ωστόσο, σε ακραίες υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου, φωσφορικά και ανθρακικά κατακρημνίσματα καδμίου αναμένεται να σχηματιστούν.

Πολλοί διαφορετικοί μηχανισμοί συμμετέχουν στην προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων, συμπεριλαμβανομένου της ανταλλαγής κατιόντων (ή μη-ειδική προσρόφηση), ειδική προσρόφηση, συν-κατακρήμνιση και οργανική συμπλεγματοποίηση. Ωστόσο, αν και η έκταση της προσρόφησης μπορεί να μετρηθεί και ισόθερμες να αποκομισθούν είναι συχνά δύσκολο να διαπιστωθεί ποια συγκεκριμένη διαδικασία είναι υπεύθυνη για την συγκράτηση των μετάλλων από κάθε έδαφος (Alloway, 1981).

Η δυναμική ισορροπία μεταξύ του καδμίου στο διάλυμα του εδάφους και σε αυτό που προσροφήθηκε από την στερεά φάση του εδάφους, εξαρτάται από το pH, την χημική φύση των μεταλλικών ειδών, την σταθερότητα των συμπλόκων καδμίου, την δύναμη δεσμού των λειτουργικών μονάδων και την ιοντική ισχύ του διαλύματος και τα συναγωνιζόμενα ιόντα. Αναλυτικότερα:

- **Επίδραση του pH.**

Το pH του εδάφους είναι ο προ-διαπρεπής παράγοντας ελέγχου της χημικής συμπεριφοράς των μετάλλων και πολλών άλλων σημαντικών διαδικασιών του εδάφους. Γενικότερα, τα βαρέα μέταλλα είναι πιο ευκίνητα υπό όξινες συνθήκες και αυξάνοντας το pH μειώνεται η βιοδιαθεσιμότητά τους.

Με αύξηση του pH, οι συγκεντρώσεις Cd στο διάλυμα μειώνονται λόγω της αύξησης: (i) της υδρόλυσης, (ii) της έντασης προσρόφησης, (iii) των pH-ανεξάρτητα αρνητικών φορτίων. Χρησιμοποιώντας πολλαπλές μεταβλητές, οι Alloway et al. (1995) έδειξαν ότι το pH είναι ένας από τους παράγοντες κλειδιά, μαζί με το οργανικό υλικό και τα ένυδρα οξείδια, ελέγχοντας την ειδική προσρόφηση του Cd σε 22 διαφορετικά εδάφη. Το ποσό του Cd που προσροφήθηκε από τα ένυδρα οξείδια του Mn βρέθηκε να αυξάνει σχεδόν γραμμικά με το pH πάνω από το μέγιστο, και αυτή η pH-εξαρτημένη διαδικασία προσρόφησης είναι κατά μεγάλο βαθμό αναστρέψιμη.

- **Επίδραση του ανταγωνισμού με άλλα μεταλλικά ιόντα**

Ο ανταγωνισμός με άλλα μεταλλικά ιόντα, όπως το Ca, Co, Cr, Cu, Ni και Pb επιδρά στην προσρόφηση του Cd. Ο Christensen βρήκε ότι αύξηση της συγκέντρωσης του Ca στο διάλυμα κατά ένα παράγοντα του 10 ( $10^{-3}$  σε  $10^{-2}$ M) μειώνει την ικανότητα προσρόφησης των αμμοπηλώδη (sandy loam) εδαφών κατά 67%. Οι Cowan et al. παρατήρησαν έναν ισχυρό ανταγωνισμό μεταξύ Cd και Ca για προσρόφηση σε ένυδρα οξείδια Fe και θεώρησαν ότι αυτό συμβαίνει μέσω μαζικής δράσης στα κοινά προσοιτά σημεία. Ο Christensen βρήκε ότι ο Zn έχει μεγαλύτερη ανασταλτική επίδραση στην προσρόφηση του Cd και αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το ανταγωνιστικό μοντέλο Langmuir. Ακόμα και αν η προσρόφηση του Cd μειώνεται, το σχήμα των ισόθερμων προσρόφησης παραμένει το ίδιο.

- **Προσρόφηση στον ασβεστίτη**

Οι Alloway et al. έδειξαν ότι εδάφη που περιέχουν ελεύθερο  $\text{CaCO}_3$  μπορούν να προσροφούν Cd και να μειώνουν την βιοδιαθεσιμότητά του. Η προσρόφηση του Cd στον ασβεστίτη έχει μελετηθεί λεπτομερώς από τους McBride, και Παπαδόπουλο και Rowell. Βρέθηκε ότι ο ασβεστίτης έχει υψηλή σχέση για Cd και δίνει γραμμικές ισόθερμες προσρόφησης σε χαμηλές συγκεντρώσεις Cd ( $< 1 \mu\text{mol/g}$ ). Ωστόσο, με υψηλότερες συγκεντρώσεις Cd επικρατεί η κατακρήμνιση  $\text{CdCO}_3$ . Η χημειορόφηση Cd σε χαμηλές συγκεντρώσεις θεωρείται να συνδέεται με την αντικατάσταση του Ca από το Cd στα επιφανειακά κρύσταλλα του ασβεστίτη.

- **Επίδραση των οργανικών υποκαταστατών**

Η συμπλοκοποίηση του Cd από οργανικά υποκατάστατα στο διάλυμα του εδάφους μπορεί να έχει σημαντικές επιδράσεις στα ποσά που προσροφούνται. Οι άργιλοι δεν προσροφούν ανιονικά μεταλλικά σύμπλοκα σε κανένα σημαντικό βαθμό και η προσρόφηση των κατιοντικών ειδών μειώνεται σημαντικά μέσω ανταγωνισμού με τους πρωτονικούς υποκαταστάτες. Όλες οι ισόθερμες προσρόφησης δείχνουν ότι ένα τυπικό εξαρτημένο pH με το μέγιστο γύρω στο pH 7. Με αύξηση της οξύτητας του διαλύματος, λιγότερο μέταλλο συμπλοκοποιείται από τους υποκαταστάτες επειδή τα  $\text{H}^+$  προτιμούν να δεσμεύονται σε χαμηλό pH. Αν και το Cd σχηματίζει ανιονικά σύμπλοκα με χουμικά και φουλβικά οξέα, είναι λιγότερο σταθερά από αυτά που σχηματίζονται με Cu και Pb.

Οι οργανικοί υποκαταστάτες όχι μόνο επαυξάνουν τις διαλυτότητες των ιχνομετάλλων, αλλά επίσης μειώνουν τις τοξικές επιδράσεις στα φυτά, επειδή τα ελεύθερα (ένυδρα) ιόντα εμφανίζονται να είναι περισσότερο τοξικά από τα πολύ σταθερά ανόργανα σύμπλοκα, όπως το  $\text{CdCl}^-$  και οργανικά σύμπλοκα.

- **Επιδράσεις των χλωριόντων**

Το κάδμιο σχηματίζει πολύ σταθερά διαλυτά σύμπλοκα με υποκαταστάτες  $\text{Cl}^-$  και πολλοί ερευνητές έχουν αναφέρει μια μείωση στην προσρόφηση/ αύξηση της κινητοποίησης στα εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτών  $\text{Cl}^-$  στο νερό, όπως είναι τα αλμυρά εδάφη, άρδευση από αλμυρά εδάφη, και ρύπανση από εκχυλίσματα χωματερών. Οι Evans et al. βρήκαν ότι η μείωση της προσρόφησης των μετάλλων

στην παρουσία  $\text{Cl}^-$  είναι:  $\text{Zn} < \text{Pb} < \text{Cd} < \text{Hg}$  και αυτό άμεσα συνδέεται με την ικανότητα των μετάλλων να σχηματίζουν σύμπλοκα με  $\text{Cl}^-$  (Alloway, 1981).

### 3.1.5 Προσρόφηση του νικελίου

Η εδαφολογική χημεία του Ni είναι πολύ απλή και είναι βασισμένη στο μεταλλικό ιόν  $\text{Ni}^{+2}$ . Το Ni είναι πολύ διαλυτό και γίνεται όλο και περισσότερο διαλυτό στις χαμηλές τιμές του pH. Βάση των θερμοδυναμικών προτύπων σταθερότητας, το  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  είναι η πιθανότερη στερεά φάση που μπορεί να βρεθεί στο χώμα. Όπου το εδαφολογικό περιβάλλον είναι όξινο, τα σουλφίδια του Ni είναι πιθανό να ελέγξουν τη συγκέντρωση του Ni στο έδαφος. Τα υδροξύλιο-σύνθετα  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  και  $\text{Ni}^{2+}$  ιόντα είναι οι πλέον πιθανές μορφές στο έδαφος επάνω από pH 8, ενώ στα όξινα χώματα τα  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiSO}_4^0$  και  $\text{NiHPO}_4$  είναι σημαντικά αν και οι σχετικές αναλογίες θα εξαρτώνταν από τα επίπεδα  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει τη διανομή του Ni μεταξύ των στερεών φάσεων φαίνεται να είναι το pH, ενώ οι παράγοντες όπως η περιεκτικότητα σε άργιλικά σωματίδια και το ποσό ένυδρων οξειδίων Fe και Mn στο έδαφος είναι δευτερευόντος σπουδαιότητας. Η κινητικότητα του Ni στο έδαφος αυξάνει καθώς μειώνεται το pH και το CEC και μια χαρακτηριστική αύξηση στο διαλυμένο Ni έχει καταγραφεί όταν το pH μειώνεται κάτω του pH 6. Ο αυξανόμενος εμπλουτισμός με Ni σε ένα χώμα τείνει να ενισχύσει την αναλογία που προσροφάται και ο συντελεστής διανομής (η αναλογία του ποσού μετάλλου που προσροφάται από το χώμα σε αυτό) του Ni αυξάνεται επίσης στους αργίλους με υψηλό CEC. Σε τροποποιημένη λάσπη έχει βρεθεί ότι, το διαλυτό Ni προσροφάται κατά ένα μεγάλο μέρος από τα οργανικά και από τα ανόργανα συγκροτήματα (Alloway, 1981).

### 3.1.6 Προσρόφηση του ψευδαργύρου

Τα αργιλικά ορυκτά, τα ενυδατωμένα οξείδια, η οργανική ύλη, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, η κατιονεναλλακτική ικανότητα και το pH αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν την προσρόφηση του ψευδαργύρου από το έδαφος.

Παρόλο που η συνολική ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται μπορεί να προσδιοριστεί σχετικά εύκολα, είναι συχνά δύσκολο να βρεθεί ποιοι μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα σε κάθε έδαφος. Είναι γνωστό ότι η άργιλος και η οργανική ύλη προσροφούν ισχυρά τον ψευδάργυρο και λαμβάνουν χώρα δύο κυρίως μηχανισμοί

προσρόφησης. Ο ένας αφορά όξινες συνθήκες και σχετίζεται με την κατιοανταλλαγή και ο άλλος συμβαίνει σε αλκαλικές συνθήκες, θεωρείται ότι αφορά τη χημειορόφηση και επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία οργανικών υποκαταστατών. Πιο αναλυτικά επιφανειακές ομάδες, όπως υδροξυλικές πάνω σε άργιλο ή ένυδρα οξείδια, καρβοξυλικές, αμινο- και φαινοξυ- ομάδες πάνω σε οργανική ύλη κ.α., σχηματίζουν με τα μέταλλα δύο ειδών ενώσεις: (α) εσωτερικές (inner sphere complexes), όπου δεν παρεμβάλλονται μόρια νερού μεταξύ επιφανειακών ομάδων και ιόντος και (β) εξωτερικές (outer sphere complexes), όπου τουλάχιστον ένα μόριο νερού έρχεται σε επαφή με την ομάδα και το ιόν. Το δεύτερο είδος περιλαμβάνει δεσμούς ηλεκτροστατικής φύσεως και παραπέμπει σε κατιονανταλλακτικές αντιδράσεις, ενώ το πρώτο περιλαμβάνει λιγότερο σταθερούς δεσμούς που αφορούν την ειδική απορρόφηση και χηλικά προσδεμένες ενώσεις.

Τα σημαντικότερα συστατικά του εδάφους που συνεισφέρουν στην προσρόφηση του ψευδαργύρου είναι τα αργιλικά ορυκτά (καολινίτης, ιλλίτης, σμεκτίτης), τα ένυδρα μεταλλικά οξείδια και η οργανική ύλη (χουμικά κολλοειδή), που είναι συνήθως ενωμένα μεταξύ τους και αποτελούν την κολλοειδή φάση του εδάφους. Αυτή είναι γενικά αρνητικά φορτισμένη στις συνηθισμένες τιμές pH του εδάφους. Η έλξη των μεταλλικών ιόντων από τα κολλοειδή του εδάφους εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα του εδάφους και την ενέργεια διαχωρισμού των ιόντων. Τα αρνητικά φορτισμένα κέντρα προσρόφησης πληρώνονται με ισοδύναμα θετικά φορτισμένα ιόντα ψευδαργύρου ( $Zn^{+2}$ ) (ή πρωτόνια ή άλλα κατιόντα). Έτσι πραγματοποιείται ιοντοανταλλαγή ή η λεγόμενη ισοδύναμη προσρόφηση, δηλαδή η προσρόφηση των ιόντων ψευδαργύρου που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα, από τα εδαφικά σωματίδια.

Ο ψευδάργυρος σε εδάφη με αργιλώδη ορυκτά και οργανική ύλη είναι πιο ισχυρά προσροφημένος σε αλκαλικό pH. Η άργιλος χαρακτηρίζεται από πολύ μεγαλύτερη κατιονεναλλακτική ικανότητα σε σχέση με την άμμο και την ιλύ, τρεις ολόκληρες τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη της άμμου. Επιπλέον σε χαμηλές τιμές pH η προσρόφηση ψευδαργύρου βρέθηκε μειωμένη για αμμώδη εδάφη συγκριτικά με εδάφη που είχαν υψηλό ποσοστό κολλοειδών σωματιδίων (Alloway, 1981).

### 3.1.7 Εκρόφηση

Οι Kjeldsen και Christensen (1996) θεωρούν ότι η προσρόφηση στο χώμα είναι αναστρέψιμη και ότι η εκρόφηση μπορεί να συμβεί στον ίδιο βαθμό όπως η

προσρόφηση (Nystrom, 2001). Όταν η συγκέντρωση ενός ρύπου στο υπόγειο νερό έχει μειωθεί και η προσροφημένη ποσότητα αυτού στα εδαφικά σωματίδια είναι μεγάλη, λαμβάνει χώρα εκρόφηση, δηλαδή «αποδέσμευση» του ρύπου από τα εδαφικά σωματίδια και διάλυσή του στο υπόγειο νερό (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005). Η εκρόφηση των κατιόντων από τις αργιλικές επιφάνειες είναι κυρίως η απόσπασή τους από τα λεπτόκοκκα εδάφη με υψηλές κατιοεναλλακτικές ικανότητες (Acar and Alshawabkeh, 1993).

### **3.2 Αναλύσεις διαδοχικών εκχυλίσεων**

Σχετικά λίγες μελέτες έχουν γίνει να αξιολογήσουν τη προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στα διάφορα κλάσματα του εδάφους, το μοίρασμα δηλαδή της συνολικής συγκέντρωσης μεταξύ των διαφόρων μερών του εδάφους. Η χρήση της συνολικής συγκέντρωσης ως κριτήριο για να αξιολογήσει τα πιθανά αποτελέσματα της ρύπανσης των ιζημάτων υπονοεί ότι όλες οι μορφές ενός δεδομένου μετάλλου ασκούν ίση επίδραση στο περιβάλλον, μια τέτοια υπόθεση είναι σαφώς αστήρικτη.

Το στερεό υλικό μπορεί να μοιραστεί στα συγκεκριμένα μέρη που μπορούν να εξαχθούν επιλεκτικά με τη χρησιμοποίηση των κατάλληλων αντιδραστηρίων, εξετάζοντας τις ομοιότητες μεταξύ των ιζημάτων και των χωμάτων, οι διαδικασίες εξαγωγής μπορούν να δανειστούν ή να προσαρμοστούν από τις μεθόδους εδαφολογικής χημικής ανάλυσης. Διάφορες πειραματικές διαδικασίες, που ποικίλλουν στην πολυπλοκότητα, έχουν προταθεί πρόσφατα για τον καθορισμό των μερών του χώματος στα οποία προσροφούνται τα μεταλλικά ίχνη. Αυτές οι διαδικασίες μπορούν να ομαδοποιηθούν 1) στις μεθόδους με σκοπό απλά το διαχωρισμό μεταξύ των υπολειμματικών και μη υπολειμματικών κλασμάτων 2) πιο επιμελημένες μέθοδοι χρησιμοποιώντας τις διαδοχικές εκχυλίσεις. Οι μέθοδοι της πρώτης κατηγορίας περιλαμβάνουν συνήθως μια εκχύλιση και προσφέρουν μια καλύτερη αντίθεση μεταξύ των ανώμαλων και των δειγμάτων υποβάθρου από τον απλό προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης των κλασμάτων. Παρά την ταχύτητα και τη σχετική απλότητά τους, αυτές οι τεχνικές πάσχουν από τη δυσκολία εύρεσης ενός ενιαίου αποτελεσματικού αντιδραστηρίου που μπορεί να διαλύσει ποσοτικά τις μη υπολειμματικές μορφές κλάσματος χωρίς να επιτεθεί στις άλλες μορφές. Η χρήση των διαδοχικών εκχυλίσεων, αν και περισσότερο χρονοβόρα,

προσφέρει αναλυτικότερες πληροφορίες για την προέλευση, τη βιολογική και φυσικοχημική διαθεσιμότητα, την κινητοποίηση και τη μεταφορά των κλασμάτων.

Στον καθορισμό του επιθυμητού διαχωρισμού των κλασμάτων, ιδιαίτερη προσοχή λήφθηκε για την επιλογή των μερών που επηρεάζονται από τις διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες και επιλέχθηκαν τα ακόλουθα πέντε μέρη:

- **Εναλλάξιμα - Exchangeable:** οι πολυάριθμες μελέτες που διεξάγονται στα ιζήματα ή στα σημαντικά συστατικά τους (άργιλοι, ενυδατωμένα οξείδια του σιδήρου και του μαγγάνιου, χουμικά οξέα) έχουν αναδείξει την προσρόφηση των μετάλλων στο κλάσμα του εδάφους, αλλαγές στην ιοντική σύνθεση του ύδατος και είναι πιθανό να έχουν επιπτώσεις στις διαδικασίες προσρόφηση-εκρόφησης.
- **Ανθρακικά - Carbonates:** διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι οι σημαντικές συγκεντρώσεις μετάλλων μπορούν να συνδεθούν με τα ανθρακικά άλατα, αυτό το μέρος μπορεί να είναι ευαίσθητο στις αλλαγές του pH.
- **Οξείδια Σιδήρου-Μαγγάνιου – Fe-Mn Oxides:** έχει αποδειχθεί ότι τα οξείδια σιδήρου και μαγγάνιου που υπάρχουν ως κόνδυλοι, συμπήξεις μεταξύ των μορίων ή απλά ως επίστρωμα στα μόρια αυτά είναι άριστοι προσροφητές για τα μέταλλα και είναι θερμοδυναμικά ασταθή υπό ανοξικές συνθήκες.
- **Οργανικά - Organic:** τα μέταλλα μπορούν να δεσμευθούν στις διάφορες μορφές οργανικής ουσίας: ζωντανούς οργανισμούς, υπολείμματα, επιστρώματα στα ορυκτά μόρια, κ.α. Οι πολύπλοκες ιδιότητες της φυσικής οργανικής ουσίας, ειδικότερα των χουμικών οξέων αναγνωρίζονται εύκολα, όπως είναι το φαινόμενο της βιοσυσσώρευσης σε ορισμένους ζωντανούς οργανισμούς. Υπό οξειδωτικές συνθήκες στα φυσικά ύδατα, η οργανική ουσία μπορεί να υποβαθμιστεί, οδηγώντας στην απελευθέρωση των διαλυτών μετάλλων.
- **Υπολειμματικό - Residual:** μόλις απομακρυνθούν τα πρώτα τέσσερα μέρη, το υπόλοιπο στερεό πρέπει να περιέχει κυρίως πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια μεταλλεύματα, τα οποία μπορούν να κρατήσουν τα μέταλλα μέσα στη δομή του κρυστάλλου τους (Tessier et al., 1979).

Εντούτοις, η κατηγοριοποίηση αυτή μπορεί να μην ισχύει για πρόσφατα ρυπασμένα εδάφη και/ή βαριά ρυπασμένα εδάφη και ιζήματα που περιέχουν μικρές ποσότητες οργανικών. Έτσι, τα κλάσματα χωρίζονται σε πέντε κατηγορίες οι οποίες περιγράφονται ως εξής:

- Ελαφρά προσροφημένοι παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των εναλλάξιμων και διαλυτών μορφών, οι οποίοι μπορούν να εκροφηθούν εύκολα (η διαδικασία εξαγωγής γίνεται σε ήπιες συνθήκες).
- Στενά προσροφημένοι παράγοντες, παράγοντες που σχετίζονται με τα ανθρακικά άλατα και εύκολα διαλυτά οξείδια/υδροξείδια, κάτω από ελαφρά όξινες συνθήκες (η διαδικασία εξαγωγής κατεβάζει το pH κοντά στο 5).
- Πρόσθετα διαλυτά οξείδια/υδροξείδια μετάλλων, κάτω από ελαφρά όξινες συνθήκες, και παράγοντες που σχετίζονται με οξείδια σιδήρου και μαγγανίου (η διαδικασία εξαγωγής περιλαμβάνει μεγάλες ποσότητες οξικού οξέος και προκαλεί τη μείωση των οξειδίων Fe-Mn).
- Παράγοντες που σχετίζονται με ενώσεις που οξειδώνονται εύκολα, συμπεριλαμβανομένων και των οργανικών.
- Παράγοντες που παρουσιάζονται ως οξείδια, ιζήματα και σύμπλοκα με ισχυρές ενώσεις (για παράδειγμα σουλφίδια μετάλλων) (Reddy et al., 2001).

Μετά από ανάλυση του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα βρέθηκε ότι τα οργανικά είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα, καθώς και τα ανθρακικά άλατα. Επίσης πρέπει να αναφερθεί, ότι το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν ήδη ρυπασμένο, αλλά τα βαρέα μέταλλα προστέθηκαν μετά. Έτσι η διεργασία της προσρόφησης διάρρηξε 2-3 εβδομάδες.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

## 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σκοπός των πειραμάτων που διεξήχθησαν είναι να μελετηθεί ο βαθμός απομάκρυνσης του καδμίου, του νικελίου και του ψευδαργύρου από ρυπασμένα εδάφη εφαρμόζοντας την ηλεκτροκινητική μέθοδο. Στη συνέχεια προσδιορίζεται η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων σε καθένα από τα κλάσματα του εδάφους, με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων, που βασίζεται στη μέθοδο Tessier.

### 4.1 Προετοιμασία του εδάφους

Πριν την εφαρμογή των πειραμάτων ηλεκτροκινητικής και των μεθόδων των διαδοχικών εκχυλίσεων, πρέπει να υπάρξει κάποια προετοιμασία του εδάφους. Πρέπει εκτός από κατάλληλη δειγματοληψία να γίνουν εδαφικές αναλύσεις, προεπεξεργασία του εδάφους και τέλος επιβάρυνση του δείγματος του εδάφους με κάδμιο, νικέλιο και ψευδάργυρο γνωστής συγκέντρωσης.

#### 4.1.1 Δειγματοληψία και προεπεξεργασία του εδάφους

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προήλθε από το μοναστήρι της Χρυσοπηγής στα Χανιά, στο οποίο γινόταν βιολογική καλλιέργεια επί σειρά ετών. Το δείγμα λήφθηκε από βάθος μισού μέτρου και περιλάμβανε ρίζες, μεγάλες πέτρες αλλά και βολβούς. Για αυτό το λόγο απαιτήθηκε αρχικά η απομάκρυνση όλων αυτών των ξένων υλικών. Στη συνέχεια η προεπεξεργασία του δείγματος περιλαμβάνει: ομογενοποίηση, διαχωρισμό στους φυσικούς του κόκκους, ο οποίος επιτεύχθηκε με διάλυση των συσσωματωμάτων σε γουδί και τέλος το χώμα περνάει από κόσκινο διαμέτρου μικρότερη από 2mm.

#### 4.1.2 Εδαφικές αναλύσεις

Πριν την έναρξη των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε μία σειρά εργαστηριακών αναλύσεων για τον προσδιορισμό των κύριων χαρακτηριστικών του εδάφους, δηλαδή της κατιονεναλλακτικής ικανότητας, του ειδικού βάρους, της κατανομής μεγέθους των κόκκων και της ορυκτολογικής σύστασης των αργιλικών ορυκτών. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

**Πίνακας 4.1:** Περιγραφή του εδάφους

| <b>Συστατικά και ιδιότητες του εδάφους</b>           | <b>Τιμές</b>                                                                                              |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ορυκτολογία:</b>                                  | Χαλαζίας 9.5 % (quartz)<br>Ιλλίτης 46.5 % (illite)<br>Καολινίτης 42 % (kaolinite)<br>Αλβίτης 2 % (albite) |
| <b>Κατανομή μεγέθους σωματιδίων (%) (ASTM D422):</b> |                                                                                                           |
| Άμμος                                                | 56                                                                                                        |
| Ιλύς                                                 | 35.5                                                                                                      |
| Άργιλος                                              | 8.5                                                                                                       |
| <b>Οργανικό περιεχόμενο (%) (ASTM D2974):</b>        | 1.53                                                                                                      |
| <b>pH (ASTM D4972):</b>                              | 7.02                                                                                                      |
| <b>Κατιονεναλλακτική ικανότητα CEC (EPA 9080):</b>   | 0.62 meq/gr                                                                                               |
| <b>Ειδικό βάρος (ASTM D854-92)</b>                   | 2.38                                                                                                      |

#### 4.1.3 Ρύπανση εδάφους

Σε ειδικά ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν 700gr κοσκινισμένου χώματος και στην συνέχεια προστίθενται 700ml διαλύματος νιτρικού καδμίου ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

200ppm, νιτρικού νικελίου ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 500ppm και νιτρικού ψευδαργύρου ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 2000ppm. Το δείγμα αφήνεται να αναδευτεί σε ηλεκτρικό αναδευτήρα (Selectra) για 10 ημέρες με ταχύτητα 130rpm περίπου. Λόγω του ότι ο αναδευτήρας αυτός διαθέτει μεγάλες προπέλες, το μείγμα αρχίζει να αιωρείται και αυτό εξασφαλίζει την ομογενή διανομή του ρύπου στο χώμα. Στη συνέχεια, αφήνεται να κατακαθίσει για περισσότερες από 5 ημέρες με σκοπό να επιτευχθεί ομοιόμορφη κατανομή και πλήρης προσρόφηση μέσα στο δείγμα του εδάφους. Κατόπιν, το ρυπασμένο έδαφος πλένεται με απιονισμένο νερό τρεις φορές για να απομακρυνθούν τα βαρέα μέταλλα που δεν έχουν προσροφηθεί. Τέλος, τα δείγματα τοποθετούνται σε φούρνο για την απομάκρυνση της υγρασίας στους  $70^\circ\text{C}$ .



**Σχήμα 4.1:** Ανάδευση των δειγμάτων που πραγματοποιήθηκε για την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος κατά τη διαδικασία της ρύπανσης.

## 4.2 Διεξαγωγή πειραμάτων

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων ηλεκτροκινητικής έγινε χρήση χειλικών αντιδραστηρίων (NTA, DTPA, και DCyTA) ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα με σκοπό την μελέτη της συμπεριφοράς και την επίδραση στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του καδμίου, του νικελίου και του ψευδαργύρου από το έδαφος. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων σε κάθε κλάσμα του

εδάφους. Έτσι ώστε να γίνει αξιολόγηση της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων με το σύνολο των συγκεντρώσεων των επιμέρους κλασμάτων που προέκυψαν από τις διαδοχικές εκχυλίσσεις.

#### **4.2.1 Πειράματα ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας**

##### **4.2.1.1 Χειλικά αντιδραστήρια**

Πολλές σημαντικές βιολογικές ουσίες είναι χειλικές ενώσεις και διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά οξυγόνου και στη φωτοσύνθεση. Επιπλέον, πολλοί βιολογικοί καταλύτες (ένζυμα) είναι χειλικές ενώσεις.

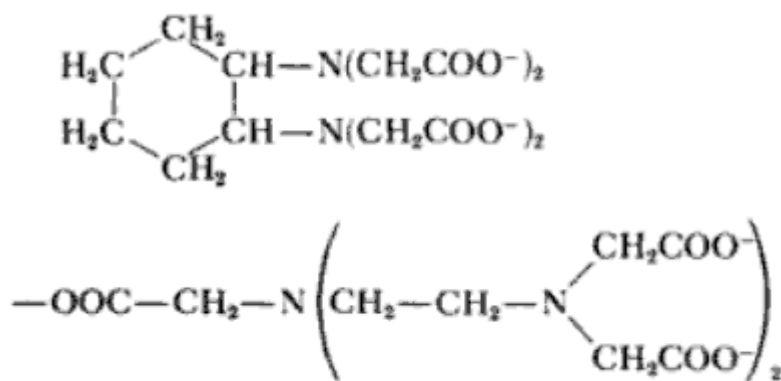
Τα χειλικά αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται επίσης ως αποσκληρυντικά νερού και είναι συστατικά σε πολλά εμπορικά προϊόντα, όπως τα σαμπουάν και τα συντηρητικά τροφίμων. Επίσης, χρησιμοποιούνται σε προγράμματα επεξεργασίας νερού π.χ., σύστημα κατεργασίας ύδατος λεβήτων (Prasad, 2001).

Ο όρος " χειλικό αντιδραστήριο" , όπως χρησιμοποιείται στη βιομηχανία, έχει έναν πολύ ευρύτερο ορισμό. Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται ο όρος χειλική ένωση εννοώντας οποιαδήποτε ένωση που θα σχηματίσει σύμπλοκο με ένα ιόν βαρέως μετάλλου που δεν θα κατακρημνίζεται σε ένα συμβατικό pH.

Ο επιστημονικός ορισμός του χειλικού αντιδραστηρίου είναι ένα σύμπλοκο (Ligand), που σχηματίζει μια ένωση με το ιόν μετάλλου, με δομή δαχτυλιδιού. Αυτή η δομή δαχτυλιδιού κάνει το σύμπλοκο αυτό πολύ σταθερό. Οποιοδήποτε ελεύθερο ιόν μετάλλου ( $M^{++}$ ) συνδέεται με τα μόρια νερού.

Ένα σύμπλοκο (ligand) αντικαθιστά αυτά τα μόρια νερού με μια άλλη ένωση με σταθερότερη δομή. Αυτό αποτρέπει το ιόν μετάλλου από την αντίδραση με το ιόν OH. Εφόσον το ιόν του μετάλλου είναι σταθερά συνδεδεμένο με το ligand, δεν μπορεί να διαμορφώσει τα υδροξείδια μετάλλου  $[M(OH)_2]$  (finishing.com; Kramer et al., 1996).

Το πιο γνωστό χειλικό αντιδραστήριο είναι το EDTA (ethylenediamine tetraacetate), το οποίο χρησιμοποιείται ως αντίδοτο για δηλητηρίαση από μέταλλα. Άλλα χειλικά αντιδραστήρια είναι τα: NTA (nitrilotriacetic acid), DTPA Diethylenetriaminepentaacetic acid και DcyTA (1,2-diamino- cyclohexane-tetraacetic acid).



**Σχήμα 4.2:** Σχηματικά τα ανιόντα των αντιδραστηρίων

#### 4.2.1.2 Ηλεκτροκινητική επεξεργασία

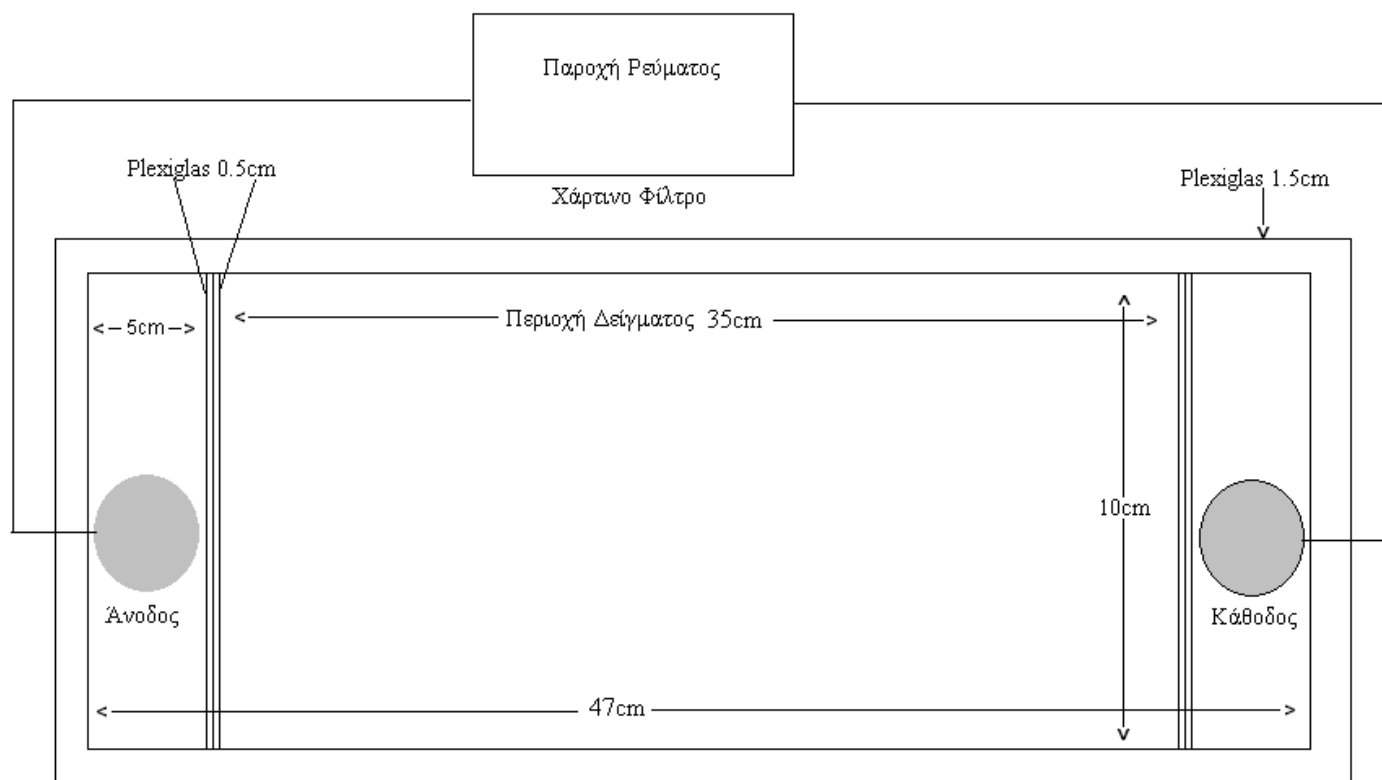
Για την διεξαγωγή κάθε πειράματος χρησιμοποιήθηκε:

- ένα ορθογώνιο κελί από PVC
- δύο ηλεκτρόδια από γραφίτη
- τέσσερις διάτρητες πλάκες από PVC
- δύο φίλτρα από χαρτί και
- μία συσκευή παροχής ηλεκτρικού ρεύματος (Statron, 0–300V, 0–1.2A)

#### Διάταξη πειραμάτων

Το κελί που χρησιμοποιείται έχει διαστάσεις: εσωτερικό μήκος 47cm, πλάτος 10cm και ύψος 13cm. Το κελί αυτό χωρίζεται σε τρία διαμερίσματα με εσωτερικό μήκος 5cm, 35cm και 5cm σε σειρά. Το κάθε διαμέρισμα χωρίζεται από το επόμενο με δύο διάτρητες πλάκες ανάμεσα στις οποίες τοποθετείται ένα χάρτινο φίλτρο. Τα δύο ηλεκτρόδια τοποθετούνται στα δύο ακριανά τμήματα. Η μορφή των ηλεκτροδίων είναι κυλινδρική και στο μεσαίο τμήμα τοποθετείται το ρυπασμένο χρώμα. Στην συνέχεια, στο αριστερό και δεξιό διαμέρισμα προστίθενται τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα και μετά τα ηλεκτρόδια συνδέονται με την συσκευή ηλεκτρικού ρεύματος, έτσι ώστε το ένα να λειτουργεί σαν άνοδος και το άλλο σαν κάθοδος.

Το δείγμα του εδάφους ισοπεδώθηκε χρησιμοποιώντας έναν συμπιεστή χειρός έτσι ώστε η ποσότητα των κενών πόρων να ελαχιστοποιηθεί. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 4.3:



**Σχήμα 4.3:** Πειραματική διάταξη των πειραμάτων ηλεκτροκινητικής

Η συσκευή ηλεκτρικού ρεύματος που χρησιμοποιείται παρέχει τάση 43 Volt και το κάθε πείραμα ηλεκτροκινητικής διαρκεί 23 ημέρες. Όταν είναι απαραίτητο, η απώλεια του ηλεκτρολυτικού διαλύματος λόγω εξάτμισης εξισορροπείται με την προσθήκη νερού στην άνοδο ή την κάθοδο.

Οι συνθήκες των πειραμάτων που διεξήχθησαν φαίνονται στον Πίνακα 4.2 που ακολουθεί.

**Πίνακας 4.2:** Πειράματα που διεξήχθησαν

| Πείραμα | Αντιδραστήριο | Συγκέντρωση διαλύματος ανόδου | Συγκέντρωση διαλύματος καθόδου | Διάρκεια πειράματος (ημέρες) |
|---------|---------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 1ο      | NTA           | $10^{-3}\text{M}$             | $10^{-1}\text{M}$              | 23                           |
| 2ο      | DTPA          | $10^{-3}\text{M}$             | $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$      | 23                           |
| 3ο      | DCyTA         | $10^{-3}\text{M}$             | $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$      | 23                           |

#### **4.2.1.3 Μετρήσεις και όργανα μέτρησης**

Καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων γινόντουσαν καθημερινές μετρήσεις του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και του ρεύματος. Επίσης την 3η, 7η, 13η, 18η και 23η ημέρα λαμβάνονταν δείγματα εδάφους για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης καδμίου, νικελίου και ψευδαργύρου στο χώμα.

- **Μέτρηση του pH**

Το pH μετριέται καθημερινά σε πέντε σημεία: στην άνοδο, σε απόσταση 7cm, 13cm, 19cm, 25cm, 31cm και 37cm από την άνοδο καθώς επίσης και στην κάθοδο. Οι μετρήσεις γίνονται με φορητό πεχάμετρο τύπου Crison pH 25. Καθημερινά, πριν την έναρξη των μετρήσεων προηγείται βαθμονόμηση του οργάνου.

- **Μέτρηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox)**

Η μέτρηση του Redox γίνεται στα ίδια σημεία όπου μετρήθηκε και το pH και με το ίδιο όργανο, το Crison pH 25, αφού πρώτα συνδεθεί με το κατάλληλο ηλεκτρόδιο μέτρησης του δυναμικού οξειδοαναγωγής.

- **Μέτρηση του ρεύματος**

Η μέτρηση της έντασης του ρεύματος που περνούσε μέσα από το έδαφος γινόταν επίσης καθημερινά με την χρήση ειδικού οργάνου MASTECH MY-67.

- **Μέτρηση της συγκέντρωσης καδμίου, νικελίου και ψευδαργύρου στο έδαφος**

Την 3η, 7η, 13η, 18η και 23η ημέρα συλλέγονται δείγματα χώματος από τις περιοχές που βρίσκονται σε απόσταση 2.5cm, 8.5cm, 14.5cm, 20.5cm, 26.5cm και 32.5cm από την άνοδο. Δείγμα επίσης συλλέχθηκε και στην αρχή του κάθε πειράματος το οποίο είναι ανεπεξέργαστο. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να παρατηρηθεί η κίνηση των βαρέων μετάλλων μέσα στο έδαφος. Τα δείγματα αυτά αφήνονται να ξηραθούν σε φούρνο με θερμοκρασία 105 °C για 24 ώρες και στην συνέχεια μετρούνται οι συγκεντρώσεις του κάθε μετάλλου στα δείγματα αφού πρώτα υποστούν κατάλληλη προεπεξεργασία.

Πριν την έναρξη της μέτρησης της συγκέντρωσης των μετάλλων στα δείγματα, το χώμα υφίσταται μία προεπεξεργασία με σκοπό την ομογενοποίησή του. Αυτή

περιλαμβάνει χώνευση του εδάφους σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο US EPA 3051. Πιο συγκεκριμένα:

Από κάθε δείγμα εδάφους ζυγίζονται περίπου 0.5gr μέσα σε ειδικά δοχεία από τεφλόν με την χρήση ζυγαριάς ασφαλείας. Σε αυτά προστίθενται 10ml πυκνού νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ ) και τα δοχεία κλείνονται με ένα ειδικό καπάκι επίσης από τεφλόν. Το διάλυμα που προκύπτει υφίσταται χώνευση σε φούρνο τύπου Multiwave 3000 της εταιρίας Anton Paar. Στον φούρνο τα δείγματα θερμαίνονται έως  $180^\circ\text{C}$  με μέγιστη πίεση τα 20mbar και στην συνέχεια ψύχονται. Για λόγους ασφαλείας η όλη διεργασία επαναλαμβάνεται δύο φορές για κάθε δείγμα. Κάθε φορά στον φούρνο τοποθετούνται 8 δείγματα. Αφού τα δείγματα βγουν από τον φούρνο, φιλτράρονται και τοποθετούνται σε φιαλίδια falcon όπου συμπληρώνονται έως τα 50ml με απιονισμένο νερό.

Στη συνέχεια για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων στα ομογενοποιημένα δείγματα χρησιμοποιείται η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Perkin- Elmer 100A).

#### **4.2.2 Διαδικασία διαδοχικών εκχυλίσεων**

Μετά την ηλεκτροκινητική επεξεργασία και τον υπολογισμό της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων στα ομογενοποιημένα δείγματα, ακολουθούμε τη μέθοδο των διαδοχικών εκχειλίσεων. Σκοπός της μεθόδου αυτής είναι ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων στα επιμέρους κλάσματα του εδάφους κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Όπως προαναφέρθηκε τα κλάσματα του εδάφους διακρίνονται στα:

- Εναλλάξιμα
- Ανθρακικά
- Οξείδια Σιδήρου-Μαγγανίου
- Οργανικά και στο
- Υπολειμματικό

##### **4.2.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων**

Για τη δειγματοληψία επιλέγουμε τρεις μέρες για κάθε πείραμα, στην αρχή στη μέση και στο τέλος του κάθε πειράματος, δηλαδή την 3<sup>η</sup>, την 13<sup>η</sup> και την 23<sup>η</sup> μέρα. Στη συνέχεια συλλέγουμε 4gr από κάθε απόσταση του πειράματος, δηλαδή από τα

2.5, τα 8.5, τα 14.5, τα 20.5, τα 26.5 και τα 32.5 εκατοστά από την άνοδο και τα τοποθετούμε σε φυγοκεντρικές φιάλες. Τα δείγματα ομογενοποιούνται και ξηραίνονται σε φούρνο για να φύγει η υγρασία.

#### 4.2.2.2 Διεξαγωγή των διαδοχικών εκχυλίσεων

Για κάθε 4gr δείγματος ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία σύμφωνα με τη μέθοδο του Tessier:

Για το 1<sup>ο</sup> στάδιο (Εναλλάξιμα) προσθέτουμε στα δείγματά μας 32ml CH<sub>3</sub>COONa (1M) και στη συνέχεια τα τοποθετούμε σε shaker table, όπου αναδεύονται για μία ώρα. Κατά αυτό τον τρόπο διαλυτοποιούμε το 1<sup>ο</sup> κλάσμα του εδάφους, τα εναλλάξιμα, έτσι ώστε να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις των προσροφημένων μετάλλων στο κλάσμα αυτό. Στη συνέχεια λοιπόν φυγοκεντρούμε τα δείγματά μας για μισή ώρα και συλλέγουμε το υπερκείμενο σε φιάλες για να τα μετρήσουμε στην ατομική απορρόφηση με φλόγα (Perkin- Elmer 100A). Για να συνεχιστεί η μέθοδος πρέπει να ξεπλύνουμε το ίζημα, έτσι ώστε να μετρήσουμε τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στα υπόλοιπα κλάσματα, χωρίς να έχουν μείνει υπολείμματα μετάλλων η οξέων από το πρώτο κλάσμα. Έτσι λοιπόν προσθέτουμε 30ml νερού στις φιάλες και τις φυγοκεντρούμε για μισή ώρα, ώστε να ξεπλυθεί το δείγμα και πετάμε το υπερκείμενο.

Για το 2<sup>ο</sup> στάδιο (Ανθρακικά) προσθέτουμε στα δείγματά μας 32ml NaOAc (1M) και παράλληλα ρυθμίζουμε το pH σε τιμή 5.0 με προσθήκη HOAc και στη συνέχεια τα τοποθετούμε σε shaker table, όπου αναδεύονται για μία ώρα. Ακολουθεί η διαδικασία της φυγοκέντρωσης συλλέγοντας το υπερκείμενο, όπως πραγματοποιήθηκε στο 1<sup>ο</sup> στάδιο και ξεπλένουμε το δείγμα.

Για το 3<sup>ο</sup> στάδιο (Οξείδια Σιδήρου-Μαγγανίου) προσθέτουμε στα δείγματά μας 40ml NH<sub>2</sub> OH.HCL (0.08M) σε 25% (v/v) HOAc. Στη συνέχεια τοποθετούμε τα δείγματά μας σε υδατόλουτρο (water bath) και τα θερμαίνουμε στους 96 °C για έξι ώρες αναδεύοντάς τα περιοδικά. Ακολουθεί η διαδικασία της φυγοκέντρωσης συλλέγοντας το υπερκείμενο, όπως πραγματοποιήθηκε στο 1<sup>ο</sup> στάδιο και ξεπλένουμε το δείγμα.

Για το 4<sup>ο</sup> στάδιο (Οργανικά) προσθέτουμε στα δείγματά μας 12ml HNO<sub>3</sub> (0.04M) και 20ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε pH=2.0. Στη συνέχεια τοποθετούμε τα δείγματα στο υδατόλουτρο, όπου τα θερμαίνουμε στους 85 °C για δύο ώρες αναδεύοντάς τα περιοδικά. Στη συνέχεια προσθέτουμε άλλα 12ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και τα

επανατοποθετούμε στο υδατόλουτρο για τρεις ώρες στους 85 °C αναδεύοντάς τα περιοδικά. Βγάζοντάς τα από το υδατόλουτρο και αφού αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου προσθέτουμε 20ml  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (3.2M) σε 20% (v/v)  $\text{HNO}_3$  αναδεύοντάς τα. Ακολουθεί η διαδικασία της φυγοκέντρωσης συλλέγοντας το υπερκείμενο, όπως πραγματοποιήθηκε στο 1<sup>ο</sup> στάδιο και ξεπλένουμε το δείγμα.

Για το 5<sup>ο</sup> στάδιο (Υπολειμματικό) ξηραίνουμε τα δείγματά μας στους 50-70 °C σε φούρνο έτσι ώστε να φύγει η υγρασία και συλλέγουμε σε πλαστικά 0.250gr από κάθε δείγμα. Έπειτα προσθέτουμε σε κάθε δείγμα 20ml πυκνού  $\text{HNO}_3$  και 60ml πυκνού  $\text{HF}$  και τα τοποθετούμε στο υδατόλουτρο στους 96 °C αναδεύοντάς τα περιοδικά για έξι με επτά ώρες ώσπου να διαλυθεί το ίζημά μας πλήρως. Στη συνέχεια συλλέγουμε το διάλυμα και προσθέτουμε νερό μέχρι τα 50ml και μετράμε τις συγκεντρώσεις των μετάλλων.

## 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

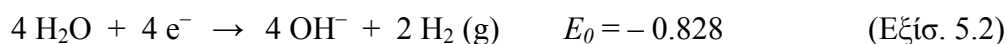
### 5.1 Αποτελέσματα των πειραμάτων ηλεκτροκινητικής

Όπως προαναφέρθηκε, την μεγαλύτερη επίδραση για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το έδαφος, με την εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής μεθόδου, έχουν οι αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και την κάθοδο υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, οι οποίες δίνονται από τις εξισώσεις 5.1 και 5.2.

Στην άνοδο:



Στην κάθοδο:



όπου:  $E_0$  είναι ο βαθμός μείωσης του ηλεκτροχημικού δυναμικού, το οποίο είναι μια μονάδα μέτρησης της τάσης των αντιδρώντων να παράγουν προϊόντα σε κανονικές συνθήκες.

Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, τα ιόντα  $\text{H}^+$ , που παράγονται στην άνοδο, μεταναστεύουν προς την κάθοδο ως ένα όξινο μέτωπο, λόγω του θετικού τους φορτίου, και τα ιόντα  $\text{OH}^-$ , που παράγονται στην κάθοδο, μεταναστεύουν προς την άνοδο ως ένα βασικό μέτωπο, λόγω του αρνητικού τους φορτίου, προσδίδοντας όξινο ή αλκαλικό pH στο έδαφος από το οποίο περνά το κάθε μέτωπο. Επειδή η κινητικότητα των ιόντων υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από αυτή των ιόντων υδροξυλίου, η μετανάστευση του όξινου μετώπου λαμβάνει χώρα πιο γρήγορα απ' ότι η μετανάστευση του βασικού μετώπου.

Όπως η μεγάλη περιεκτικότητα σε υδρογονοκατίοντα υποδηλώνει χαμηλό pH και η μικρή περιεκτικότητα σε αυτά φανερώνει υψηλό pH, έτσι και η μεγάλη περιεκτικότητα σε υδροξυλιόντα υποδηλώνει χαμηλές τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και αντίστροφα η μεγάλη περιεκτικότητα σε υδροξυλιόντα υποδηλώνει υψηλές τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Λόγω των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης, τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από την άνοδο προκαλώντας οξειδωτικές συνθήκες και ωθούνται μέσα στην κάθοδο προκαλώντας αναγωγικές συνθήκες. Γενικά, όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι πάνω από 200 mV, το σύστημα θεωρείται ελαφρώς οξειδωτικό και όταν είναι πάνω από 800 mV θεωρείται πολύ οξειδωτικό. Επιπλέον, όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι κάτω από 200 mV,

υποδηλώνονται ελαφρώς αναγωγικές συνθήκες και όταν λαμβάνει τιμές κάτω από -100 mV, το περιβάλλον θεωρείται πολύ αναγωγικό .

Το ρεύμα που περνά μέσα από το έδαφος εξαρτάται από την αγωγιμότητα του εδάφους, η οποία με την σειρά της εξαρτάται από την συγκέντρωση των ιοντικών ειδών που υπάρχουν στο διάλυμα των πόρων. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση ιόντων, τόσο μεγαλύτερο θα είναι το ρεύμα που διαπερνά το έδαφος.

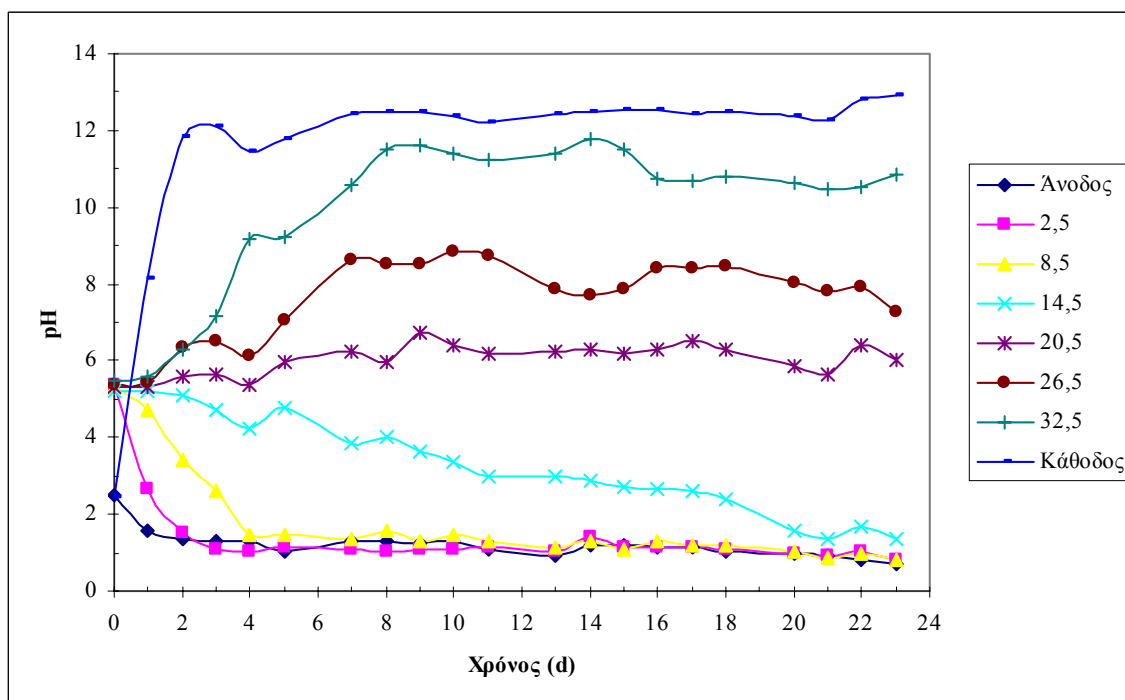
Καθώς σε συνθήκες χαμηλού pH, που λαμβάνουν χώρα κοντά στο τμήμα της ανόδου, ευνοείται η διαλυτοποίηση και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα βαρέα μέταλλα να μεταφέρονται κοντά στο τμήμα της καθόδου (Pamukcu, 1997). Τα ιόντα  $\text{OH}^-$  που παράγονται στην κάθοδο αντιδρούν με τα ιόντα και σχηματίζουν ίζημα, το οποίο φράζει τους πόρους μεταξύ των σωματιδίων του εδάφους, ταυτοχρόνως εμποδίζει το ηλεκτρικό ρεύμα και μειώνει την έντασή του με το χρόνο (Sah and Chen, 1998). Κυρίαρχος στόχος των μεθόδων αυτών είναι η εξουδετέρωση της αντίδρασης ηλεκτρόλυσης του νερού της καθόδου και κατ' επέκταση η αποφυγή παραγωγής και μεταφοράς μεγάλων ποσοτήτων υδροξυλίων εντός του εδάφους. Για την διευκόλυνση της εξήγησης των αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται η παρακάτω σύμβαση. Το τμήμα που απέχει 2.5 cm από την άνοδο καλείται 1<sup>ο</sup> τμήμα. Αυτό που απέχει 7.5 cm από την άνοδο καλείται 2<sup>ο</sup> τμήμα, αυτό που απέχει 14.5 cm καλείται 3<sup>ο</sup> τμήμα και ούτω κάθε εξής.

### **5.1.1 Μεταβολές pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής και ρεύματος**

#### **1<sup>ο</sup> Πείραμα**

Στο πρώτο πείραμα, το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήσαμε ήταν το NTA, η συγκέντρωση του διαλύματος στην άνοδο ήταν  $10^{-3}\text{M}$  και στην κάθοδο  $10^{-1}\text{M}$ . Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από γραφίτη και είχαν κυλινδρική μορφή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και ρεύματος παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα.

## pH



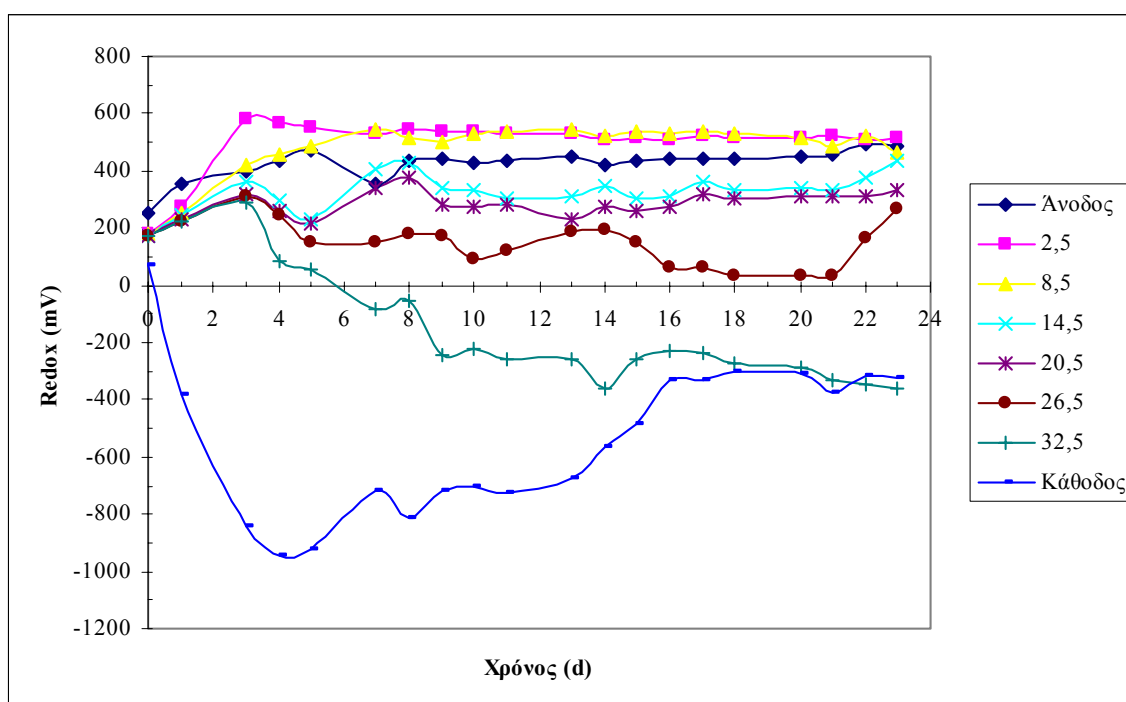
**Διάγραμμα 5.1:** Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 1<sup>ου</sup> πειράματος

Το pH της ανόδου και της καθόδου στην αρχή είναι περίπου το ίδιο κοντά στο 2.5. Από την 1<sup>η</sup> κιόλας ημέρα όμως το pH της ανόδου μειώθηκε στο 1.5 και διατηρήθηκε κοντά στο 1 μέχρι το τέλος του πειράματος, ενώ το pH της καθόδου αυξήθηκε απότομα και στην συνέχεια παρέμεινε στην περιοχή ανάμεσα στο 12 και το 13. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά του pH της ανόδου και της καθόδου οφείλεται στην παραγωγή ιόντων  $H^+$  στην άνοδο και στην παραγωγή ιόντων  $OH^-$  στην κάθοδο λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού.

Στο έδαφος, το pH αρχικά είναι περίπου 5. Μετά παρουσιάζονται διαφορές στο κάθε τμήμα. Συγκεκριμένα στο 1<sup>ο</sup> τμήμα το pH μειώνεται απότομα στο 2.64 από την 1<sup>η</sup> κιόλας μέρα και στη συνέχεια παραμένει περίπου σταθερό στην περιοχή γύρω στο 1 με 1.5. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην επίδραση του όξινου μετώπου που μεταναστεύει από την άνοδο προς την κάθοδο. Στο 2<sup>ο</sup> τμήμα το pH μειώνεται επίσης απότομα στο 4.74 από την 4<sup>η</sup> ημέρα και στην συνέχεια παραμένει σταθερό στην περιοχή 1 με 1.5. Η μείωση αυτή του pH οφείλεται πάλι στην επίδραση του όξινου μετώπου. Στο 3<sup>ο</sup> τμήμα το pH μειώνεται προοδευτικά και μόλις την 20<sup>η</sup> μέρα πέφτει κάτω του 2. Η μείωση αυτή του pH οφείλεται πάλι στην επίδραση του όξινου μετώπου, ενώ η καθυστέρηση στο χρόνο που συνέβη αυτή η μείωση είναι απόρροια του χρόνου που χρειάζεται το όξινο μέτωπο να φτάσει στο 3<sup>ο</sup> τμήμα. Το 4<sup>ο</sup> τμήμα, αν και πιο κοντά στην κάθοδο, βρίσκεται περίπου στο κέντρο της επίδρασης των δύο μετώπων. Δηλαδή το όξινο και το βασικό μέτωπο δεν επηρεάζουν πολύ αυτό το τμήμα, καθώς το pH κυμαίνεται ανάμεσα στο 5.5

και στο 6.5. Στο 5<sup>ο</sup> τμήμα, το pH αρχίζει να αυξάνεται από την 1<sup>η</sup> ημέρα. Η αύξηση αυτή συνεχίζεται μέχρι την 7<sup>η</sup> ημέρα όπου το pH σταθεροποιείται στην περιοχή ανάμεσα στο 7.5 και το 8.5. Στο 6<sup>ο</sup> τμήμα, το pH αρχίζει να αυξάνεται από την 2<sup>η</sup> ημέρα όπου φτάνει στο 6.29. Η αύξηση αυτή συνεχίζεται μέχρι την 7<sup>η</sup> ημέρα όπου το pH κυμαίνεται ανάμεσα στο 10.5 και στο 11.5. Η αύξηση αυτή του pH στο 5<sup>ο</sup> και στο 6<sup>ο</sup> τμήμα οφείλεται στην επίδραση του βασικού μετώπου το οποίο παράγεται στη κάθοδο και μεταναστεύει προς την άνοδο.

### Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)



**Διάγραμμα 5.2:** Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 1<sup>ου</sup> πειράματος

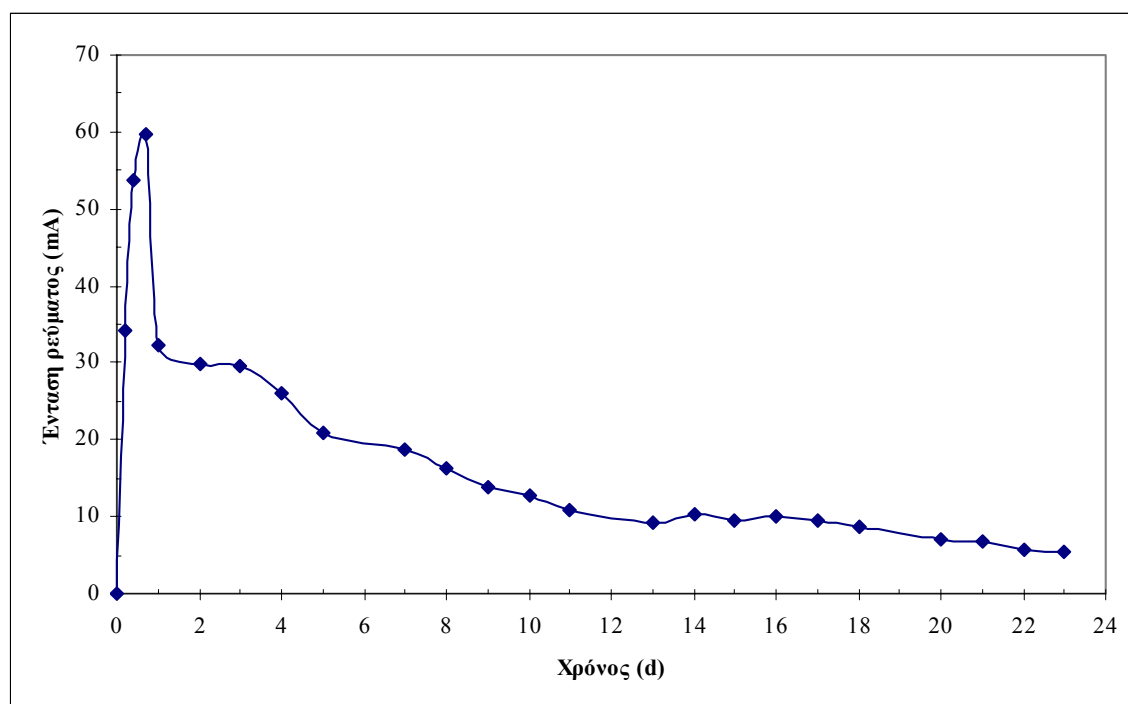
Το δυναμικό οξειδοαναγωγής στην άνοδο από τη πρώτη μέρα και σε όλη την διάρκεια του πειράματος ήταν μεγαλύτερο από 300mV υποδηλώνοντας την συνεχή επικράτηση ελαφρώς οξειδωτικών συνθηκών. Αυτό οφείλεται στην απελευθέρωση ιόντων  $H^+$  στην άνοδο λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού. Αντίθετα, στην κάθοδο, ενώ αρχικά το δυναμικό οξειδοαναγωγής ήταν 72mV, από την 1<sup>η</sup> κιόλας ημέρα έπεσε στο -385mV και διατηρήθηκε μέχρι το τέλος του πειράματος στην αρνητική περιοχή, φανερώνοντας πολύ αναγωγικές συνθήκες στην περιοχή της καθόδου. Αυτό οφείλεται στην παραγωγή  $OH^-$  από την αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού που πραγματοποιείται στην κάθοδο.

Στο έδαφος, στο 1<sup>ο</sup> και στο 2<sup>ο</sup> τμήμα, καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, επικρατούσαν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες. Αυτό οφείλεται στο όξινο μέτωπο που μεταναστεύει από την

άνοδο προς την κάθοδο. Στο 3<sup>ο</sup> τμήμα το δυναμικό οξειδοαναγωγής κυμαίνεται από 300mV έως 400mV. Στο 4<sup>ο</sup> τμήμα το δυναμικό οξειδοαναγωγής, καθ' όλη σχεδόν τη διάρκεια του πειράματος, είχε τιμές από 200mV έως 300mV. Οι ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν στο 3<sup>ο</sup> και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα είναι αποτέλεσμα πάλι της παρουσίας  $H^+$  λόγω της μετανάστευσης του όξινου μετώπου προς την κάθοδο. Στο 5<sup>ο</sup> τμήμα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής από την αρχή μέχρι το τέλος κυμαινόταν πάνω από το 0, με μεγαλύτερη τιμή τα 309mV την 3<sup>η</sup> ημέρα. Στο 6<sup>ο</sup> τμήμα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής αρχικά ήταν 170mV υποδηλώνοντας ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες. Όμως, από την 7<sup>η</sup> μέρα πέφτει στο -83mV και παραμένει στην αρνητική περιοχή καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος υποδηλώνοντας πολύ αναγωγικές συνθήκες. Αυτό οφείλεται στην παρουσία  $OH^-$  λόγω της μετανάστευσης του βασικού μετώπου από την κάθοδο προς την άνοδο.

Γενικά παρατηρείται ότι τα δεδομένα από τις μετρήσεις του pH συμφωνούν με τα δεδομένα από τις μετρήσεις του redox.

### Ρεύμα



**Διάγραμμα 5.3:** Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 1<sup>ου</sup> πειράματος

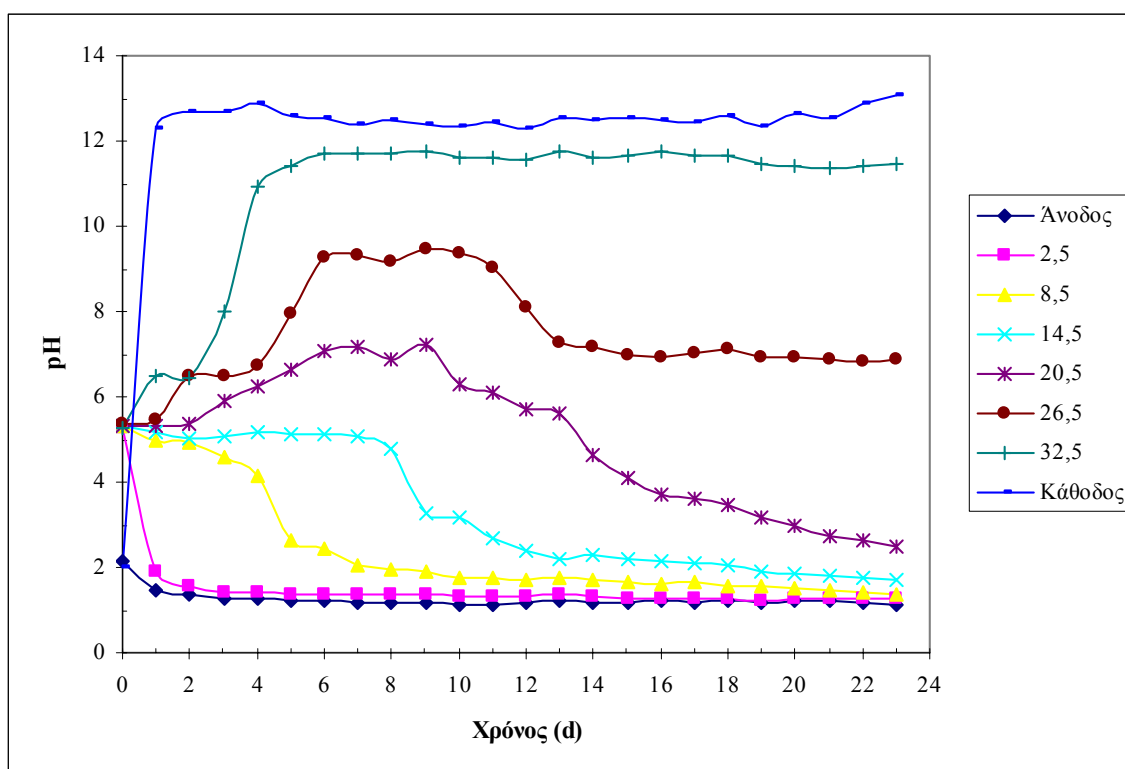
Το ρεύμα κατά τη διάρκεια της αρχικής ημέρας αυξανόταν με μεγάλο ρυθμό όπου και έφτασε τα 59.7mA. Αυτό δικαιολογείται από τους μηχανισμούς διαλυτοποίησης και εκρόφησης των βαρέων μετάλλων μέσα στο έδαφος λόγω του χαμηλού pH που επικρατούσε στην άνοδο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την παρουσία του ρύπου μέσα στο έδαφος σε ιοντική μορφή και επομένως την μεγαλύτερη διέλευση ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων. Γρήγορα όμως το ρεύμα

άρχισε να μειώνεται πέφτοντας την 2<sup>η</sup> ημέρα τα 29.91mA και φτάνοντας την 23<sup>η</sup> ημέρα τα 5.34mA. Αυτό οφείλεται στον σχηματισμό ιζημάτων από την αντίδραση των κατιόντων των μετάλλων με τα παραγόμενα OH<sup>-</sup> και τον φραγμό των πόρων του εδάφους με αποτέλεσμα να περνά λιγότερο ρεύμα μέσα στο έδαφος.

## 2<sup>ο</sup> Πείραμα

Στο πείραμα αυτό το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήσαμε ήταν το DTPA, η συγκέντρωση του διαλύματος στην άνοδο ήταν 10<sup>-3</sup>M και στην κάθοδο 5\*10<sup>-2</sup>M. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από γραφίτη και είχαν κυλινδρική μορφή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και ρεύματος παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα.

### pH

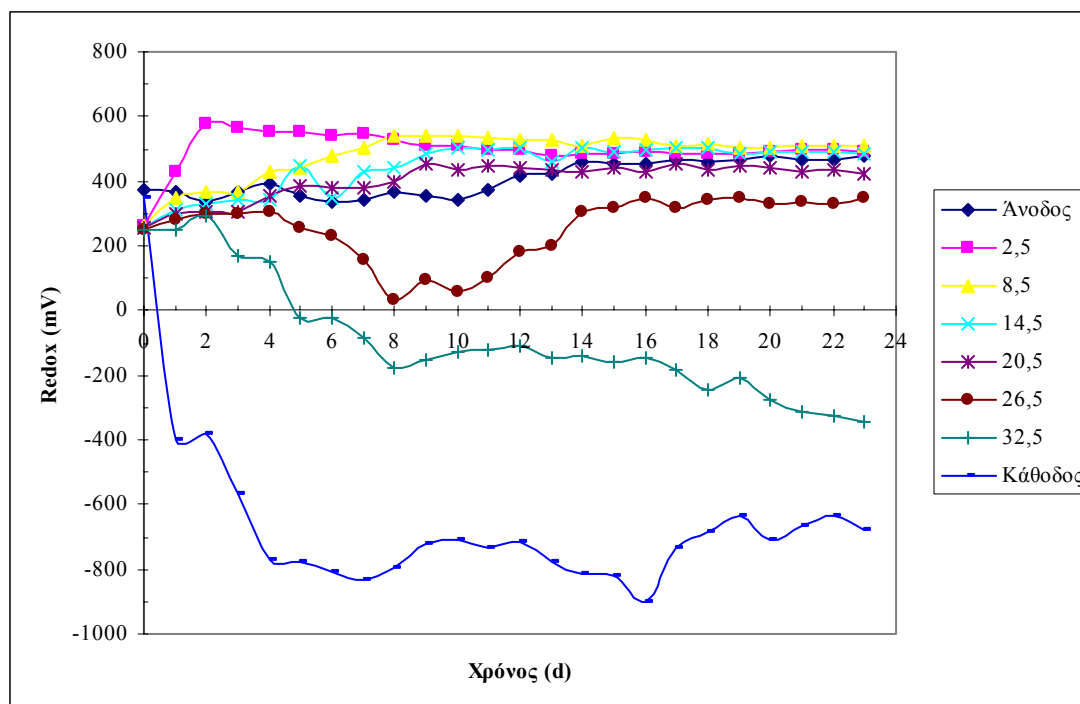


**Διάγραμμα 5.4:** Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 2<sup>ου</sup> πειράματος

Το pH της ανόδου και της καθόδου στην αρχή είναι περίπου το ίδιο κοντά στο 2. Από την 1<sup>η</sup> κιόλας ημέρα όμως το pH της ανόδου μειώθηκε στο 1.5 και διατηρήθηκε κοντά στο 1 μέχρι το τέλος του πειράματος, ενώ το pH της καθόδου αυξήθηκε απότομα και στην συνέχεια παρέμεινε στην περιοχή ανάμεσα στο 12 και το 13. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά του pH της ανόδου και της καθόδου οφείλεται στην παραγωγή ιόντων H<sup>+</sup> στην άνοδο και στην παραγωγή ιόντων OH<sup>-</sup> στην κάθοδο λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού.

Στο έδαφος, το pH αρχικά είναι περίπου 5.3. Μετά παρουσιάζονται διαφορές στο κάθε τμήμα. Συγκεκριμένα στο 1<sup>ο</sup> τμήμα το pH μειώνεται απότομα στο 1.88 από την 1<sup>η</sup> κιόλας μέρα και στη συνέχεια παραμένει περίπου σταθερό στην περιοχή γύρω στο 1 με 1.5. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην επίδραση του όξινου μετώπου που μεταναστεύει από την άνοδο προς την κάθοδο. Στο 2<sup>ο</sup> τμήμα το pH μειώνεται επίσης και από την 5<sup>η</sup> ημέρα και στην συνέχεια παραμένει σταθερό στην περιοχή 1.5 με 2.5. Η μείωση αυτή του pH οφείλεται πάλι στην επίδραση του όξινου μετώπου. Στο 3<sup>ο</sup> τμήμα το pH μειώνεται προοδευτικά και την 23<sup>η</sup> μέρα φτάνει στο 1.73. Η μείωση αυτή του pH οφείλεται πάλι στην επίδραση του όξινου μετώπου, ενώ η καθυστέρηση στο χρόνο που συνέβη αυτή η μείωση είναι απόρροια του χρόνου που χρειάζεται το όξινο μέτωπο να φτάσει στο 3<sup>ο</sup> τμήμα. Στο 4<sup>ο</sup> τμήμα το pH αυξάνει με μικρό ρυθμό όπου την 9<sup>η</sup> ημέρα έχει την υψηλότερη τιμή 7.2, επηρεασμένο από το βασικό μέτωπο της καθόδου. Από τη 10<sup>η</sup> ημέρα και μετά το pH μειώνεται όπου την 23<sup>η</sup> φτάνει στο 2.51. Αυτό οφείλεται στην επιρροή του όξινου μετώπου που έχει φτάσει στο 4<sup>ο</sup> τμήμα. Στο 5<sup>ο</sup> τμήμα το pH αυξάνει επίσης με μικρό ρυθμό όπου την 9<sup>η</sup> ημέρα έχει την υψηλότερη τιμή 9.45, επηρεασμένο από το βασικό μέτωπο της καθόδου. Από τη 10<sup>η</sup> ημέρα και μετά το pH μειώνεται με μικρό ρυθμό όπου την 23<sup>η</sup> φτάνει στο 6.86. Αυτό οφείλεται στην επιρροή του όξινου μετώπου που έχει φτάσει στο 5<sup>ο</sup> τμήμα, αν και είναι μικρότερη απ' ό,τι στα προηγούμενα τμήματα. Στο 6<sup>ο</sup> τμήμα, το pH αρχίζει να αυξάνεται, την 4<sup>η</sup> ημέρα το pH φτάνει στο 10.94 και καθ' όλη την υπόλοιπη διάρκεια του πειράματος κυμαίνεται ανάμεσα στο 11 και στο 12. Η αύξηση αυτή του pH στο 6<sup>ο</sup> τμήμα οφείλεται στην επίδραση του βασικού μετώπου το οποίο παράγεται στη κάθοδο και μεταναστεύει προς την άνοδο.

### Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)



**Διάγραμμα 5.5:** Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 2<sup>ου</sup> πειράματος

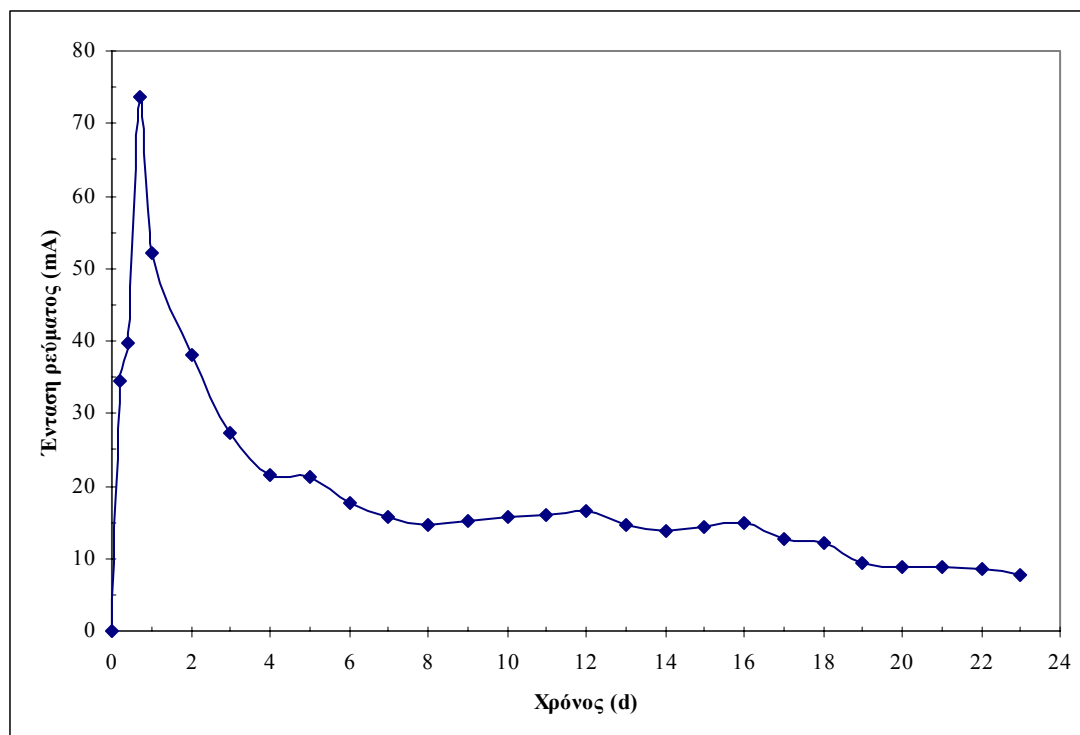
Το δυναμικό οξειδοαναγωγής στην άνοδο από τη πρώτη μέρα και σε όλη την διάρκεια του πειράματος ήταν μεγαλύτερο από 300mV υποδηλώνοντας την συνεχή επικράτηση ελαφρώς οξειδωτικών συνθηκών. Αυτό οφείλεται στην απελευθέρωση ιόντων  $H^+$  στην άνοδο λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού. Αντίθετα στην κάθοδο, ενώ αρχικά το δυναμικό οξειδοαναγωγής ήταν 350mV, από την 1<sup>η</sup> κιόλας ημέρα έπεσε στο -399mV και διατηρήθηκε μέχρι το τέλος του πειράματος στην αρνητική περιοχή, φανερώνοντας πολύ αναγωγικές συνθήκες στην περιοχή της καθόδου. Αυτό οφείλεται στην παραγωγή  $OH^-$  από την αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού που πραγματοποιείται στην κάθοδο.

Στο έδαφος, στο 1<sup>ο</sup>, στο 2<sup>ο</sup> και στο 3<sup>ο</sup> τμήμα, καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, επικρατούσαν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες. Αυτό οφείλεται στο όξινο μέτωπο που μεταναστεύει από την άνοδο προς την κάθοδο. Στο 4<sup>ο</sup> τμήμα το δυναμικό οξειδοαναγωγής είχε μια ελαφρά ανοδική τάση και κυμαινόταν σε τιμές από 350mV έως 450mV. Οι ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν στο 4<sup>ο</sup> τμήμα είναι αποτέλεσμα πάλι της παρουσίας  $H^+$  λόγω της μετανάστευσης του όξινου μετώπου προς την κάθοδο. Στο 5<sup>ο</sup> τμήμα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής στην αρχή μειώνεται όπου την 10<sup>η</sup> ημέρα φτάνει στο 55mV και μετά αρχίζει να αυξάνεται όπου την 23<sup>η</sup> ημέρα φτάνει στο 347mV. Η μείωση στην αρχή οφείλεται στην επιρροή του βασικού μετώπου της καθόδου, στη συνέχεια όμως το όξινο μέτωπο φτάνει στο 5<sup>ο</sup> τμήμα και επικρατούν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες. Στο 6<sup>ο</sup> τμήμα αρχικά επικρατούν ελαφρώς

οξειδωτικές συνθήκες, όμως από την 5<sup>η</sup> ημέρα πέφτει στο -25mV και παραμένει στην αρνητική περιοχή καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος υποδηλώνοντας πολύ αναγωγικές συνθήκες. Αυτό οφείλεται στην παρουσία OH<sup>-</sup> λόγω της μετανάστευσης του βασικού μετώπου από την κάθοδο προς την άνοδο.

Γενικά, παρατηρείται ότι τα δεδομένα από τις μετρήσεις του pH συμφωνούν με τα δεδομένα από τις μετρήσεις του redox.

### Ρεύμα



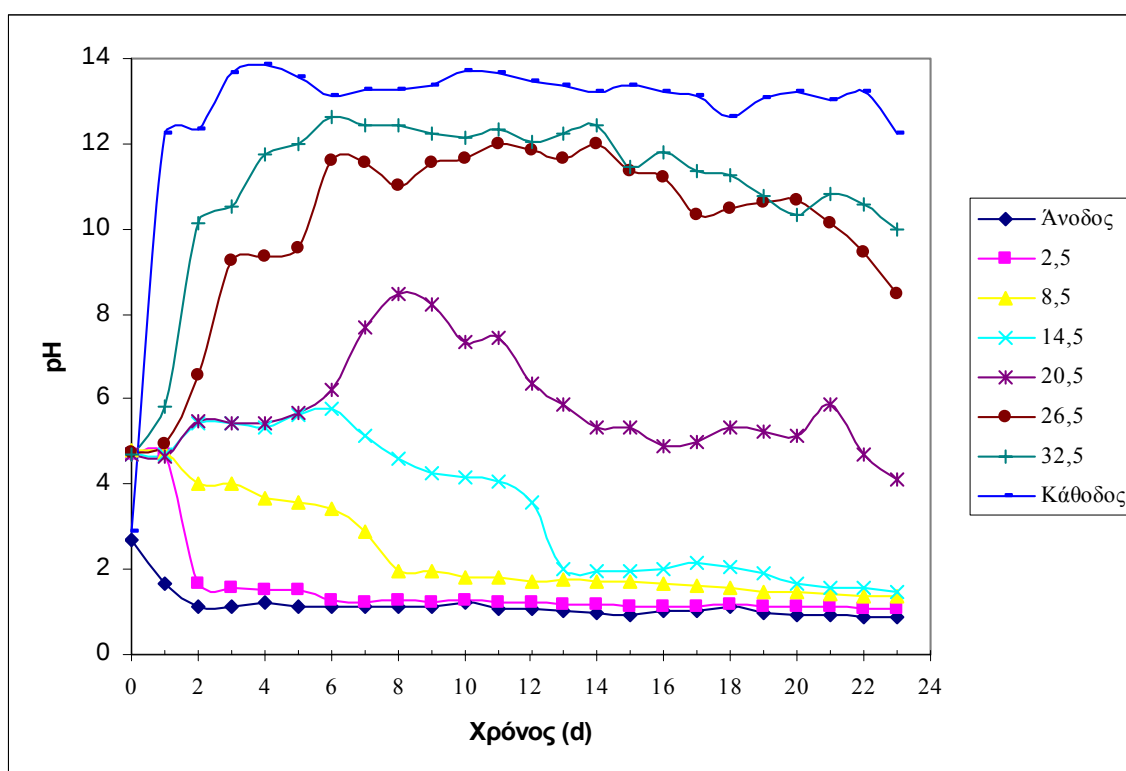
**Διάγραμμα 5.6:** Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 2<sup>ου</sup> πειράματος

Το ρεύμα κατά τη διάρκεια της αρχικής ημέρας αυξανόταν με μεγάλο ρυθμό όπου και έφτασε τα 73.6mA.. Αυτό δικαιολογείται από τους μηχανισμούς διαλυτοποίησης και εκρόφησης των βαρέων μετάλλων μέσα στο έδαφος λόγω του χαμηλού pH που επικρατούσε στην άνοδο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την παρουσία του ρύπου μέσα στο έδαφος σε ιοντική μορφή και επομένως την μεγαλύτερη διέλευση ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων. Γρήγορα όμως το ρεύμα άρχισε να μειώνεται πέφτοντας την 2<sup>η</sup> ημέρα στα 38.1 mA και φτάνοντας την 23<sup>η</sup> ημέρα τα 7.65 mA. Αυτό οφείλεται στον σχηματισμό ιζημάτων από την αντίδραση των κατιόντων των μετάλλων με τα παραγόμενα OH<sup>-</sup> και τον φραγμό των πόρων του εδάφους με αποτέλεσμα να περνά λιγότερο ρεύμα μέσα στο έδαφος.

### 3<sup>ο</sup> Πείραμα

Στο πείραμα αυτό το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήσαμε ήταν το DCyTA, η συγκέντρωση του διαλύματος στην άνοδο ήταν  $10^{-3}\text{M}$  και στην κάθοδο  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ . Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από γραφίτη και είχαν κυλινδρική μορφή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) και ρεύματος παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα.

#### pH



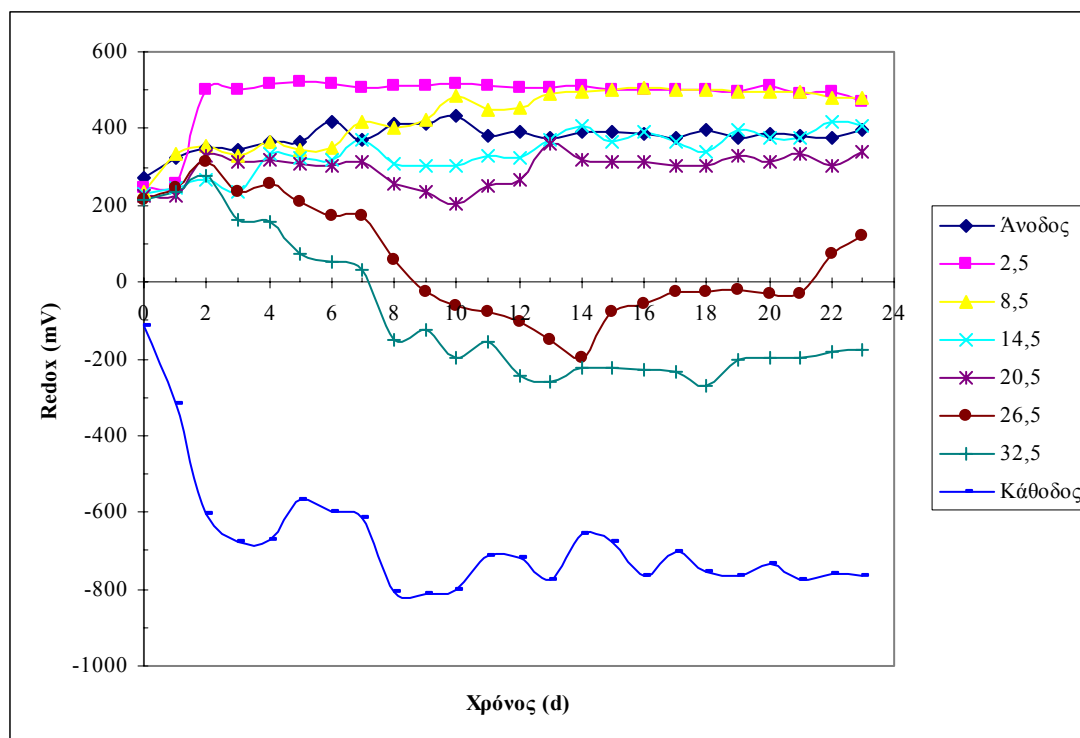
**Διάγραμμα 5.7:** Διακύμανση του pH καθ' όλη την διάρκεια του 3<sup>ου</sup> πειράματος

Το pH της ανόδου και της καθόδου στην αρχή είναι περίπου το ίδιο κοντά στο 2.5. Από την 1<sup>η</sup> κιόλας ημέρα όμως το pH της ανόδου μειώθηκε στο 1.65 και διατηρήθηκε κοντά στο 1 μέχρι το τέλος του πειράματος, ενώ το pH της καθόδου αυξήθηκε απότομα και στην συνέχεια παρέμεινε στην περιοχή ανάμεσα στο 12 και το 13.5. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά του pH της ανόδου και της καθόδου οφείλεται στην παραγωγή ιόντων  $\text{H}^+$  στην άνοδο και στην παραγωγή ιόντων  $\text{OH}^-$  στην κάθοδο λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού.

Στο έδαφος, το pH αρχικά είναι περίπου 4.7. Μετά παρουσιάζονται διαφορές στο κάθε τμήμα. Συγκεκριμένα στο 1<sup>ο</sup> τμήμα το pH μειώνεται απότομα στο 1.68 από την 2<sup>η</sup> ημέρα και

στη συνέχεια παραμένει περίπου σταθερό στην περιοχή γύρω στο 1 με 1.5. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην επίδραση του όξινου μετώπου που μεταναστεύει από την άνοδο προς την κάθοδο. Στο 2<sup>ο</sup> τμήμα το pH μειώνεται επίσης και από την 8<sup>η</sup> ημέρα και στην συνέχεια παραμένει σταθερό στην περιοχή 1 με 2. Η μείωση αυτή του pH οφείλεται πάλι στην επίδραση του όξινου μετώπου. Στο 3<sup>ο</sup> τμήμα το pH παραμένει σταθερό στη περιοχή ανάμεσα σε 4.7 και 5.7 και την 8<sup>η</sup> μέρα αρχίζει και πέφτει ώσπου την 23<sup>η</sup> ημέρα φτάνει στο 1.45. Η μείωση αυτή του pH οφείλεται πάλι στην επίδραση του όξινου μετώπου, ενώ η καθυστέρηση στο χρόνο που συνέβη αυτή η μείωση είναι απόρροια του χρόνου που χρειάζεται το όξινο μέτωπο να φτάσει στο 3<sup>ο</sup> τμήμα. Στο 4<sup>ο</sup> τμήμα το pH αυξάνει με μικρό ρυθμό όπου την 8<sup>η</sup> ημέρα έχει την υψηλότερη τιμή 8.45, επηρεασμένο από το βασικό μέτωπο της καθόδου. Από τη 9<sup>η</sup> ημέρα και μετά το pH μειώνεται όπου την 23<sup>η</sup> φτάνει στο 4.09. Αυτό οφείλεται στην επιρροή του όξινου μετώπου που έχει φτάσει στο 4<sup>ο</sup> τμήμα. Στο 5<sup>ο</sup> τμήμα το pH αυξάνει ραγδαία, επηρεασμένο από το βασικό μέτωπο της καθόδου. Μόλις την 17<sup>η</sup> ημέρα πέφτει κάτω από το 11. Αυτό οφείλεται στην επιρροή του όξινου μετώπου που έχει φτάσει στο 5<sup>ο</sup> τμήμα, αν και είναι μικρότερη απ' ότι στα προηγούμενα τμήματα. Στο 6<sup>ο</sup> τμήμα, το pH αρχίζει να αυξάνεται, την 2<sup>η</sup> μόλις ημέρα το pH φτάνει στο 10.11 και καθ' όλη την υπόλοιπη διάρκεια του πειράματος κυμαίνεται ανάμεσα στο 11 και στο 12. Η αύξηση αυτή του pH στο 6<sup>ο</sup> τμήμα οφείλεται στην επίδραση του βασικού μετώπου το οποίο παράγεται στη κάθοδο και μεταναστεύει προς την άνοδο, αν και προς τις τελευταίες ημέρες του πειράματος παρατηρούμε ότι ακόμα και τόσο κοντά στην κάθοδο το pH επηρεάζεται ελάχιστα από το όξινο μέτωπο.

### Δυναμικό οξειδοαναγωγής (redox)



**Διάγραμμα 5.8:** Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox) καθ' όλη την διάρκεια του 3<sup>ου</sup> πειράματος

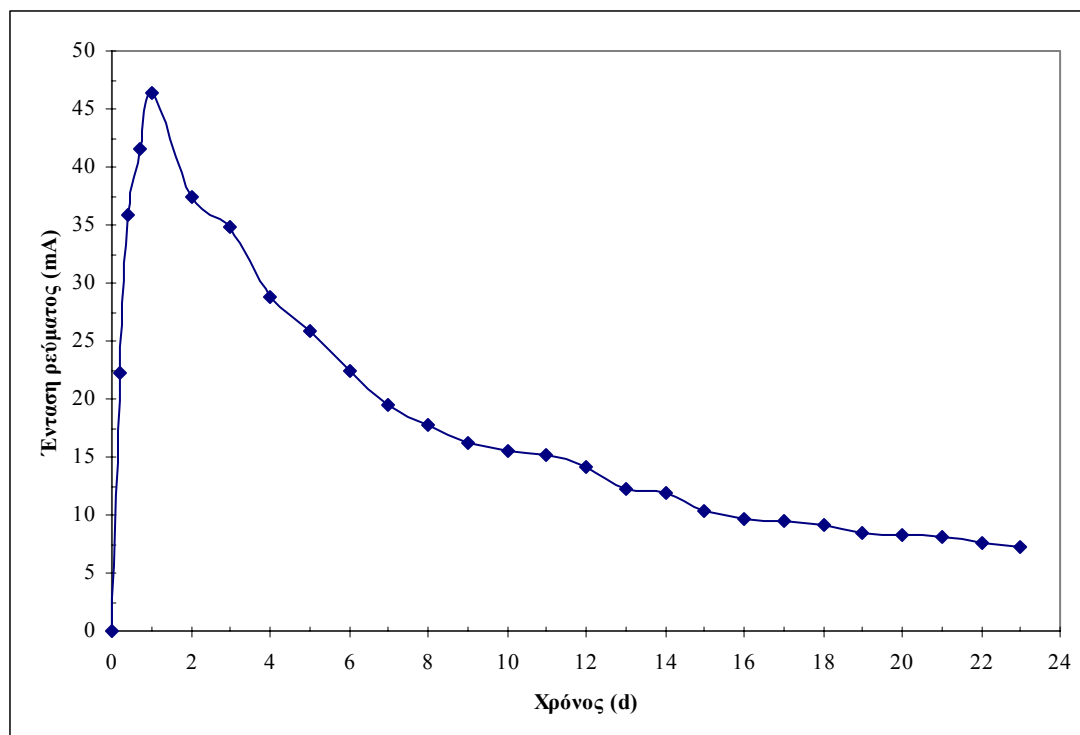
Το δυναμικό οξειδοαναγωγής στην άνοδο από τη πρώτη μέρα και σε όλη την διάρκεια του πειράματος ήταν μεγαλύτερο από 300mV υποδηλώνοντας την συνεχή επικράτηση ελαφρώς οξειδωτικών συνθηκών. Αυτό οφείλεται στην απελευθέρωση ιόντων  $H^+$  στην άνοδο λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού. Αντίθετα στην κάθοδο, το δυναμικό οξειδοαναγωγής από την αρχή έχει αρνητικές τιμές, φανερώνοντας πολύ αναγωγικές συνθήκες στην περιοχή της καθόδου. Αυτό οφείλεται στην παραγωγή  $OH^-$  από την αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού που πραγματοποιείται στην κάθοδο.

Στο έδαφος, στο 1<sup>ο</sup>, στο 2<sup>ο</sup> και στο 3<sup>ο</sup> τμήμα, καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, επικρατούσαν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες. Αυτό οφείλεται στο όξινο μέτωπο που μεταναστεύει από την άνοδο προς την κάθοδο.. Στο 4<sup>ο</sup> τμήμα το δυναμικό οξειδοαναγωγής είχε μια ελαφρά ανοδική τάση και κυμαινόταν σε τιμές από 200mV έως 350mV, αντίστοιχα. Οι ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν στο 4<sup>ο</sup> τμήμα είναι αποτέλεσμα πάλι της παρουσία  $H^+$  λόγω της μετανάστευσης του όξινου μετώπου προς την κάθοδο. Στο 5<sup>ο</sup> τμήμα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής μειώνεται όπου την 14<sup>η</sup> ημέρα φτάνει στο -199mV και μετά αρχίζει να αυξάνεται ελαφρώς παραμένοντας όμως κάτω του μηδενός, ώσπου τις δύο τελευταίες μέρες του πειράματος αυξάνεται λίγο πάνω του μηδενός. Η μείωση στην αρχή οφείλεται στην επιρροή του βασικού μετώπου της καθόδου, στη συνέχεια όμως το όξινο μέτωπο φτάνει στο 5<sup>ο</sup> τμήμα και επικρατούν ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες. Στο 6<sup>ο</sup> τμήμα αρχικά επικρατούν ελαφρώς

οξειδωτικές συνθήκες, όμως από την 8<sup>η</sup> ημέρα πέφτει στο -153mV και παραμένει στην αρνητική περιοχή καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος υποδηλώνοντας πολύ αναγωγικές συνθήκες. Αυτό οφείλεται στην παρουσία OH<sup>-</sup> λόγω της μετανάστευσης του βασικού μετώπου από την κάθοδο προς την άνοδο.

Γενικά παρατηρείται ότι τα δεδομένα από τις μετρήσεις του pH συμφωνούν με τα δεδομένα από τις μετρήσεις του redox.

### Ρεύμα



**Διάγραμμα 5.9:** Διακύμανση του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια του 3<sup>ου</sup> πειράματος

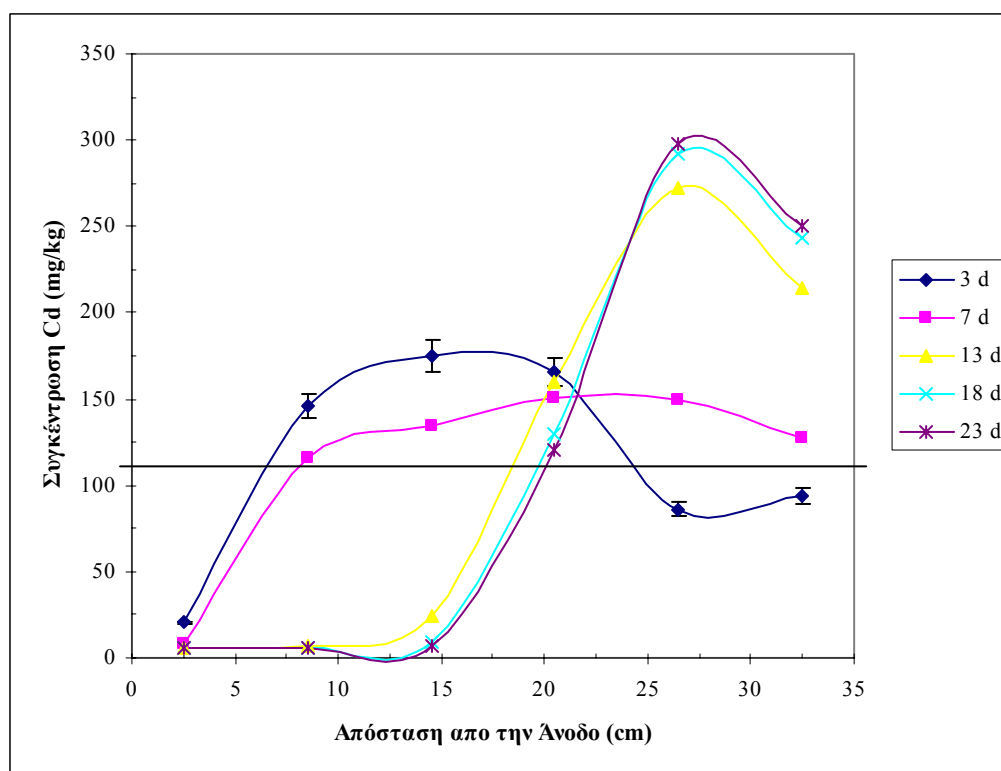
Το ρεύμα κατά τη διάρκεια της αρχικής και της 1<sup>ης</sup> ημέρας αυξανόταν με μεγάλο ρυθμό όπου και έφτασε τα 46.3mA. Αυτό δικαιολογείται από τους μηχανισμούς διαλυτοποίησης και εκρόφησης των βαρέων μετάλλων μέσα στο έδαφος λόγω του χαμηλού pH που επικρατούσε στην άνοδο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την παρουσία του ρύπου μέσα στο έδαφος σε ιοντική μορφή και επομένως την μεγαλύτερη διέλευση ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων. Γρήγορα όμως το ρεύμα άρχισε να μειώνεται πέφτοντας την 2<sup>η</sup> ημέρα στα 37.4mA και φτάνοντας την 23<sup>η</sup> ημέρα τα 7.2mA. Αυτό οφείλεται στον σχηματισμό ιζημάτων από την αντίδραση των κατιόντων των μετάλλων με τα παραγόμενα OH<sup>-</sup> και τον φραγμό των πόρων του εδάφους με αποτέλεσμα να περνά λιγότερο ρεύμα μέσα στο έδαφος.

### 5.1.2 Κατανομή της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων μέσα στο έδαφος

Με τη βοήθεια των παρακάτω διαγραμμάτων θα μελετήσουμε την απομάκρυνση των μετάλλων από το ρυπασμένο έδαφος και τη μετανάστευσή τους μέσα σε αυτό. Αυτό γίνεται με τη βοήθεια των χειλικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήσαμε στην άνοδο και στην κάθοδο, τα οποία όπως αναφέρθηκε δημιουργούν σύμπλοκα με τα μέταλλα. Έτσι, με τη συμβολή του ρεύματος επέρχεται μετακίνηση των μετάλλων ανάλογα με τη φόρτισή τους.

Τα διαγράμματα δημιουργήθηκαν μετρώντας τη συγκέντρωση κάθε μετάλλου ξεχωριστά, παίρνοντας δείγμα για 23 μέρες από συγκεκριμένες αποστάσεις από την άνοδο. Για τη δημιουργία των διαγραμμάτων επιλέξαμε συγκεκριμένες μέρες μέσα στο πείραμα: την 3<sup>η</sup>, την 7<sup>η</sup>, την 13<sup>η</sup>, την 18<sup>η</sup> και την 23<sup>η</sup> ημέρα. Όπως και πριν για την διευκόλυνση της εξήγησης των αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται η παρακάτω κατανομή. Το τμήμα που απέχει 2.5 cm από την άνοδο καλείται 1<sup>ο</sup> τμήμα. Αυτό που απέχει 7.5 cm από την άνοδο καλείται 2<sup>ο</sup> τμήμα, αυτό που απέχει 14.5 cm καλείται 3<sup>ο</sup> τμήμα και ούτω κάθε εξής.

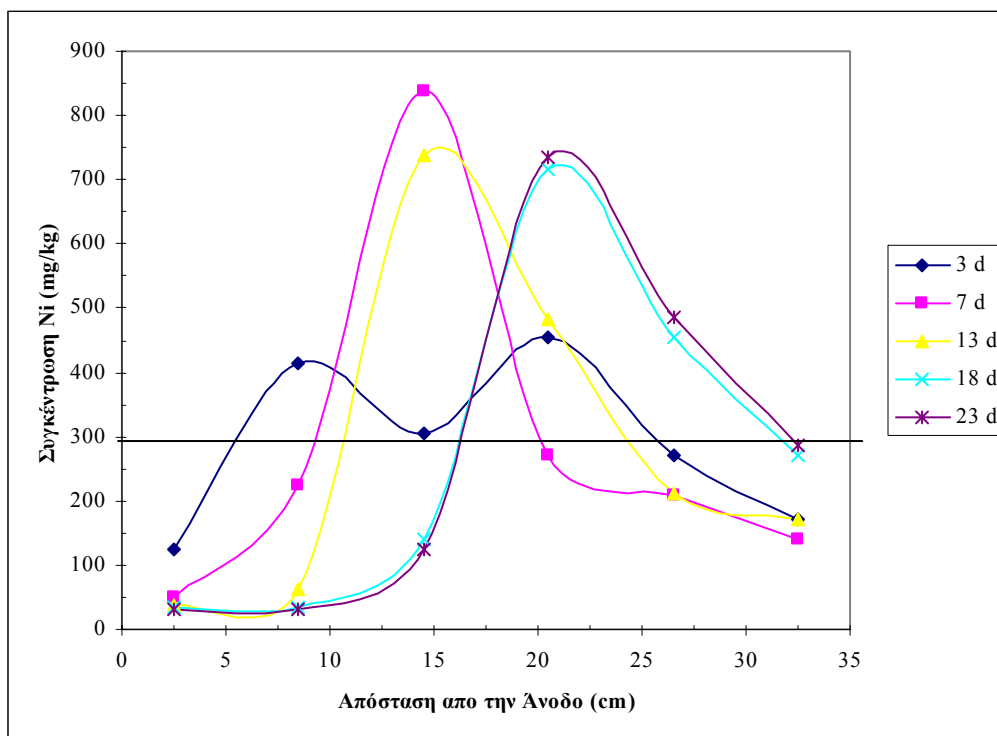
#### 1<sup>ο</sup> Πείραμα



**Διάγραμμα 5.10:** Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 1<sup>ου</sup> πειράματος

Από το διάγραμμα διαπιστώνεται ότι από την τρίτη κιόλας ημέρα η συγκέντρωση του καδμίου στο πρώτο τμήμα έχει πέσει σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Αυτό προέκυψε από τις πολύ ανοξικές συνθήκες που επικρατούν (pH=1.06). Έτσι δημιουργήθηκαν θετικά φορτισμένα ιόντα καδμίου, τα οποία μεταναστεύουν προς την κάθοδο. Στο 5<sup>ο</sup> και στο 6<sup>ο</sup> τμήμα δημιουργούνται

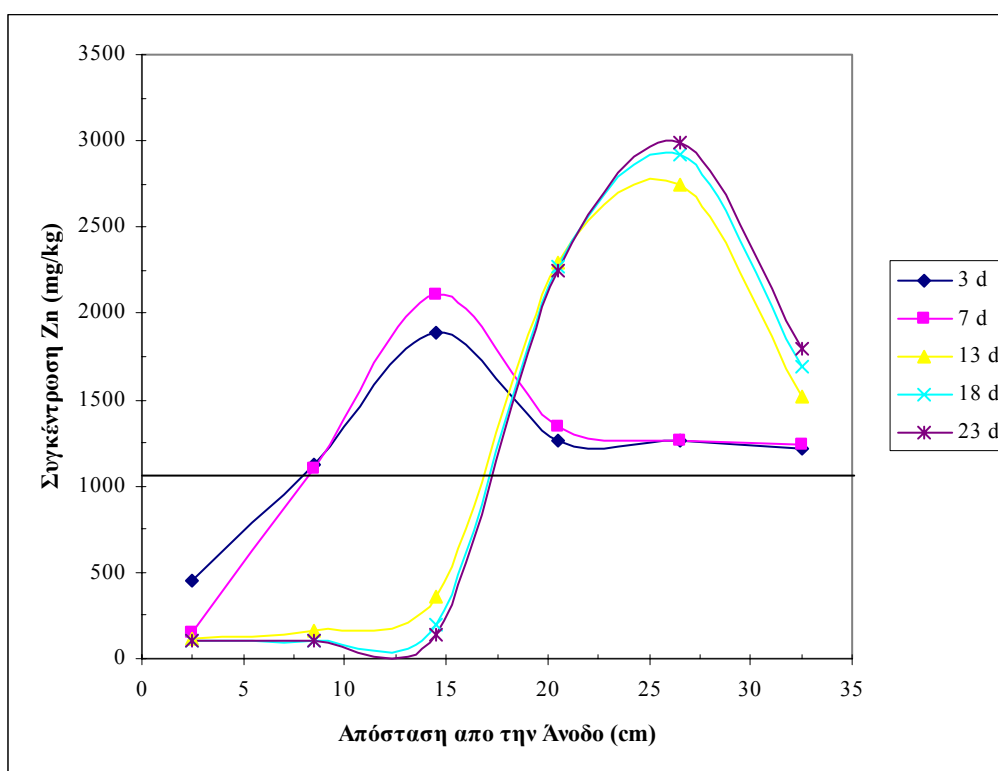
σύμπλοκα καδμίου με το NTA αρνητικά φορτισμένα, τα οποία κινούνται προς την άνοδο με σαφώς μικρότερο ρυθμό. Έτσι, έχουμε συγκέντρωση του καδμίου στα μεσαία τμήματα. Η έβδομη ημέρα, είναι μία μεταβατική ημέρα κατά την οποία το κάδμιο συγκεντρώνεται από το 2<sup>ο</sup> έως το 6<sup>ο</sup> τμήμα, με μεγαλύτερη συγκέντρωση στο 4<sup>ο</sup> και στο 5<sup>ο</sup>. Οι πολύ ανοξικές συνθήκες που επικρατούν την 13<sup>η</sup>, την 18<sup>η</sup> και την 23<sup>η</sup> ημέρα στα πρώτα τρία τμήματα, οδηγούν στη μετακίνηση του καδμίου προς την κάθοδο. Έτσι, στο τέλος του πειράματος το κάδμιο έχει συγκεντρωθεί κατά πολύ μεγάλο ποσοστό στο 5<sup>ο</sup> τμήμα. Το κάδμιο καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος κινείται προς την κάθοδο, αλλά δε συγκεντρώνεται στο 6<sup>ο</sup> τμήμα καθώς εκεί το pH είναι πολύ υψηλό και δημιουργούνται αρνητικά φορτισμένα σύμπλοκα καδμίου με το NTA τα οποία κινούνται προς την άνοδο. Με την ευθεία γραμμή στο διάγραμμα γίνεται αναφορά στη συγκέντρωση του καδμίου στο ανεπεξέργαστο δείγμα εδάφους, το οποίο συλλέξαμε πριν την έναρξη του πειράματος. Στο 1<sup>ο</sup> πείραμα η συγκέντρωση για το κάδμιο ανέρχεται σε 113.9 mg/kg.



**Διάγραμμα 5.10:** Κατανομή των συγκεντρώσεων νικελίου του 1<sup>ου</sup> πειράματος

Στο διάγραμμα του νικελίου παρατηρούμε ότι την 3<sup>η</sup> ημέρα ο ρύπος συγκεντρώνεται στο 2<sup>ο</sup> και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα. Αυτό συμβαίνει διότι η συγκέντρωση του νικελίου στο πρώτο τμήμα έχει πέσει σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Αυτό προέκυψε από τις πολύ ανοξικές συνθήκες που επικρατούν (pH=1.06). Έτσι δημιουργήθηκαν θετικά φορτισμένα ιόντα νικελίου τα οποία μεταναστεύουν προς την κάθοδο. Στο 6<sup>ο</sup> τμήμα δημιουργούνται σύμπλοκα νικελίου με το NTA αρνητικά

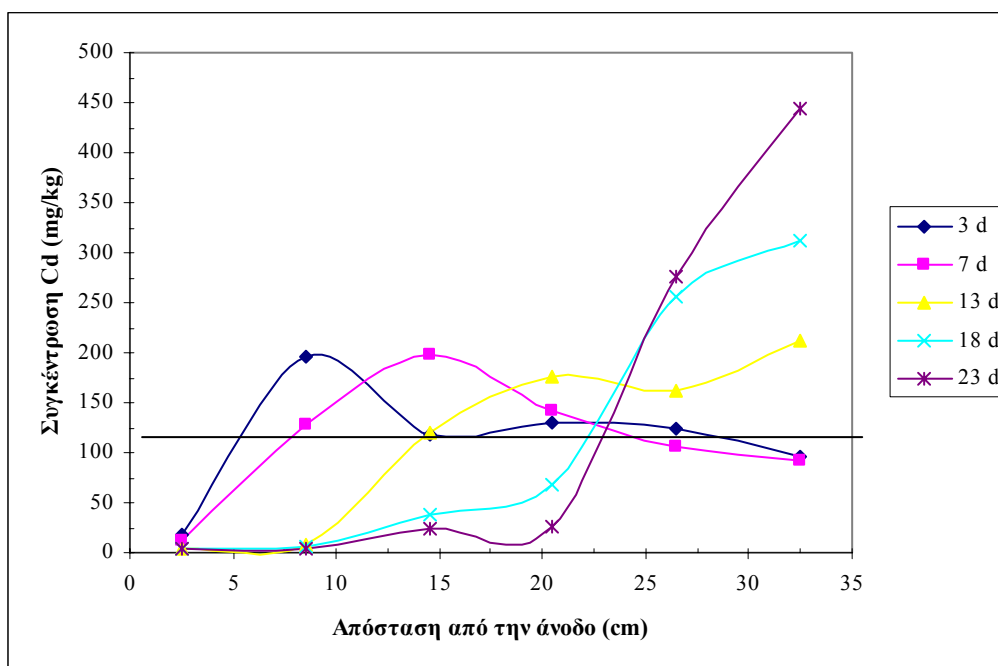
φορτισμένα, τα οποία κινούνται προς την άνοδο με σαφώς μικρότερο ρυθμό. Στο 5<sup>ο</sup> τμήμα η συγκέντρωση του νικελίου είναι λίγο μικρότερη από αυτή του ανεπεξέργαστου δείγματος και ανέρχεται σε  $C_0=290 \text{ mg/kg}$ . Έτσι το νικέλιο συγκεντρώνεται στο 4<sup>ο</sup> τμήμα. Την 7<sup>η</sup> και την 13<sup>η</sup> ημέρα το νικέλιο έχει συγκεντρωθεί στο 3<sup>ο</sup> τμήμα και οι συγκεντρώσεις του νικελίου στο 2<sup>ο</sup>, στο 4<sup>ο</sup> και στο 5<sup>ο</sup> τμήμα είναι λίγο κάτω από τις τιμές του ανεπεξέργαστου δείγματος. Προς το τέλος του πειράματος την 18<sup>η</sup> και την 23<sup>η</sup> ημέρα η μεγαλύτερη συγκέντρωση νικελίου παρατηρείται στο 4<sup>ο</sup> τμήμα, καθώς στα τρία πρώτα τμήματα επικρατεί πολύ χαμηλό pH και στα δύο τελευταία επικρατούν βασικές συνθήκες. Έτσι, στα πρώτα τμήματα το νικέλιο μετακινείται προς την κάθοδο και κοντά στην άνοδο το νικέλιο μετακινείται αντίθετα.



**Διάγραμμα 5.11:** Κατανομή των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου του 1<sup>ου</sup> πειράματος

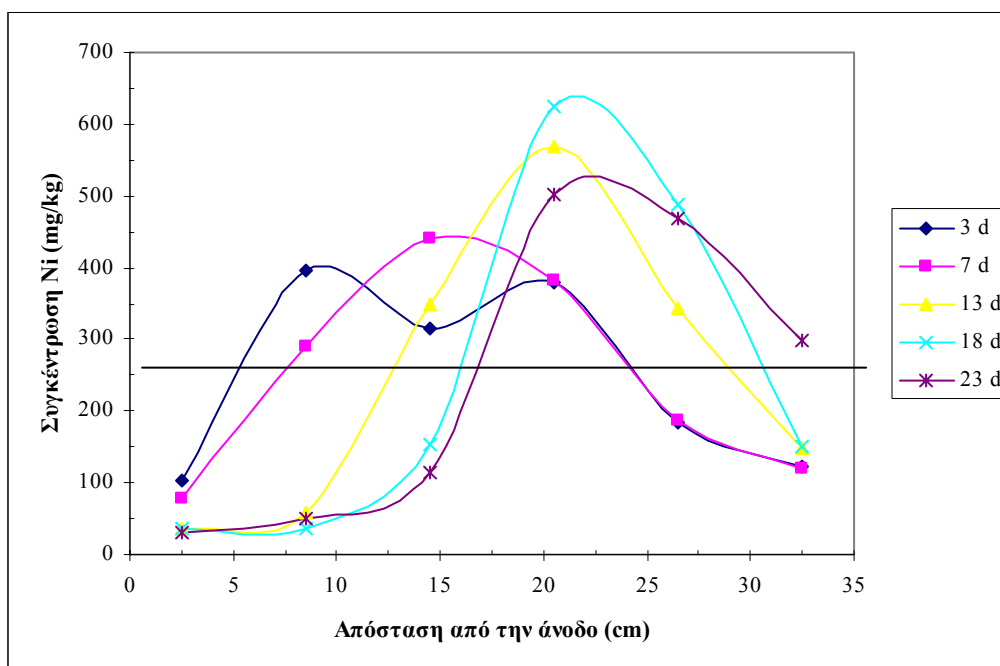
Ο ψευδάργυρος μεταναστεύει με παρόμοιο τρόπο όπως το κάδμιο. Όμως από την 3<sup>η</sup> κιόλας ημέρα το μέταλλο έχει συγκεντρωθεί στο 3<sup>ο</sup> τμήμα με τις τιμές του 2<sup>ου</sup>, του 4<sup>ου</sup>, του 5<sup>ου</sup> και του 6<sup>ου</sup> τμήματος, λίγο πάνω από τις τιμές του ανεπεξέργαστου τμήματος ( $C_0=1200 \text{ mg/kg}$ ). Το ίδιο ισχύει και για την 7<sup>η</sup> ημέρα. Από την 13<sup>η</sup> ημέρα του πειράματος και μέχρι το τέλος ο ψευδάργυρος συγκεντρώνεται στο 5<sup>ο</sup> τμήμα, καθώς στα πρώτα τρία τμήματα επικρατούν έντονες ανοξικές συνθήκες και τα θετικά φορτισμένα ιόντα του ψευδαργύρου μετακινούνται προς την κάθοδο και συναντούν από το 5<sup>ο</sup> τμήμα και μετά το βασικό μέτωπο.

## 2<sup>ο</sup> Πείραμα



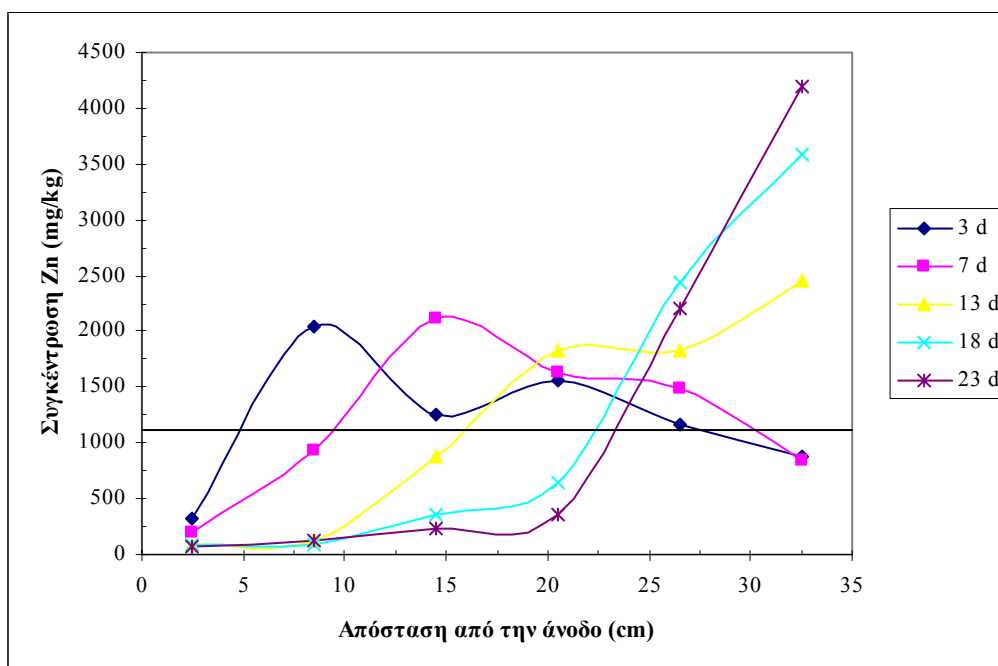
**Διάγραμμα 5.12:** Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 2<sup>ου</sup> πειράματος

Από το διάγραμμα διαπιστώνεται ότι την 3<sup>η</sup> ημέρα η συγκέντρωση του καδμίου στο πρώτο τμήμα έχει πέσει σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Αυτό προέκυψε από τις πολύ ανοξικές συνθήκες που επικρατούν ( $\text{pH}=1.43$ ). Έτσι δημιουργήθηκαν θετικά φορτισμένα ιόντα καδμίου, τα οποία μεταναστεύουν προς την κάθοδο και συγκεντρώνονται στο 2<sup>ο</sup> τμήμα. Στα υπόλοιπα τμήματα οι συγκεντρώσεις του καδμίου είναι κοντά στη τιμή του ανεπεξέργαστου δείγματος ( $C_0=113.9 \text{ mg/kg}$ ). Την 7<sup>η</sup> ημέρα μεγαλύτερη συγκέντρωση καδμίου έχουμε στο 3<sup>ο</sup> τμήμα με τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις κοντά σε αυτή του ανεπεξέργαστου δείγματος, εκτός από το πρώτο τμήμα όπου η συγκέντρωση του καδμίου είναι πάρα πολύ χαμηλή, για τους λόγους τους οποίους αναφέραμε. Την 13<sup>η</sup> ημέρα παρατηρούμε τη τάση του καδμίου να συγκεντρώνεται προς την κάθοδο, καθώς από το 4<sup>ο</sup> τμήμα και μετά έχουμε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις καδμίου. Την 18<sup>η</sup> και την 23<sup>η</sup> ημέρα διαπιστώνεται ότι το κάδμιο έχει συγκεντρωθεί και συνεχίζεται να συγκεντρώνεται προς την κάθοδο και το 6<sup>ο</sup> τμήμα, με μεγάλη διαφορά συγκεντρώσεων από τα υπόλοιπα τμήματα, χωρίς να επηρεάζεται από τις βασικές συνθήκες που επικρατούν εκεί.



**Διάγραμμα 5.13:** Κατανομή των συγκεντρώσεων νικελίου του 2<sup>ου</sup> πειράματος

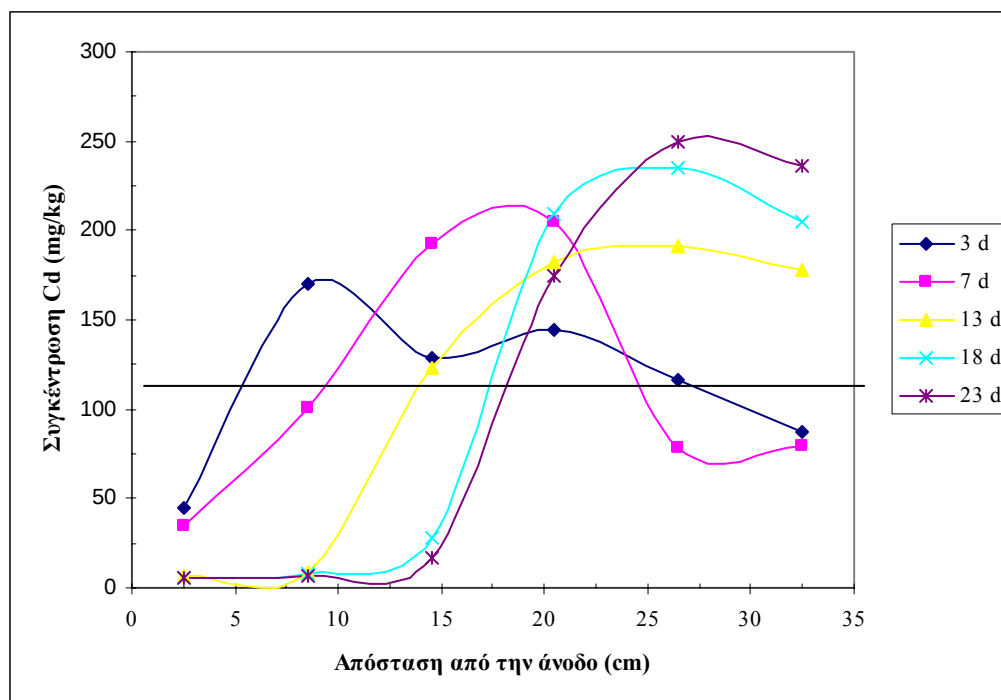
Στο διάγραμμα του νικελίου παρατηρούμε ότι την 3<sup>η</sup> ημέρα ο ρύπος συγκεντρώνεται στο 2<sup>ο</sup> και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα. Αυτό συμβαίνει διότι η συγκέντρωση του νικελίου στο πρώτο τμήμα έχει πέσει σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Αυτό προέκυψε από τις πολύ ανοξικές συνθήκες που επικρατούν (pH=1.43). Έτσι δημιουργήθηκαν θετικά φορτισμένα ιόντα νικελίου, τα οποία μεταναστεύουν προς την κάθοδο. Στο 5<sup>ο</sup> και στο 6<sup>ο</sup> τμήμα δημιουργούνται σύμπλοκα νικελίου με το NTA αρνητικά φορτισμένα, τα οποία κινούνται προς την άνοδο, έτσι το νικέλιο συγκεντρώνεται στο 4<sup>ο</sup> τμήμα. Στο 3<sup>ο</sup> τμήμα η συγκέντρωση του νικελίου είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή του ανεπεξέργαστου δείγματος ( $C_0=250 \text{ mg/kg}$ ). Την 7<sup>η</sup> ημέρα το νικέλιο έχει συγκεντρωθεί στο 3<sup>ο</sup> τμήμα και οι συγκεντρώσεις του νικελίου στο 2<sup>ο</sup> και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα είναι κοντά στη τιμή του ανεπεξέργαστου δείγματος. Από την 13<sup>η</sup> ημέρα και μετά η μεγαλύτερη συγκέντρωση νικελίου είναι στο 4<sup>ο</sup> τμήμα, καθώς στα τρία πρώτα τμήματα έχουμε πολύ χαμηλό pH και στα δύο τελευταία επικρατούν βασικές συνθήκες. Έτσι, στα πρώτα τμήματα το νικέλιο μετακινείται προς την κάθοδο και στα τελευταία τμήματα επηρεασμένο από τις βασικές συνθήκες που επικρατούν, δημιουργούνται αρνητικά φορτισμένα σύμπλοκα νικελίου με το DTPA και έχουν τη τάση να μετακινούνται προς την άνοδο.



**Διάγραμμα 5.14:** Κατανομή των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου του 2<sup>ου</sup> πειράματος

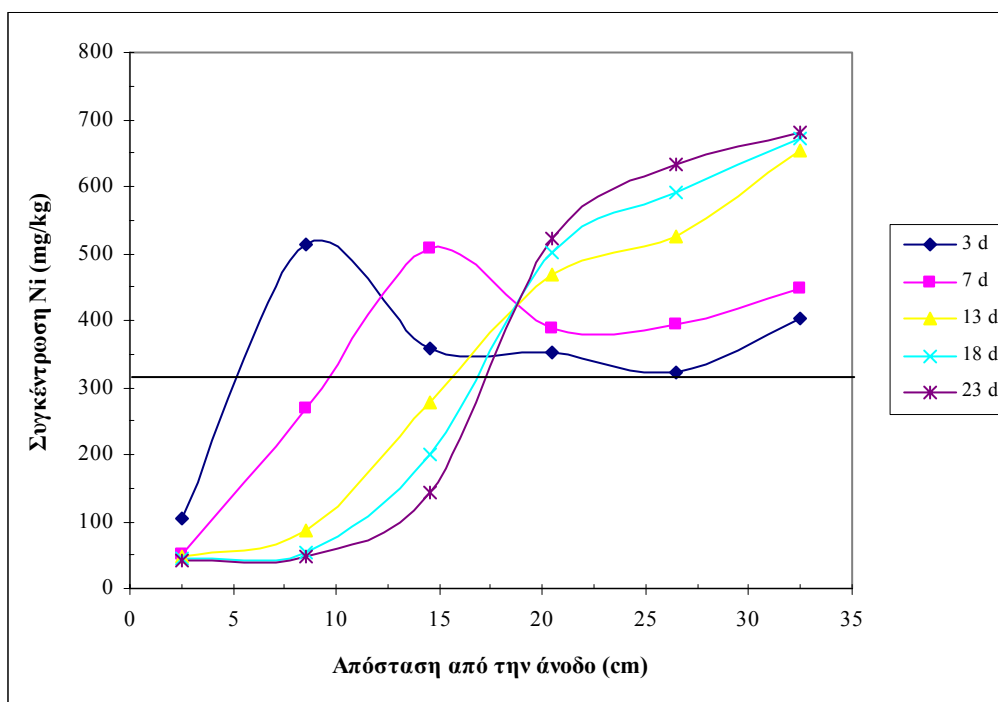
Στο Διάγραμμα 5.14 η κατανομή του ψευδαργύρου είναι σχεδόν ίδια με αυτή του καδμίου. Αναλυτικά την 3<sup>η</sup> ημέρα η συγκεντρώση του ψευδαργύρου στο πρώτο τμήμα έχει πέσει σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Αυτό προέκυψε από τις πολύ ανοξικές συνθήκες που επικρατούν (pH=1.43). Έτσι δημιουργήθηκαν θετικά φορτισμένα ιόντα ψευδαργύρου, τα οποία μεταναστεύουν προς την κάθοδο και συγκεντρώνονται στο 2<sup>ο</sup> τμήμα. Στα υπόλοιπα τμήματα οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου είναι κοντά στη τιμή του ανεπεξέργαστου δείγματος ( $C_0=1200$  mg/kg). Την 7<sup>η</sup> ημέρα μεγαλύτερη συγκεντρώση ψευδαργύρου παρατηρούμε στο 3<sup>ο</sup> τμήμα με τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις κοντά σε αυτή του ανεπεξέργαστου δείγματος, εκτός από το πρώτο τμήμα όπου η συγκεντρώση του ψευδαργύρου είναι πάρα πολύ χαμηλή, για τους λόγους τους οποίους αναφέραμε. Την 13<sup>η</sup> ημέρα διαπιστώνουμε τη τάση του ψευδαργύρου να συγκεντρώνεται προς την κάθοδο, καθώς από το 4<sup>ο</sup> τμήμα και μετά παρατηρούνται σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου. Την 18<sup>η</sup> και την 23<sup>η</sup> ημέρα ο ψευδαργύρος έχει συγκεντρωθεί και συνεχίζεται να συγκεντρώνεται προς την κάθοδο και το 6<sup>ο</sup> τμήμα, με μεγάλη διαφορά συγκεντρώσεων από τα υπόλοιπα τμήματα, χωρίς βέβαια να επηρεάζεται από τις βασικές συνθήκες που επικρατούν εκεί.

### 3<sup>ο</sup> Πείραμα



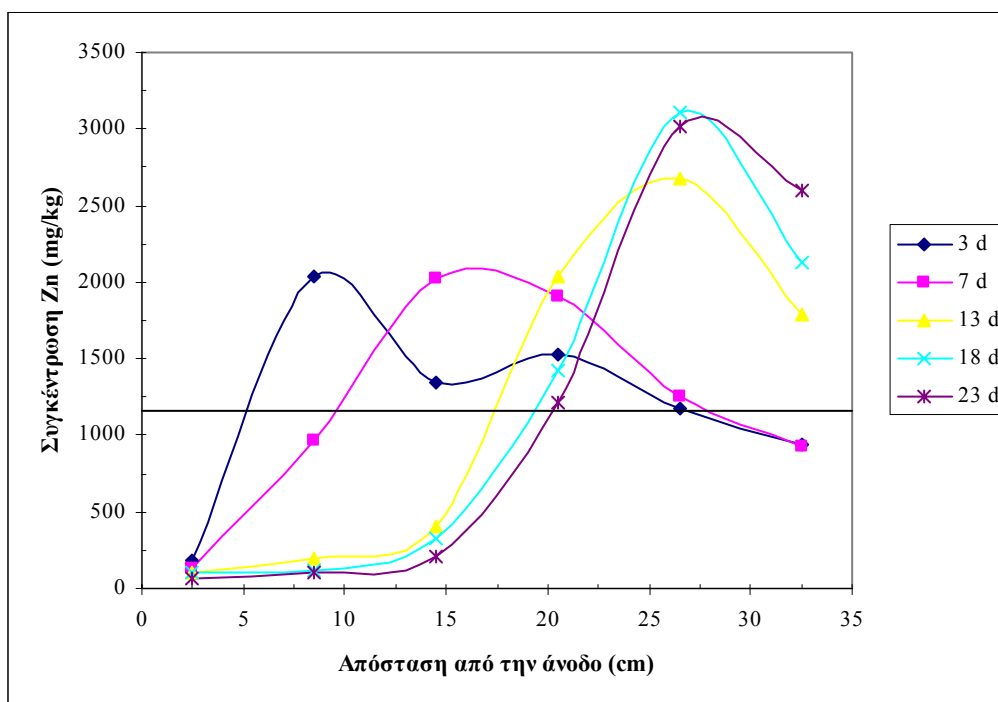
**Διάγραμμα 5.15:** Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου του 3<sup>ου</sup> πειράματος

Από το Διάγραμμα 5.15 προκύπτει ότι την 3<sup>η</sup> ημέρα η συγκέντρωση του καδμίου στο πρώτο τμήμα έχει πέσει σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Αυτό προέκυψε από τις πολύ ανοξικές συνθήκες που επικρατούν ( $\text{pH}=1.55$ ). Έτσι δημιουργήθηκαν θετικά φορτισμένα ιόντα καδμίου τα οποία μεταναστεύουν προς την κάθοδο και συγκεντρώνονται στο 2<sup>ο</sup> τμήμα. Στα υπόλοιπα τμήματα οι συγκεντρώσεις του καδμίου είναι κοντά στη τιμή του ανεπεξέργαστου δείγματος ( $C_0=115 \text{ mg/kg}$ ). Την 7<sup>η</sup> ημέρα μεγαλύτερη συγκέντρωση καδμίου παρατηρούμε στο 3<sup>ο</sup> και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα με τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις κοντά σε αυτή του ανεπεξέργαστου δείγματος, εκτός από το πρώτο τμήμα όπου η συγκέντρωση του καδμίου είναι πάρα πολύ χαμηλή, για τους λόγους τους οποίους αναφέραμε. Την 13<sup>η</sup> ημέρα διαπιστώνουμε τη τάση του καδμίου να συγκεντρώνεται προς την κάθοδο, καθώς από το 4<sup>ο</sup> τμήμα και μετά έχουμε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις καδμίου. Την 18<sup>η</sup> ημέρα, αν και στο διάγραμμά μας σχηματίζεται μια κορυφή στο 5<sup>ο</sup> τμήμα, η διαφορά συγκεντρώσεως του καδμίου ανάμεσα στα τρία τελευταία τμήματα είναι μικρή. Την 23<sup>η</sup> ημέρα η κορυφή στο διάγραμμά μας είναι πιο έντονη, λόγω του όξινου μετώπου που δημιουργεί μετακίνηση του καδμίου προς την κάθοδο. Το βασικό όμως μέτωπο επηρεάζει τη μετανάστευση ελάχιστα, με τη συγκέντρωση καδμίου στο 6<sup>ο</sup> τμήμα λίγο μικρότερη από αυτή του 5<sup>ου</sup> τμήματος.



**Διάγραμμα 5.16:** Κατανομή των συγκεντρώσεων νικελίου του 3<sup>ου</sup> πειράματος

Όπως προκύπτει από το Διάγραμμα 5.16 η συγκέντρωση του νικελίου την 3<sup>η</sup> ημέρα στο πρώτο τμήμα έχει πέσει σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Αυτό προέκυψε από τις πολύ ανοξικές συνθήκες που επικρατούν ( $\text{pH}=1.43$ ). Έτσι δημιουργήθηκαν θετικά φορτισμένα ιόντα νικελίου, τα οποία μεταναστεύουν προς την κάθοδο και συγκεντρώνονται στο 2<sup>ο</sup> τμήμα. Στα υπόλοιπα τμήματα οι συγκεντρώσεις του νικελίου είναι κοντά στη τιμή του ανεπεξέργαστου δείγματος ( $C_0=343 \text{ mg/kg}$ ). Την 7<sup>η</sup> ημέρα παρατηρούμε ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση νικελίου έχουμε στο 3<sup>ο</sup> τμήμα. Αυτό συμβαίνει διότι, λόγω των ανοξικών συνθηκών στα πρώτα τμήματα και τη μετακίνηση των θετικά φορτισμένων ιόντων νικελίου προς την κάθοδο, το συγκεντρωμένο νικέλιο του 2<sup>ου</sup> τμήματος μετακινείται προς το 3<sup>ο</sup> τμήμα. Από τη 13<sup>η</sup> ημέρα και μέχρι το τέλος του πειράματος το νικέλιο συγκεντρώνεται στα τμήματα προς την κάθοδο, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο 5<sup>ο</sup> και στο 6<sup>ο</sup> τμήμα χωρίς να επηρεάζεται από τις βασικές συνθήκες που επικρατούν εκεί.



**Διάγραμμα 5.17:** Κατανομή των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου του 3<sup>ου</sup> πειράματος

Ανάλογα διαπιστώνεται από το Διάγραμμα 5.17 ότι από την τρίτη κιόλας ημέρα η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο πρώτο τμήμα έχει πέσει σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Αυτό προέκυψε από τις πολύ ανοξικές συνθήκες που επικρατούν ( $\text{pH}=1.55$ ). Έτσι δημιουργήθηκαν θετικά φορτισμένα ιόντα ψευδαργύρου τα οποία μεταναστεύουν προς την κάθοδο. Στο 5<sup>ο</sup> και στο 6<sup>ο</sup> τμήμα δημιουργούνται σύμπλοκα ψευδαργύρου με το DCyTA αρνητικά φορτισμένα, τα οποία κινούνται προς την άνοδο με σαφώς μικρότερο ρυθμό. Έτσι, έχουμε μια μικρή επίσης συγκέντρωση ψευδαργύρου στο 4<sup>ο</sup> τμήμα. Η έβδομη ημέρα, είναι μία μεταβατική ημέρα καθώς η συγκέντρωση του ψευδαργύρου μετακινείται στο 3<sup>ο</sup> και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα.. Οι πολύ ανοξικές συνθήκες που επικρατούν την 13<sup>η</sup>, την 18<sup>η</sup> και την 23<sup>η</sup> ημέρα στα πρώτα τρία τμήματα, οδηγούν στη μετακίνηση του ψευδαργύρου προς την κάθοδο. Έτσι, στο τέλος του πειράματος ο ψευδάργυρος έχει συγκεντρωθεί κατά πολύ μεγάλο ποσοστό στο 5<sup>ο</sup> τμήμα. Ο ψευδάργυρος καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος κινείται προς την κάθοδο, αλλά δε συγκεντρώνεται στο 6<sup>ο</sup> τμήμα καθώς εκεί το pH είναι πολύ υψηλό και δημιουργούνται αρνητικά φορτισμένα σύμπλοκα ψευδαργύρου με το DCyTA τα οποία κινούνται προς την άνοδο. Με την ευθεία γραμμή στο διάγραμμα δείχνουμε τη συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο ανεπεξέργαστο δείγμα εδάφους, το οποίο συλλέξαμε πριν την έναρξη του πειράματος και στο 3<sup>ο</sup> πείραμα η συγκέντρωση του ψευδαργύρου είναι 1200 mg/kg.

### 5.1.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με την αποτελεσματικότητα της μεθόδου της ηλεκτροκινητικής απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων, λαμβάνει χώρα σύγκριση των αποτελεσμάτων των τριών πειραμάτων. Στα τρία πειράματα χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά χημικά αντιδραστήρια (NTA, DTPA και DCyTA) με διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος στην άνοδο και στην κάθοδο. Έτσι λοιπόν στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH, του Redox και του ρεύματος, καθώς επίσης και των συγκεντρώσεων των τριών υπό μελέτη μετάλλων, δηλαδή του καδμίου, του νικελίου και του ψευδαργύρου.

#### 5.1.3.1 Σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των πειραμάτων όσο αναφορά το pH, το Redox και το ρεύμα

- **pH**

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του pH και των τριών πειραμάτων παρατηρούμε ότι γενικά διαπιστώνεται η ίδια συμπεριφορά στη διακύμανση του pH κατά τη διάρκεια του πειράματος σε όλα τα επιμέρους τμήματα από την άνοδο έως την κάθοδο. Στην άνοδο και στα τμήματα κοντά σε αυτή το pH πέφτει συνεχώς και έχουμε όξινο έως πολύ όξινο περιβάλλον, όσο πλησιάζουμε στην άνοδο και προς το τέλος του πειράματος. Ενώ αντίθετα στη κάθοδο και στα τμήματα κοντά σε αυτή παρατηρείται αύξηση του pH και συνεπώς βασικό περιβάλλον. Η μόνη διαφορά που διαπιστώνεται είναι στα δύο τμήματα σε απόσταση 20.5 και 26.5 cm από την άνοδο, αντίστοιχα. Εκεί στο πρώτο πείραμα υπάρχει άνοδος στην αρχή, αλλά στη συνέχεια το pH παραμένει σχεδόν σταθερό λίγο κάτω από το 7 για το 4<sup>ο</sup> τμήμα και λίγο πάνω από το 7 για το 5<sup>ο</sup> τμήμα, κοντά δηλαδή στην ουδέτερη ζώνη. Στο δεύτερο πείραμα για το 4<sup>ο</sup> τμήμα το pH αυξάνει, ώσπου την 9<sup>η</sup> ημέρα φτάνει το 7.2 και στη συνέχεια πέφτει ώσπου φτάνει την 23<sup>η</sup> ημέρα 2.51. Στο 5<sup>ο</sup> τμήμα το pH αυξάνει και στο διάστημα ανάμεσα στην 6<sup>η</sup> και στην 11<sup>η</sup> ημέρα υπερβαίνει τη τιμή του 9, αλλά στη συνέχεια πέφτει σε ουδέτερα επίπεδα όπου και διατηρείται μέχρι το τέλος του πειράματος. Αυτό μας δείχνει ότι στο δεύτερο πείραμα το όξινο μέτωπο κινείται πιο γρήγορα από ότι στο πρώτο πείραμα. Στο τρίτο πείραμα παρατηρούμε ότι το βασικό μέτωπο είναι πιο ισχυρό από τα προηγούμενα πειράματα και αυτό γιατί το pH στο 5<sup>ο</sup> τμήμα είναι πολύ υψηλό σε αντίστοιχες τιμές με το 6<sup>ο</sup> τμήμα, πάνω δηλαδή από το 10. Συμπερασματικά βλέπουμε ότι το όξινο μέτωπο είναι πιο ισχυρό από ότι το βασικό και κινείται στο πείραμά μας πιο γρήγορα. Αυτό όπως προαναφέρθηκε οφείλεται στο ότι η κινητικότητα των ιόντων υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από αυτή των ιόντων υδροξυλίου και η μετανάστευση του όξινου μετώπου λαμβάνει χώρα πιο γρήγορα απ' ότι η μετανάστευση του βασικού μετώπου. Επιπροσθέτως, η

ρυθμιστική ικανότητα οξέων του καολινίτη είναι πολύ μικρή, κάνοντας την μετανάστευση του όξινου μετώπου να συμβεί πιο γρήγορα.

- **Redox**

Γενικά το δυναμικό οξειδοαναγωγής συμβαδίζει με τις τιμές του pH, δηλαδή στο πολύ όξινο περιβάλλον, στην άνοδο και στα τμήματα κοντά σε αυτή, οι τιμές του Redox είναι πάνω από 300 και το έδαφος θεωρείται ελαφρώς οξειδωτικό. Στη κάθοδο και στα τμήματα κοντά σε αυτή, όπου το pH είναι υψηλό, οι τιμές του Redox είναι κάτω του 100 έως και πολύ αρνητικές και το έδαφος θεωρείται πολύ αναγωγικό. Και στα τρία πειράματα οι τιμές συμβαδίζουν με αυτές του pH αλλά και μεταξύ τους. Οι μικρές διαφορές που παρατηρήσαμε στα διαγράμματα του pH διακρίνονται και εδώ. Για παράδειγμα στο τρίτο πείραμα το 5<sup>ο</sup> τμήμα επηρεάζεται πίο πολύ από ότι στα άλλα πειράματα από το βασικό μέτωπο. Αυτό φαίνεται εξάλλου και στις τιμές του Redox οι οποίες πέφτουν κάτω του μηδενός και το περιβάλλον γίνεται πολύ αναγωγικό.

- **Ρεύμα**

Το ρεύμα έχει και για τα τρία πειράματα ακριβώς την ίδια συμπεριφορά, αυξάνει με μεγάλο ρυθμό την πρώτη ημέρα και κατά τη διάρκεια του πειράματος μειώνεται με αργό ρυθμό. Το ρεύμα εξαρτάται από την αγωγιμότητα του εδάφους, η οποία με την σειρά της εξαρτάται από την συγκέντρωση των ιοντικών ειδών που υπάρχουν στο διάλυμα των πόρων. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση ιόντων, τόσο μεγαλύτερο θα είναι το ρεύμα που διαπερνά το έδαφος. Η μείωση του ρεύματος οφείλεται στη φραγή των πόρων του εδάφους από το ίζημα που δημιουργείται από τα ιόντα  $\text{OH}^-$  που παράγονται στην κάθοδο, τα οποία αντιδρούν με τα θετικά φορτισμένα ιόντα των μετάλλων.

### **5.1.3.2 Σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των πειραμάτων των συγκεντρώσεων των μετάλλων.**

- **Κάδμιο**

Γενικά παρατηρούμε ότι το κάδμιο και στα τρία πειράματα μεταναστεύει, κατά τη διάρκεια του πειράματος, από την άνοδο στη κάθοδο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων καδμίου των τμημάτων κοντά στην κάθοδο και αντίστοιχα την μείωση κοντά στην άνοδο. Όπως προαναφέραμε αυτό οφείλεται στις μικρές τιμές του pH στην άνοδο, οι οποίες δημιουργούν όξινο περιβάλλον. Αυτό σε συνδυασμό με τα χηλικά αντιδραστήρια δημιουργούν θετικά φορτισμένα ιόντα καδμίου, τα οποία λόγω του ρεύματος μεταναστεύουν

προς την κάθοδο. Το κυριότερο εμπόδιο στην ολοκλήρωση της απομάκρυνσης ήταν ο σχηματισμός ανιονικών συμπλόκων του καδμίου με τα αντιδραστήρια, λόγω του υψηλού pH που επικρατεί στην κάθοδο, και της τάσης τους να κινηθούν προς την άνοδο. Η συμπεριφορά του καδμίου είναι παρόμοια και για τα τρία πειράματα, αυτό όμως που παρατηρούμε είναι ότι στο 1<sup>ο</sup> και στο 3<sup>ο</sup> πείραμα το κάδμιο τελικά συγκεντρώνεται στο 5<sup>ο</sup> κυρίως τμήμα επηρεασμένο από το βασικό περιβάλλον που επικρατεί κοντά στη κάθοδο. Στο 2<sup>ο</sup> πείραμα βλέπουμε ότι το κάδμιο συγκεντρώνεται στο 6<sup>ο</sup> τμήμα, δείχνοντας να μην επηρεάζεται από τις υψηλές τιμές του pH που επικρατούν εκεί.

Παρατηρούμε ότι την 23<sup>η</sup> μέρα και για το 1<sup>ο</sup> πείραμα το κάδμιο στο 1<sup>ο</sup> και στο 2<sup>ο</sup> τμήμα απομακρύνθηκε κατά 95% και στο 3<sup>ο</sup> τμήμα κατά 94% και μετακινήθηκε προς τη κάθοδο. Στο δεύτερο πείραμα αντίστοιχα στο 1<sup>ο</sup> και στο 2<sup>ο</sup> τμήμα η απομάκρυνση φτάνει το 96%, στο 3<sup>ο</sup> τμήμα μόλις στο 78%, αλλά έχουμε απομάκρυνση και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα με ποσοστό 76%. Τέλος, στο 3<sup>ο</sup> πείραμα, για το 1<sup>ο</sup> τμήμα παρατηρούμε απομάκρυνση της τάξης του 95%, για το 2<sup>ο</sup> τμήμα 94% και για το 3<sup>ο</sup> τμήμα 85%, αντίστοιχα.

- **Νικέλιο**

Η συμπεριφορά του νικελίου είναι παρόμοια με αυτή του καδμίου, μεταναστεύει δηλαδή προς τη κάθοδο για τους λόγους που αναφέραμε. Και στα τρία πειράματα ισχύει αυτή η συμπεριφορά, με κάποιες όμως διαφορές. Την 3<sup>η</sup> ημέρα στο 1<sup>ο</sup> και στο 2<sup>ο</sup> πείραμα δημιουργούνται δύο κορυφές στο διάγραμμα, αυτό δηλαδή σημαίνει ότι έχουμε δύο αυξημένες συγκεντρώσεις στο 2<sup>ο</sup> και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα. Αυτό επέρχεται λόγω του χαμηλού pH στην άνοδο και του υψηλού pH στη κάθοδο, αντίστοιχα. Έτσι το νικέλιο μεταναστεύει από το 1<sup>ο</sup> τμήμα προς τη κάθοδο και συγκεντρώνεται στο 2<sup>ο</sup> τμήμα και από το 5<sup>ο</sup> και 6<sup>ο</sup> τμήμα μετακινείται προς την άνοδο και συγκεντρώνεται στο 4<sup>ο</sup> τμήμα. Στο 3<sup>ο</sup> όμως πείραμα παρατηρούμε ότι δεν επηρεάζεται από το βασικό μέτωπο της καθόδου και παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση νικελίου μόνο στο 2<sup>ο</sup> τμήμα. Την 7<sup>η</sup> και την 13<sup>η</sup> ημέρα στο 1<sup>ο</sup> πείραμα έχουμε μεγάλη συγκέντρωση νικελίου στο 3<sup>ο</sup> τμήμα, ενώ στο 2<sup>ο</sup> πείραμα μια σχετικά μεγάλη συγκέντρωση στο 3<sup>ο</sup> τμήμα την 7<sup>η</sup> ημέρα. Την 13<sup>η</sup> όμως ημέρα η συγκεντρωμένη ποσότητα νικελίου μεταναστεύει στο 4<sup>ο</sup> τμήμα. Στο 3<sup>ο</sup> πείραμα την 7<sup>η</sup> ημέρα το μέταλλο συγκεντρώνεται στο 3<sup>ο</sup> τμήμα αλλά αρχίζει να διαπιστώνεται και στο 6<sup>ο</sup> τμήμα. Η 13<sup>η</sup> ημέρα είναι μεταβατική και επέρχεται μία μετανάστευση σχεδόν γραμμική. Την 18<sup>η</sup> και την 23<sup>η</sup> ημέρα για το 1<sup>ο</sup> πείραμα το νικέλιο έχει συγκεντρωθεί στο 4<sup>ο</sup> τμήμα, επηρεασμένο από το βασικό μέτωπο που το εμποδίζει να μετακινηθεί προς τη κάθοδο. Στο 2<sup>ο</sup> πείραμα το νικέλιο έχει συγκεντρωθεί στο 4<sup>ο</sup> αλλά και στο 5<sup>ο</sup>, επηρεασμένο λιγότερο από το υψηλό pH της καθόδου. Στο 3<sup>ο</sup> πείραμα έχουμε αυξημένες

συγκεντρώσεις μετάλλου και στα τρία τελευταία τμήματα, με μεγαλύτερη συγκέντρωση στο 6<sup>ο</sup> τμήμα, το οποίο προκύπτει ότι επηρεάζεται λιγότερο από τις υψηλές τιμές του pH.

Στο 1<sup>ο</sup> πείραμα την 23<sup>η</sup> ημέρα έχουμε απομάκρυνση στο 1<sup>ο</sup> και στο 2<sup>ο</sup> τμήμα 89% και στο 3<sup>ο</sup> τμήμα 57%, αντίστοιχα. Στο 2<sup>ο</sup> πείραμα έχουμε 88% απομάκρυνση στο 1<sup>ο</sup> τμήμα, 80% στο 2<sup>ο</sup> τμήμα και 54% στο 3<sup>ο</sup> τμήμα. Τέλος, στο 3<sup>ο</sup> πείραμα έχουμε 88%, 86% και 59% απομάκρυνση στο 1<sup>ο</sup>, στο 2<sup>ο</sup> και στο 3<sup>ο</sup> τμήμα, αντίστοιχα.

- **Ψευδάργυρος**

Και για τον ψευδάργυρο η μετανάστευση έχει την ίδια γενικά συμπεριφορά και στα τρία πειράματα. Την 3<sup>η</sup> και την 7<sup>η</sup> ημέρα στο 1<sup>ο</sup> πείραμα παρατηρούμε μεγάλη συγκέντρωση ψευδαργύρου στο 3<sup>ο</sup> τμήμα με τιμές κοντά στα 2000 mg/kg. Στο 2<sup>ο</sup> πείραμα την 3<sup>η</sup> ημέρα έχουμε υψηλή συγκέντρωση στο 2<sup>ο</sup> τμήμα και την 7<sup>η</sup> ημέρα στο 3<sup>ο</sup> τμήμα με παρόμοιες με το 1<sup>ο</sup> πείραμα τιμές. Στο 3<sup>ο</sup> πείραμα την 3<sup>η</sup> ημέρα έχουμε συγκέντρωση του μετάλλου στο 2<sup>ο</sup> τμήμα ενώ την 7<sup>η</sup> ημέρα το μέταλλο συγκεντρώνεται στο 3<sup>ο</sup> και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα με συγκεντρώσεις επίσης κοντά στο 2000 mg/kg. Τις τελευταίες ημέρες στο 1<sup>ο</sup> και στο 3<sup>ο</sup> πείραμα ο ψευδάργυρος έχει συγκεντρωθεί στο 5<sup>ο</sup> τμήμα, επηρεασμένος από το βασικό μέτωπο της καθόδου. Στο 2<sup>ο</sup> πείραμα παρατηρούμε υψηλές συγκεντρώσεις προς τη κάθοδο και το 6<sup>ο</sup> τμήμα και διαπιστώνουμε ότι δεν επηρεάζεται από το βασικό μέτωπο.

Παρατηρούμε ότι την 23<sup>η</sup> μέρα και για το 1<sup>ο</sup> πείραμα ο ψευδάργυρος στο 1<sup>ο</sup> τμήμα απομακρύνθηκε κατά 92%, στο 2<sup>ο</sup> τμήμα κατά 91% και στο 3<sup>ο</sup> τμήμα κατά 89% και μετακινήθηκε προς τη κάθοδο. Στο δεύτερο πείραμα αντίστοιχα στο 1<sup>ο</sup> και στο 2<sup>ο</sup> τμήμα η απομάκρυνση φτάνει το 94% και το 90%, αντίστοιχα. Στο 3<sup>ο</sup> τμήμα μόλις στο 80%. Τέλος, στο 3<sup>ο</sup> πείραμα, για το 1<sup>ο</sup> τμήμα παρατηρούμε απομάκρυνση της τάξης του 94%, για το 2<sup>ο</sup> τμήμα 92% και για το 3<sup>ο</sup> τμήμα 83%, αντίστοιχα.

## **5.2 Αποτελέσματα της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων**

Με την ανάλυση των αποτελεσμάτων της ηλεκτροκινητικής μεθόδου, απεδείχθη ότι σε γενικές γραμμές τα μέταλλα και στα τρία πειράματα μεταναστεύουν από την άνοδο προς τη κάθοδο και στο τέλος κάθε πειράματος συγκεντρώνονται κοντά στη κάθοδο. Στη συνέχεια με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων και την ανάλυση των αποτελεσμάτων, παρατηρούμε τις διάφορες αλλαγές των συγκεντρώσεων των μετάλλων για κάθε κλάσμα του εδάφους κατά τη διάρκεια των τριών πειραμάτων.

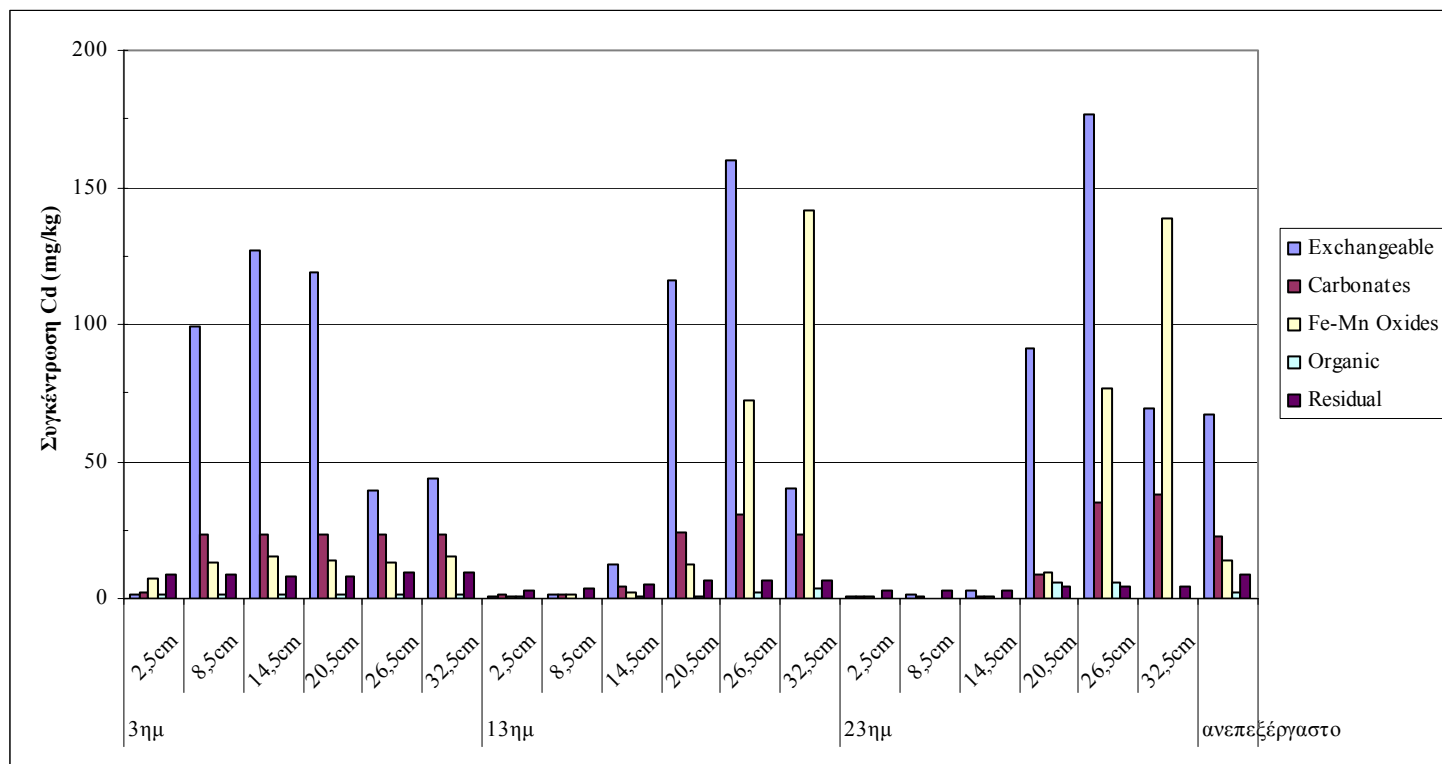
Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων μετρήσαμε τη συγκέντρωση κάθε μετάλλου, σε κάθε κλάσμα του εδάφους. Αυτό έγινε με τη βοήθεια ισχυρών

οξέων που χρησιμοποιήσαμε κατά τη διάρκεια της μεθόδου. Διαλυτοποιώντας το πρώτο κλάσμα του εδάφους και μετρώντας τις συγκεντρώσεις των μετάλλων παρέχονται οι συγκεντρώσεις των τριών μετάλλων στα εναλλάξιμα. Αντίστοιχα, υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις στα υπόλοιπα κλάσματα του εδάφους, στα ανθρακικά, στα οξείδια σιδήρου-μαγγανίου, στα οργανικά και τέλος με την ολική διαλυτοποίηση του δείγματος στο υπολειμματικό.

### 5.2.1 Κατανομή της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων για κάθε κλάσμα

Τα διαγράμματα δημιουργήθηκαν μετρώντας τη συγκέντρωση κάθε μετάλλου ξεχωριστά και επίσης ξεχωριστά για κάθε κλάσμα του εδάφους. Το κάθε κλάσμα παρουσιάζεται με διαφορετικό χρώμα στα διαγράμματα για την καθαρότερη παρατήρηση των αποτελεσμάτων. Για τη δημιουργία των διαγραμμάτων επιλέξαμε συγκεκριμένες μέρες μέσα στο πείραμα: την 3<sup>η</sup>, την 13<sup>η</sup> και την 23<sup>η</sup> ημέρα. Όπως έγινε αναφορά για την διευκόλυνση της εξήγησης των αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται η παρακάτω παραδοχή: το τμήμα που απέχει 2.5 cm από την άνοδο καλείται 1<sup>ο</sup> τμήμα. Αυτό που απέχει 7.5 cm από την άνοδο καλείται 2<sup>ο</sup> τμήμα, αυτό που απέχει 14.5 cm καλείται 3<sup>ο</sup> τμήμα και ούτω κάθε εξής.

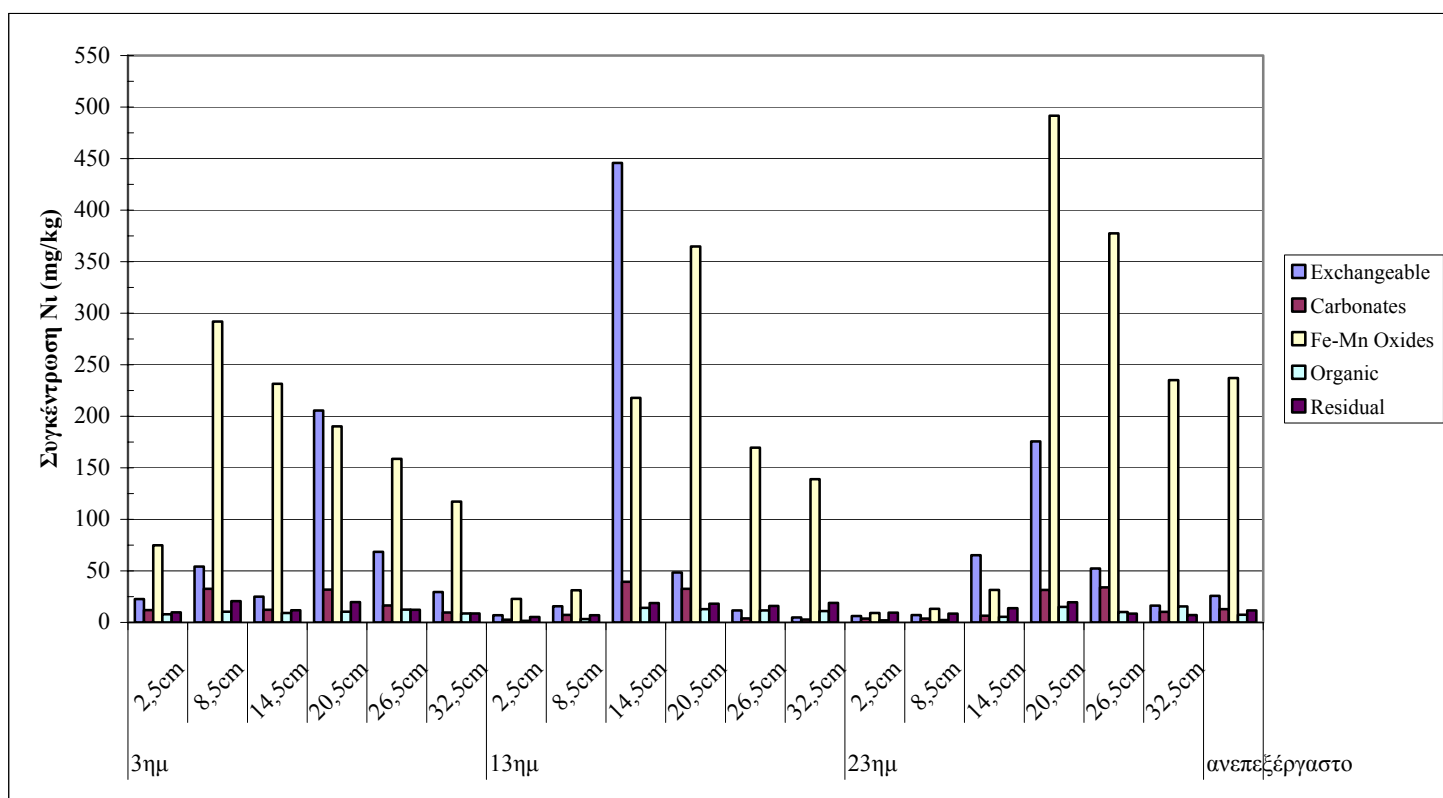
### 1<sup>ο</sup> Πείραμα



**Διάγραμμα 5.18:** Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου σε κάθε κλάσμα του 1<sup>ου</sup> πειράματος

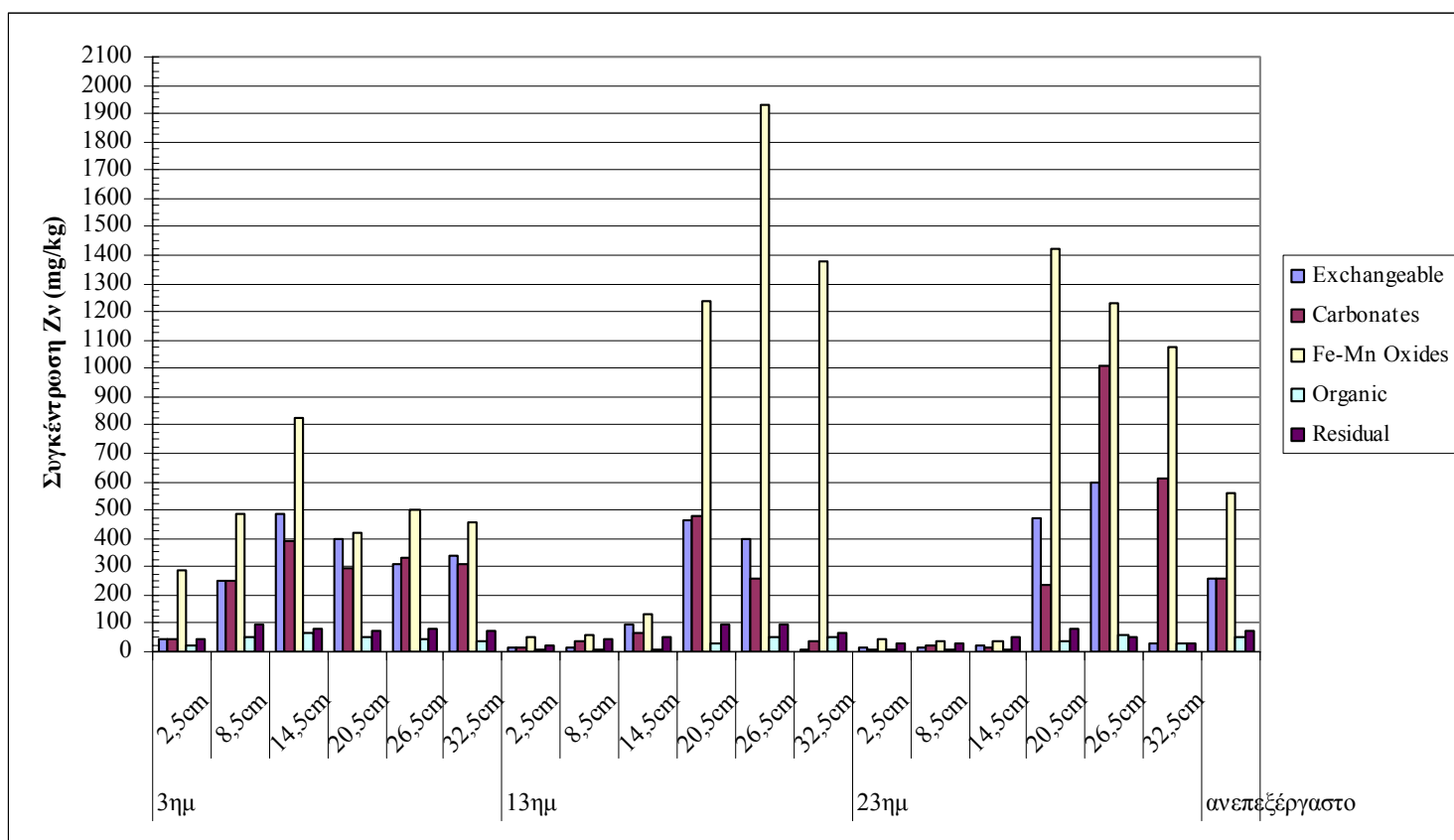
Παρατηρώντας το ανεπεξέργαστο δείγμα, παρατηρούμε ότι το κάδμιο είναι προσροφημένο στο πρώτο κλάσμα του εδάφους, στα εναλλάξιμα, τα οποία όπως αναφέραμε είναι άργιλοι, ενυδατωμένα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου και χουμικά οξέα. Την 3<sup>η</sup> ημέρα διαπιστώνεται συνολικά πως το κάδμιο έχει συγκεντρωθεί στο 2<sup>ο</sup>, στο 3<sup>ο</sup> και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα, το οποίο συμφωνεί και με τα αποτελέσματα του διαγράμματος 5.10, όπου υπολογίσαμε την ολική συγκέντρωση. Επίσης, παρατηρούμε ότι το κάδμιο εξακολουθεί να είναι προσροφημένο στα εναλλάξιμα. Στα άλλα κλάσματα δε παρατηρείται καμία σημαντική μεταβολή. Την 13<sup>η</sup> ημέρα παρατηρούμε σημαντικότερες αλλαγές. Αναλυτικότερα, το κάδμιο κοντά στη κάθοδο προσροφάται στο τρίτο κλάσμα εδάφους, στα οξείδια σιδήρου-μαγγανίου. Αυτό βέβαια οφείλεται στο μεγάλο pH και κυρίως στις ανοξικές συνθήκες που επικρατούν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα μέταλλα να είναι θερμοδυναμικά ασταθή και τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου άριστοι προσροφητές. Έτσι τη 13<sup>η</sup> ημέρα για το πρώτο κλάσμα διαπιστώνεται υψηλή συγκέντρωση καδμίου στο 4<sup>ο</sup> και στο 5<sup>ο</sup> τμήμα και χαμηλότερη στο 6<sup>ο</sup>, ενώ για το τρίτο κλάσμα υψηλή συγκέντρωση στο 6<sup>ο</sup> και αυξημένη στο 5<sup>ο</sup>. Στα υπόλοιπα κλάσματα δεν υπάρχει κάτι αξιοσημείωτο, εκτός από το δεύτερο κλάσμα, τα ανθρακικά, στα οποία υπάρχει μια μικρή αύξηση συγκεντρώσεων στα τρία τελευταία τμήματα.

Συνολικά, τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων συμφωνούν με αυτά των ολικών συγκεντρώσεων που προαναφέραμε. Δηλαδή, ανεξάρτητα από τις συγκεντρώσεις των διαφορετικών κλασμάτων, παρατηρείται αύξηση της ολικής συγκέντρωσης προς τη κάθοδο και κυρίως στο 5<sup>ο</sup> τμήμα. Την 23<sup>η</sup> ημέρα δε παρατηρείται μεγάλη διαφορά από την 13<sup>η</sup>, εκτός από μια μικρή διαφορά στις συγκεντρώσεις στα ανθρακικά. Επίσης διαπιστώθηκε χαμηλή συγκέντρωση καδμίου η οποία είχε προσροφηθεί στα ανθρακικά στο 4<sup>ο</sup> τμήμα και έχει μεταναστεύσει στο 5<sup>ο</sup> και στο 6<sup>ο</sup>.



**Διάγραμμα 5.19:** Κατανομή των συγκεντρώσεων νικελίου σε κάθε κλάσμα του 1<sup>ου</sup> πειράματος

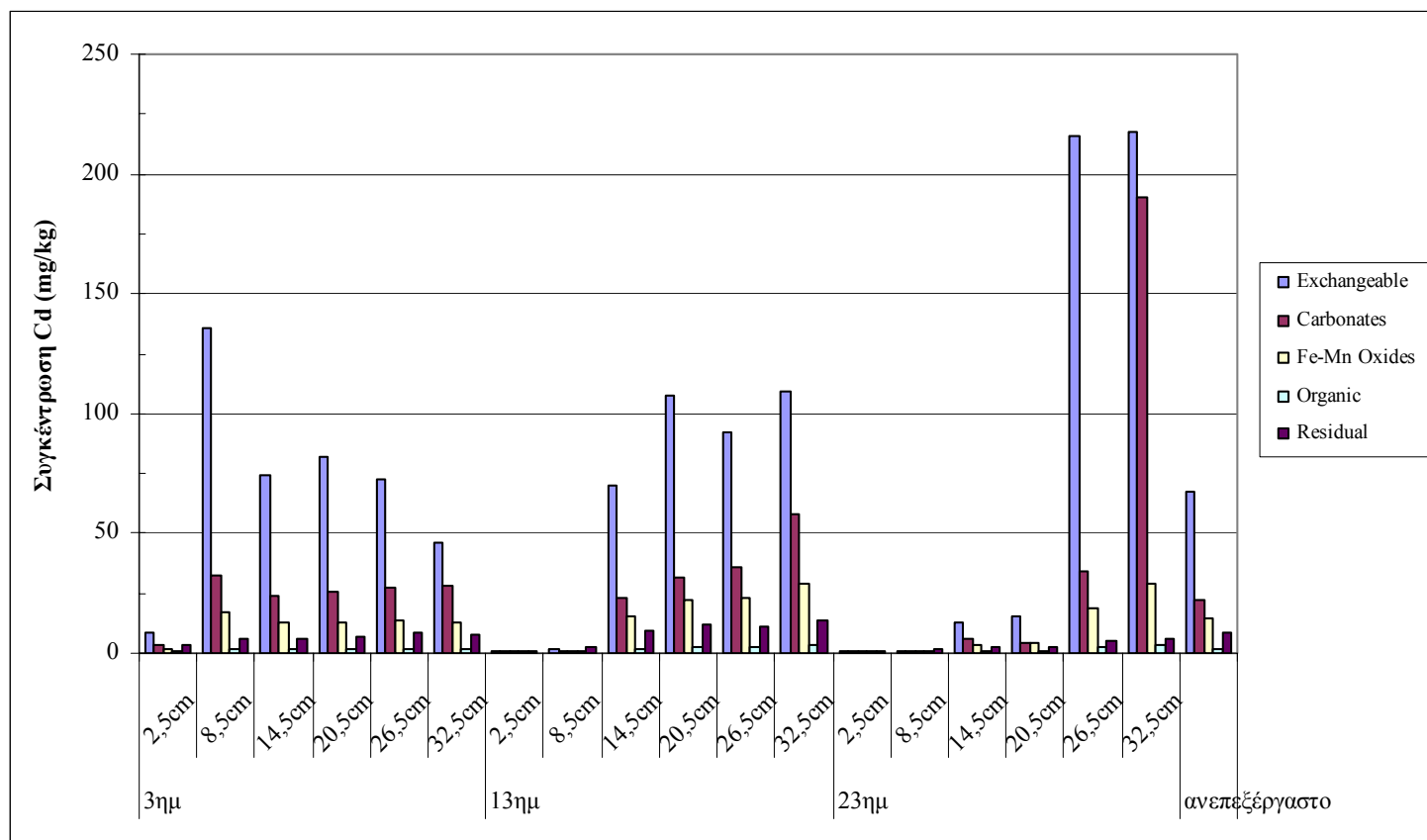
Παρατηρώντας το ανεπεξέργαστο δείγμα, παρατηρούμε ότι το νικέλιο έχει προσροφηθεί στο 3<sup>ο</sup> κλάσμα, στα οξείδια σιδήρου-μαγγανίου και σε χαμηλότερο βαθμό στα άλλα. Την 3<sup>η</sup> ημέρα παρατηρούμε μεγάλη συγκέντρωση στο 2<sup>ο</sup> και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα, το οποίο συμφωνεί με τις συγκεντρώσεις που υπολογίσαμε προηγούμενα, χαμηλότερη στο 3<sup>ο</sup> και στο 5<sup>ο</sup> τμήμα και πολύ πιο χαμηλή στα υπόλοιπα τμήματα. Σε όλα τα τμήματα παρατηρούμε ότι έχει προσροφηθεί μεγάλη συγκέντρωση νικελίου στο 3<sup>ο</sup> κλάσμα. Στο 4<sup>ο</sup> τμήμα, όπου έχουμε και τη μεγαλύτερη ολική συγκέντρωση, παρατηρούμε αξιοσημείωτη προσρόφηση και στο 1<sup>ο</sup> κλάσμα, στα εναλλάξιμα. Την 13<sup>η</sup> ημέρα, όπου η ολική συγκέντρωση είναι πολύ υψηλότερη στο 3<sup>ο</sup> αλλά και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα, παρατηρούμε ότι σε κάθε τμήμα η μεγαλύτερη ποσότητα νικελίου προσροφάται στο 3<sup>ο</sup> κλάσμα. Στο 3<sup>ο</sup> όμως τμήμα, όπου έχουμε και τη μεγαλύτερη ολική συγκέντρωση, διαπιστώνεται μεγάλη προσρόφηση στο 1<sup>ο</sup> κλάσμα. Την 23<sup>η</sup> ημέρα το νικέλιο έχει μεταναστεύσει προς τη κάθοδο και ειδικότερα στο 4<sup>ο</sup> τμήμα. Εκ νέου το νικέλιο προσροφάται στο 3<sup>ο</sup> κλάσμα, αλλά στο 4<sup>ο</sup> τμήμα, όπου υφίσταται η υψηλότερη συγκέντρωση νικελίου. Υψηλή σχετικά προσρόφηση υπάρχει και στο 1<sup>ο</sup> κλάσμα.



**Διάγραμμα 5.20:** Κατανομή των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου σε κάθε κλάσμα του 1<sup>ου</sup> πειράματος

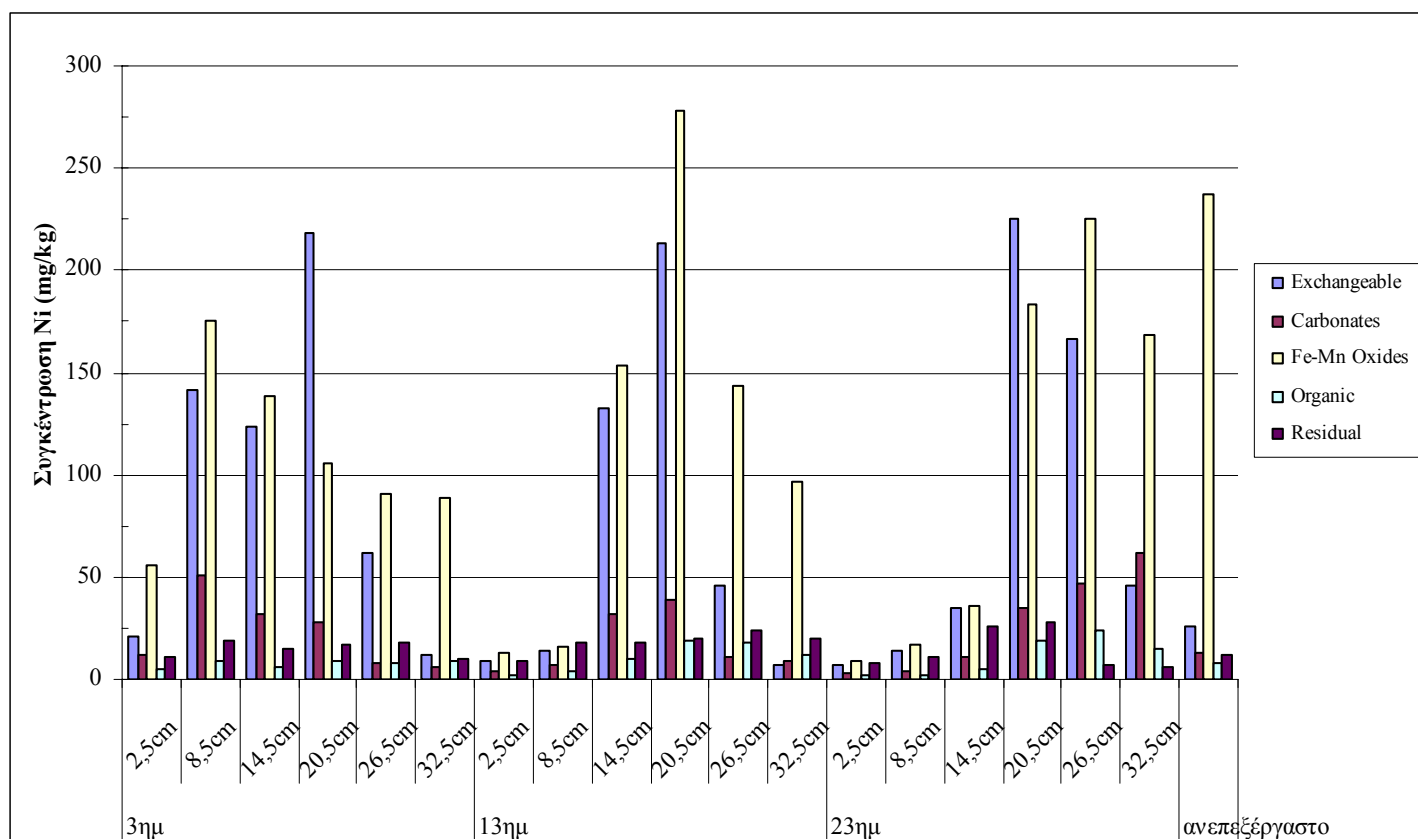
Στο ανεπεξέργαστο δείγμα, για τον ψευδάργυρο, παρατηρούμε πολύ υψηλή προσρόφηση στα οξείδια σιδήρου-μαγγανίου, αλλά υπάρχει επίσης υψηλή προσρόφηση στα εναλλάξιμα και στα ανθρακικά. Η ολική συγκέντρωση που υπολογίσαμε στα πειράματα της ηλεκτροκινητικής, συμφωνεί με το άθροισμα των κλασμάτων και σε αυτό το διάγραμμα. Την 13<sup>η</sup> ημέρα στο 3<sup>ο</sup> τμήμα, όπου διαπιστώνεται και η μεγαλύτερη ολική συγκέντρωση, παρατηρείται επίσης πολύ υψηλή προσρόφηση στα οξείδια σιδήρου-μαγγανίου. Σε όλα τα τμήματα, εκτός του πρώτου, υψηλή είναι και η προσρόφηση στα εναλλάξιμα και στα ανθρακικά. Ειδικότερα στα τρία τμήματα προς τη κάθοδο η προσρόφηση είναι το ίδιο υψηλή με αυτή των οξειδίων σιδήρου-μαγγανίου. Την 13<sup>η</sup> ημέρα, όπου και ο ψευδάργυρος έχει συγκεντρωθεί προς τη κάθοδο και ειδικότερα στο 5<sup>ο</sup> τμήμα, παρατηρούμε πολύ ψηλή προσρόφηση στο 3<sup>ο</sup> κλάσμα. Στα εναλλάξιμα και στα ανθρακικά παρατηρείται υψηλή σχετικά προσρόφηση στο 3<sup>ο</sup> και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα. Την 23<sup>η</sup> ημέρα επαναλαμβάνονται υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου προσροφημένες στο 3<sup>ο</sup> κλάσμα προς την κάθοδο. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στο 5<sup>ο</sup> τμήμα υπάρχει μεγάλη προσρόφηση στα ανθρακικά αλλά και στα εναλλάξιμα. Επίσης υψηλή προσρόφηση στα ανθρακικά διαπιστώνεται και στο 6<sup>ο</sup> τμήμα, παρ' όλου που η τιμή του pH είναι υψηλή (pH=10.84).

## 2<sup>ο</sup> Πείραμα



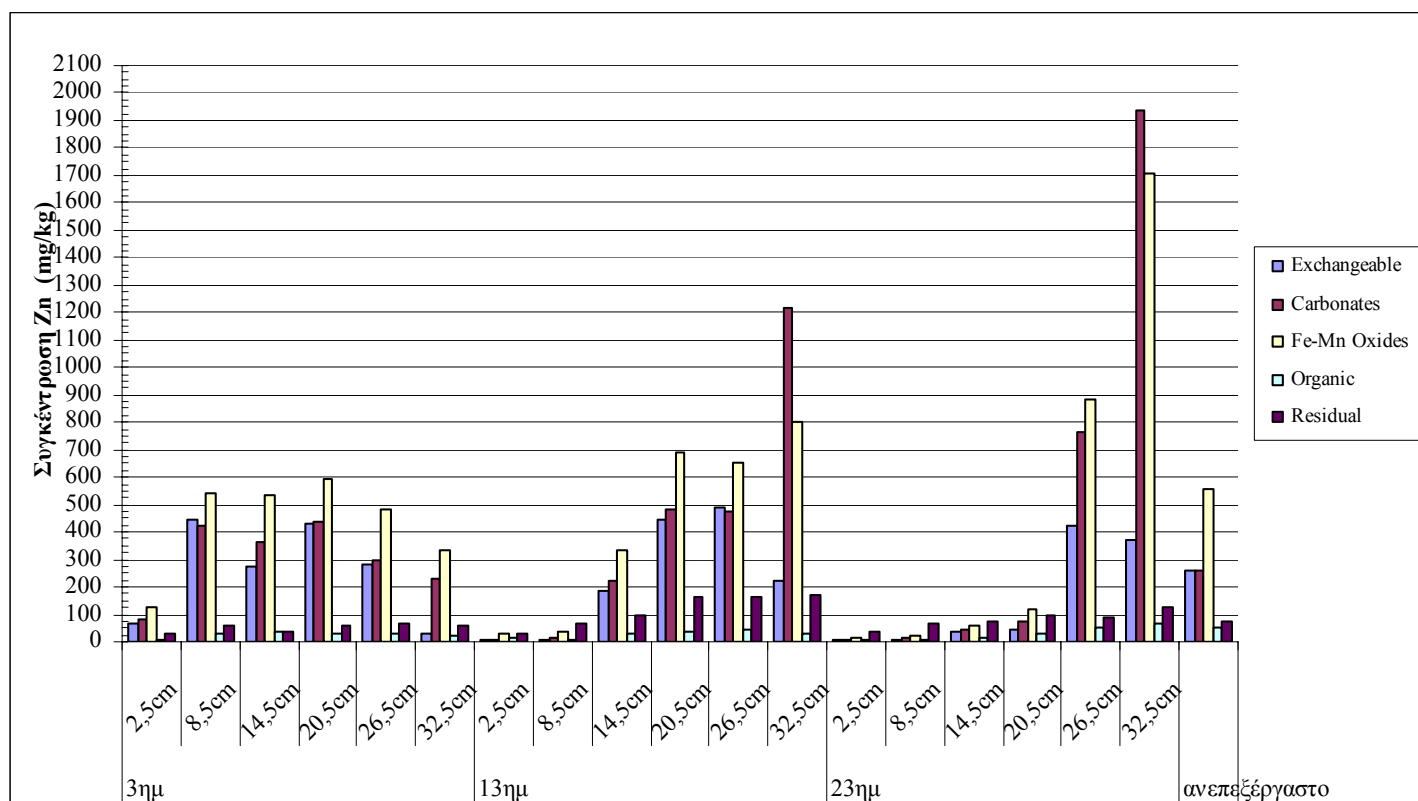
**Διάγραμμα 5.21:** Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου σε κάθε κλάσμα του 2<sup>ου</sup> πειράματος

Την 3<sup>η</sup> ημέρα παρατηρούμε την ίδια συμπεριφορά του καδμίου, όπως και στο 1<sup>ο</sup> πείραμα. δηλαδή υψηλή προσρόφηση στα εναλλάξιμα και σχετικά χαμηλή προσρόφηση στα ανθρακικά. Η μόνη διαφορά αποτελεί το γεγονός ότι την 3<sup>η</sup> ημέρα η ολική συγκέντρωση είναι υψηλότερη στο 2<sup>ο</sup> τμήμα, για το 2<sup>ο</sup> πείραμα. Αντίστοιχα διαπιστώνεται μεγαλύτερη συγκέντρωση προσροφημένη στο 1<sup>ο</sup> κλάσμα σε αυτό το τμήμα από ότι στο 1<sup>ο</sup> πείραμα. Τη 13<sup>η</sup> όμως ημέρα αν και πάλι διαπιστώνεται μεγαλύτερη συγκέντρωση στο 1<sup>ο</sup> κλάσμα, όσο προχωράμε προς τη κάθοδο παρατηρείται υψηλή επίσης προσρόφηση και στα ανθρακικά. Την 23<sup>η</sup> ημέρα, όπου το κάδμιο έχει συγκεντρωθεί στα δύο τελευταία τμήματα, παρατηρείται πάλι μεγάλη προσρόφηση στα εναλλάξιμα. Ανάλογη υψηλή αύξηση της προσροφημένης συγκέντρωσης καδμίου διαπιστώνεται και στα ανθρακικά στο 6<sup>ο</sup> τμήμα.



**Διάγραμμα 5.22:** Κατανομή των συγκεντρώσεων νικελίου σε κάθε κλάσμα του 2<sup>ου</sup> πειράματος

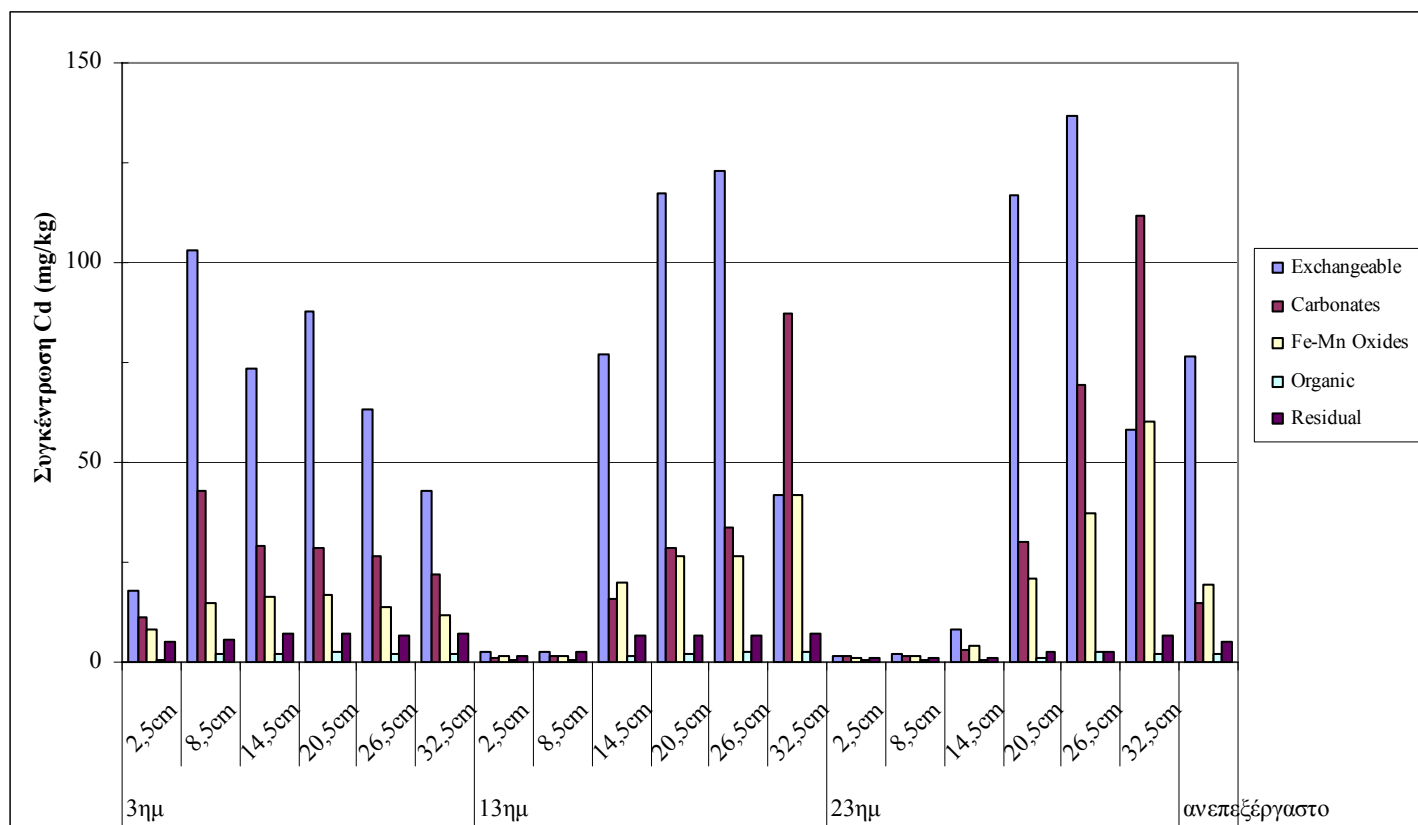
Την 3<sup>η</sup> ημέρα παρατηρούμε υψηλή προσρόφηση στα οξείδια στο 2<sup>ο</sup> τμήμα και όσο συνεχίζουμε προς τη κάθοδο μειώνεται. Για τα εναλλάξιμα μεγαλύτερη προσρόφηση διαπιστώνεται στο 2<sup>ο</sup> και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα, όπως εξάλλου αναμένεται, αφού σε αυτά τα τμήματα επικρατούν υψηλές ολικές συγκεντρώσεις. Την 13<sup>η</sup> ημέρα οι προσροφημένες συγκεντρώσεις στα κλάσματα είναι ανάλογες των ολικών συγκεντρώσεων και ιδιαίτερα υψηλές στα εναλλάξιμα και στα οξείδια. Την 23<sup>η</sup> ημέρα στο 4<sup>ο</sup> και στο 5<sup>ο</sup> τμήμα παρατηρείται υψηλή προσρόφηση στα εναλλάξιμα και στα οξείδια. Στο 6<sup>ο</sup> τμήμα ανάλογα υψηλή είναι και η προσρόφηση στα οξείδια, η οποία όμως μειώνεται στα εναλλάξιμα και αυξάνεται στα ανθρακικά.



**Διάγραμμα 5.23:** Κατανομή των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου σε κάθε κλάσμα του 2<sup>ου</sup> πειράματος

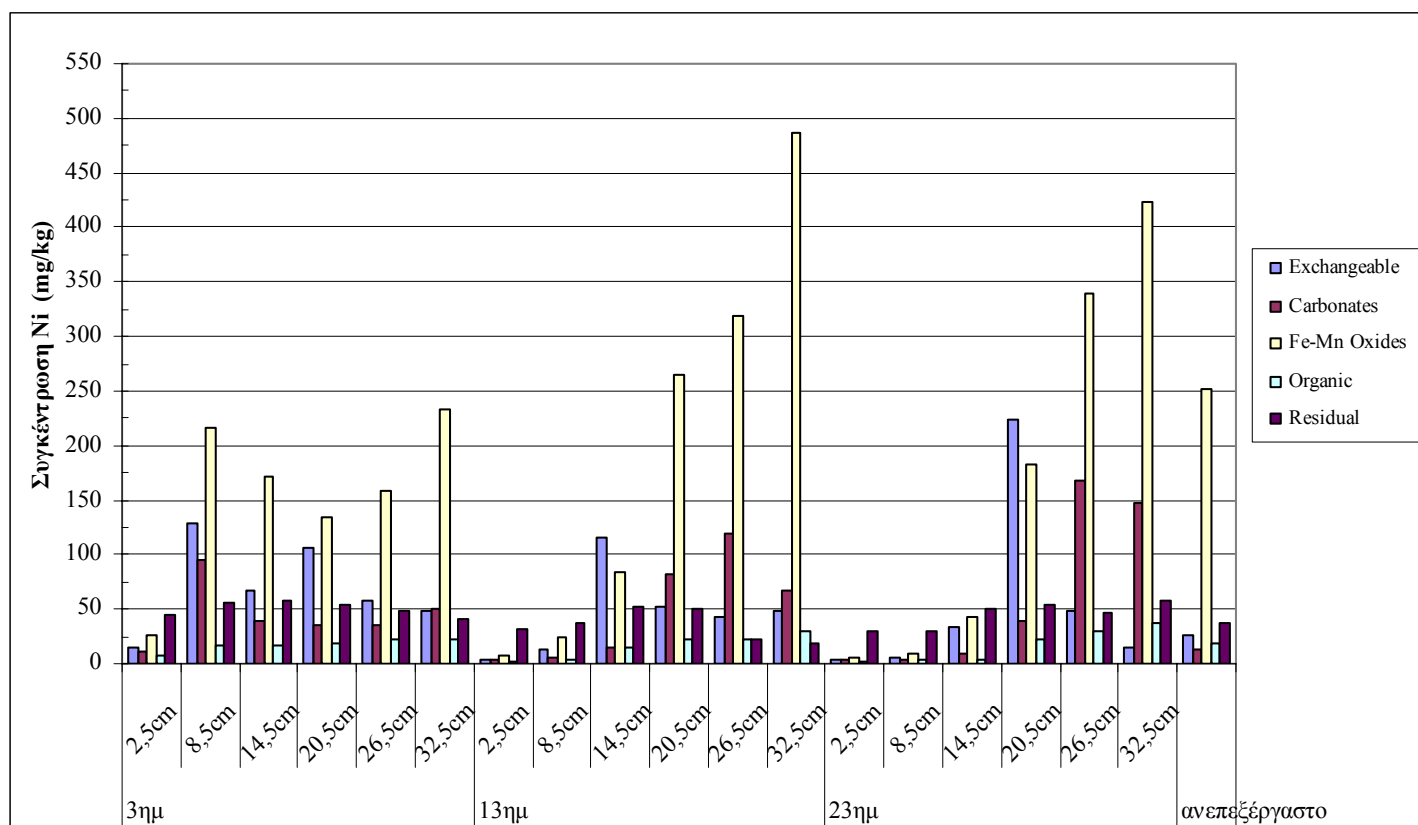
Την 3<sup>η</sup> ημέρα παρατηρούμε υψηλή προσρόφηση και στα τρία πρώτα κλάσματα (εναλλάξιμα, ανθρακικά και οξείδια), με υψηλότερες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου προσροφημένες στο 3<sup>ο</sup> κλάσμα. Την 13<sup>η</sup> ημέρα ισχύει το ίδιο, ανάλογα βέβαια σε ποιο τμήμα επικρατεί μεγαλύτερη ολική συγκέντρωση. Στο τελευταίο τμήμα όμως παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση στα ανθρακικά. Τέλος, την 23<sup>η</sup> ημέρα η ολική συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη στο 5<sup>ο</sup> και στο 6<sup>ο</sup> τμήμα.

### 3<sup>ο</sup> Πείραμα



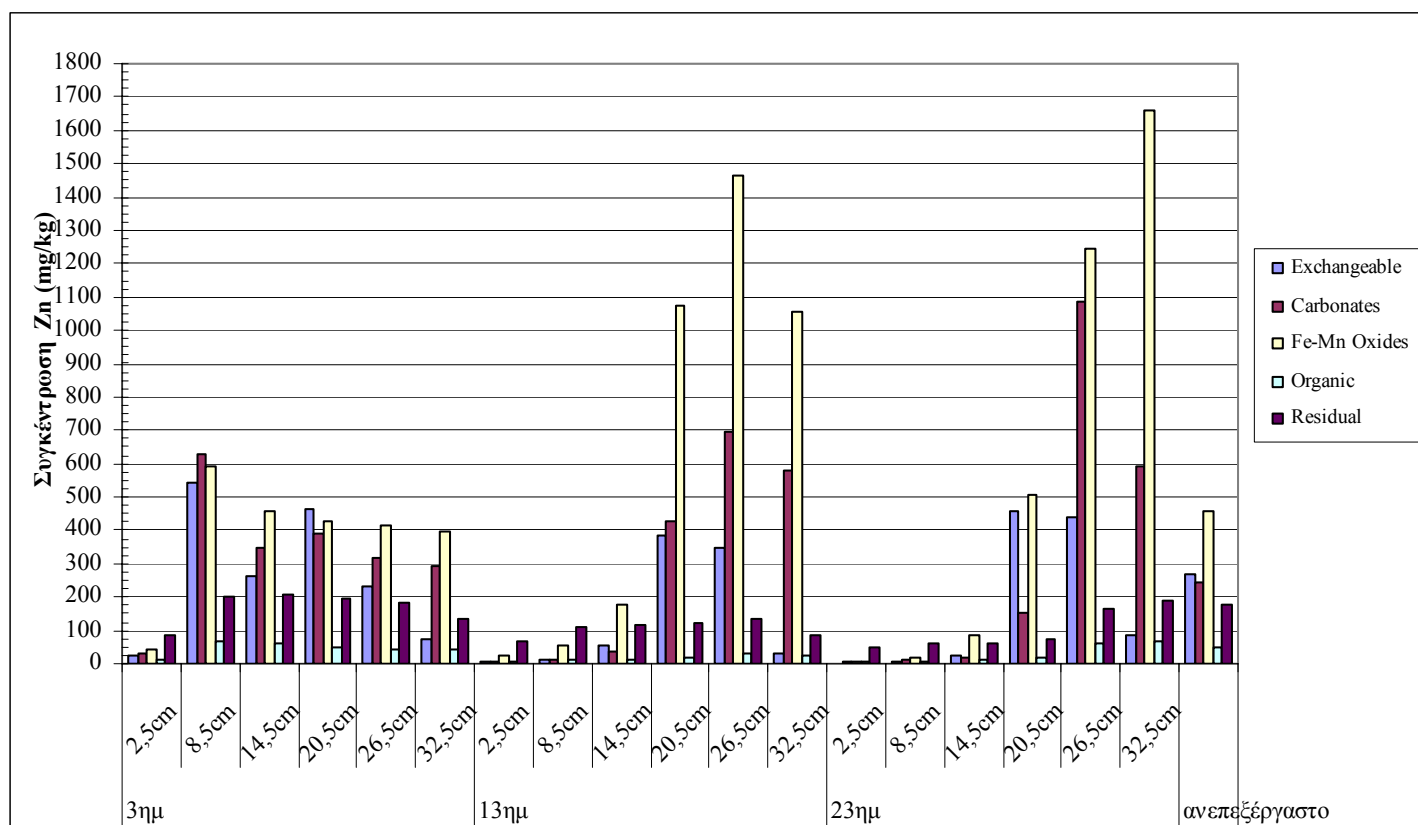
**Διάγραμμα 5.24:** Κατανομή των συγκεντρώσεων καδμίου σε κάθε κλάσμα του 3<sup>ου</sup> πειράματος

Την 3<sup>η</sup> ημέρα όπως και στο 2<sup>ο</sup> πείραμα διαπιστώνεται πολύ υψηλή προσρόφηση στα εναλλάξιμα και υψηλή στα ανθρακικά. Η ολική συγκέντρωση είναι επίσης υψηλή στο 2<sup>ο</sup> και στο 4<sup>ο</sup> τμήμα. Την 13<sup>η</sup> ημέρα διαπιστώνεται πολύ μεγάλη προσρόφηση στα εναλλάξιμα και λιγότερο στα ανθρακικά και στα οξείδια, εκτός βέβαια από το 6<sup>ο</sup> τμήμα, όπου υπάρχει μεγάλη προσρόφηση στα ανθρακικά. Την 23<sup>η</sup> ημέρα στο 4<sup>ο</sup> και στο 5<sup>ο</sup> τμήμα επικρατεί επίσης μεγάλη προσρόφηση στα εναλλάξιμα και λιγότερο στα ανθρακικά και στα οξείδια. Στο 6<sup>ο</sup> τμήμα εξακολουθεί να υπάρχει υψηλότερη συγκέντρωση καδμίου προσροφημένη στα ανθρακικά.



**Διάγραμμα 5.25:** Κατανομή των συγκεντρώσεων νικελίου σε κάθε κλάσμα του 3<sup>ου</sup> πειράματος

Την 3<sup>η</sup> ημέρα παρατηρούμε υψηλή προσρόφηση στο 3<sup>ο</sup> κλάσμα, αλλά και στα εναλλάξιμα, ειδικά όμως στο 2<sup>ο</sup> τμήμα. Αν και στο 6<sup>ο</sup> τμήμα επικρατεί μεγαλύτερη προσροφημένη στα οξείδια συγκέντρωση νικελίου από ότι στο 2<sup>ο</sup> τμήμα, αθροίζοντας όλα τα κλάσματα η ολική συγκέντρωση του 2<sup>ου</sup> τμήματος είναι μεγαλύτερη από αυτή του 6<sup>ου</sup>. Την 13<sup>η</sup> ημέρα διαπιστώνεται ότι όσο πηγαίνουμε προς τη κάθοδο, η προσροφημένη συγκέντρωση στα οξείδια αυξάνει. Στο 3<sup>ο</sup> τμήμα παρατηρούμε κάποια υψηλή συγκέντρωση στα εναλλάξιμα, όπως επίσης υψηλή προσρόφηση στα ανθρακικά και στα τρία τμήματα προς τη κάθοδο. Το ίδιο παρατηρείται και την 23<sup>η</sup> ημέρα, δεδομένου όμως ότι στα τρία τελευταία τμήματα επικρατούν μεγαλύτερες ολικές συγκεντρώσεις.



**Διάγραμμα 5.26:** Κατανομή των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου σε κάθε κλάσμα του 3<sup>ου</sup> πειράματος

Την 3<sup>η</sup> ημέρα παρατηρούμε ότι η ολική συγκέντρωση, αν αθροίσουμε τις συγκεντρώσεις των επι μέρους κλασμάτων, είναι υψηλή στο 2<sup>ο</sup> τμήμα. Τα κλάσματα τα οποία έχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι τα εναλλάξιμα, τα ανθρακικά και τα οξείδια. Την 13<sup>η</sup> και την 23<sup>η</sup> ημέρα υπερισχύουν πάλι τα οξείδια σιδήρου-μαγγανίου. Αξίζει να σημειωθεί όμως ότι στο 4<sup>ο</sup> και στο 5<sup>ο</sup> τμήμα έχουμε υψηλές συγκεντρώσεις στα εναλλάξιμα, ενώ στα ανθρακικά υψηλές συγκεντρώσεις στο 5<sup>ο</sup> και στο 6<sup>ο</sup> τμήμα.

### 5.2.2 Σύγκριση των αποτελεσμάτων των διαδοχικών εκχυλίσεων

Μια γενική παρατήρηση και για τα τρία πειράματα, αλλά και για τα τρία μέταλλα που χρησιμοποιήσαμε, είναι ότι αθροίζοντας τις προσροφημένες συγκεντρώσεις από όλα τα επι μέρους κλάσματα κάθε τμήματος διαπιστώνουμε το ίδιο αποτέλεσμα με τις ολικές συγκεντρώσεις που υπολογίσαμε στα πειράματα ηλεκτροκινητικής, λαμβάνοντας υπόψη βέβαια τα τυχόν πειραματικά σφάλματα. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι σε κάθε πείραμα τα τρία μέταλλα: Cd, Ni και Zn, επεξεργάστηκαν ταυτόχρονα και όχι ξεχωριστά. Αυτό σημαίνει ότι στη προσρόφηση τα διάφορα κλάσματα του εδάφους αντιδρούν ανταγωνιστικά, για παράδειγμα το νικέλιο προσροφάται πολύ γρήγορα στα οξείδια του σιδήρου-μαγγανίου και λειτουργεί ανταγωνιστικά με το κάδμιο και το ψευδάργυρο. Μία ακόμη παρατήρηση είναι ότι η

προσροφημένη συγκέντρωση στο κλάσμα των οργανικών αναμενόταν να είναι χαμηλή, εφόσον από την εδαφική ανάλυση του δείγματος που χρησιμοποιήσαμε για τα πειράματα, διαπιστώσαμε ότι τα οργανικά στοιχεία είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

Ειδικότερα:

- **Κάδμιο**

Παρατηρούμε ότι και στα τρία πειράματα το κάδμιο προσροφάται κυρίως στα εναλλάξιμα. Στα τμήματα όμως κοντά στη κάθοδο και ιδιαίτερα από τη μέση, χρονικά, των πειραμάτων και μετά, διαπιστώνεται προσρόφηση και σε άλλα κλάσματα του εδάφους. Αυτό προφανώς συμβαίνει λόγω πολύ υψηλού pH στα τμήματα κοντά στη κάθοδο, γεγονός που επηρεάζει τη προσρόφηση στα εναλλάξιμα. Αναλυτικότερα στο 1<sup>ο</sup> πείραμα έχουμε προσρόφηση και στα οξείδια σιδήρου-μαγγανίου, στο 2<sup>ο</sup> πείραμα παρατηρείται προσρόφηση και στα ανθρακικά και στο 3<sup>ο</sup> πείραμα και στα δύο κλάσματα, αλλά κυρίως στα ανθρακικά.

- **Νικέλιο**

Στην περίπτωση του νικελίου και στα τρία πειράματα, παρατηρείται προσρόφηση κυρίως στα οξείδια σιδήρου-μαγγανίου. Μεγάλες συγκεντρώσεις νικελίου διαπιστώνονται και στα εναλλάξιμα ιδιαίτερα στα τμήματα εκείνα που επικρατεί μεγάλη ολική συγκέντρωση. Επίσης διαπιστώνεται ότι η προσρόφηση στα εναλλάξιμα επηρεάζεται από τις υψηλές τιμές του pH. Υψηλή δραστηριότητα παρατηρείται και στα ανθρακικά ιδιαίτερα στο 3<sup>ο</sup> πείραμα στο τέλος, στα δύο τελευταία τμήματα. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στις πολύ υψηλές τιμές της ολικής συγκέντρωσης στο 6<sup>ο</sup> τμήμα, ενώ στα άλλα πειράματα οι υψηλότερες τιμές είναι στο 4<sup>ο</sup> τμήμα, ταυτόχρονα με το πολύ υψηλό pH που επικρατεί κοντά στη κάθοδο.

- **Ψευδάργυρος**

Η συμπεριφορά του ψευδαργύρου την 3<sup>η</sup> ημέρα παρατηρείται να κινείται περίπου στα ίδια επίπεδα για τα εναλλάξιμα, τα ανθρακικά και τα οξείδια σιδήρου-μαγγανίου, ιδιαίτερα όμως στο 3<sup>ο</sup> κλάσμα. Την 13<sup>η</sup> και την 23<sup>η</sup> ημέρα όμως, διαπιστώνονται πολύ υψηλές συγκεντρώσεις στο 3<sup>ο</sup> κλάσμα, στα οξείδια. Στα εναλλάξιμα επικρατούν ανάλογα υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου και ιδιαίτερα εκεί όπου και η ολική συγκέντρωση είναι υψηλή. Το ίδιο ισχύει και για τα ανθρακικά. Όπως διαπιστώσαμε και για το νικέλιο στο 3<sup>ο</sup> πείραμα, αντίστοιχα στο 2<sup>ο</sup> πείραμα για τον ψευδάργυρο, παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις στα ανθρακικά. Αν και από την ανάλυση του εδάφους, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματά μας, γνωρίζουμε ότι το ποσοστό των ανθρακικών είναι χαμηλό. Οι υψηλές συγκεντρώσεις, των προσροφημένων μετάλλων στα ανθρακικά, δικαιολογούνται λόγω ότι το έδαφος, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν

τεχνητά ρυπασμένο και συνεπώς η διεργασία της προσρόφησης διήρκησε 2-3 εβδομάδες. Αναλυτικότερα, όπως προαναφέρθηκε, σύμφωνα με τον (Reddy et al., 2001), για πρόσφατα ρυπασμένα εδάφη και/ή βαριά ρυπασμένα εδάφη, η κατηγοριοποίηση του Tessier διαφοροποιείται. Έτσι, στο κλάσμα των ανθρακικών περιέχονται και τα ευκολοδιάλυτα οξείδια και υδροξείδια.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

#### 6.1 Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετάται η ικανότητα απομάκρυνσης του καδμίου, του νικελίου και του ψευδαργύρου από το έδαφος με την επιλογή της μεθόδου της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας. Η μέθοδος αυτή ενισχύεται με την χρήση χειλικών αντιδραστηρίων (NTA, DTPA και DCyTA) ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Στη συνέχεια, μελετάται η προσροφημένη συγκέντρωση των μετάλλων κάθε κλάσματος του εδάφους ξεχωριστά, με χρήση της μεθόδου Tessier.

Από τα πειράματα τις ηλεκτροκινητικής διαπιστώσαμε ότι υπάρχει μεγάλο ποσοστό απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων, από τα τμήματα κοντά στην άνοδο και μετανάστευσή τους κοντά στη κάθοδο. Οι βασικές συνθήκες επηρεάζουν σε γενικές γραμμές την εξέλιξη των πειραμάτων. Έτσι, λόγω του βασικού μετώπου που επικρατεί στην κάθοδο παρατηρείται μια τάση μετανάστευσης προς την άνοδο. Συνεπώς διαπιστώνεται υψηλή ολική συγκέντρωση των μετάλλων στο 5<sup>ο</sup> τμήμα, όπου έχουμε απότομη αλλαγή του pH, με ελάχιστες εξαιρέσεις.

Με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων, παρατηρήσαμε ότι το κάδμιο υφίσταται υψηλότερη προσρόφηση στα εναλλάξιμα. Το νικέλιο προσρφάται πιο εύκολα στα οξειδία σιδήρου-μαγγανίου. Τέλος, ο ψευδάργυρος προσρφάται κυρίως στα οξειδία σιδήρου-μαγγανίου, αλλά και στα εναλλάξιμα. Επίσης, παρατηρήσαμε ότι πολύ σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση έχουν οι συνθήκες που επικρατούν, δηλαδή το pH και το redox.

Γενικά, η ικανότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων: καδμίου, νικελίου και ψευδαργύρου από ρυπασμένα εδάφη φαίνεται να ακολουθούν την ακόλουθη σειρά: Cd>Zn>Ni. Δηλαδή, το κάδμιο παρατηρείται να είναι «πιο κινητικό» από τα άλλα δύο μέταλλα, ακολουθεί ο ψευδάργυρος και πιο δύσκολα εκροφάται το νικέλιο. Τέλος το NTA δείχνει να είναι το πιο αποτελεσματικό χειλικό αντιδραστήριο ως προς την

απομάκρυνση των μετάλλων. Ακολουθεί το DCyTA το οποίο δείχνει να είναι ελαφρώς πιο αποτελεσματικό από το DTPA.

### 6.2 Προτάσεις

Μελλοντικά θα ήταν χρήσιμο να εξετασθεί η μέθοδος της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης με εναλλαγές ανόδου καθόδου, χρησιμοποιώντας και άλλου τύπου χειλικά αντιδραστήρια, όπως επίσης και να μελετηθεί η απομάκρυνση οργανικών ενώσεων όπως π.χ. πετρελαιοειδή.

Θα μπορούσε επίσης να μελετηθεί η συμπεριφορά χρόνια ρυπασμένων εδαφών και όχι τεχνικά ρυπασμένου και ιδιαίτερα κάνοντας χρήση διαδοχικών εκχυλίσεων.

Επιπροσθέτως, η έρευνα μπορεί να συνεχιστεί χρησιμοποιώντας συνδυασμό τεχνικών για την απομάκρυνση των μετάλλων. Με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων και γνωρίζοντας για κάθε ρύπο σε ποιά κλάσματα παρατηρείται η μεγαλύτερη προσρόφηση, μπορεί να επιλεγεί ο καταλληλότερος συνδυασμός για την απομάκρυνση των μετάλλων.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

## 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### α) Διεθνής

- [1]: R. Stegmann, G. Brunner, W. Colmano, G. Matz (2001): Treatment of contaminated soil, Springer, New York.
- [2]: B. J. Alloway (1990): Heavy Metals in Soils, Glasgow: Blackie, New York: Halsted Press.
- [3]: Cadmium at WebElements.com
- [4]: Josef Plachy, Ahmad Ti Jami, Regina R. Coleman (1998): Cadmium.
- [5]: Nogowa et al. (2004): Environmental cadmium exposure, adverse effects and preventative measures in Japan, Oct, 17(5): 581-7.
- [6]: Richardson, M (1992): Dictionary of Substances and Their Effects, Royal Society of Chemistry, Clays Ltd, England.
- [7]: Sittiig, M (1991): Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens, 3<sup>rd</sup> edition, Noyes Publications, USA.
- [8]: Jaouen, G., Ed (2006): Bioorganometallics: Biomolecules, Labeling, Medicine; Wiley-VCH Weinheim.
- [9]: Merian, E. (editor),(1991): Metals and Their Compounds in the Enviroment-Occurrence, Analysis and Biological Relevance, VCH.
- [10]: Muysen et al. (2006): Aquat Toxicol.
- [11]: J Virkutyte, M. Sillanpaa, P. Latostenmaa (2002): Electrokinetic soil remediation-critical overview, The Sience of the Total Environment, 289: 97-121.
- [12]: US. EPA. “Recent Developments For in-situ Treatment of Metal Contaminated Soils”, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington D.C.

- [13]: C. N. Mulligan, R. N. Yong, B. F. Gibbs (2001): Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an Evaluation, *Engineering Geology* 60: 193-207.
- [14]: Liesbet Van Cauwenberghe (1997): *Electrokinetics, Technologies Analysis Center*, Pittsburgh.
- [15]: Y. B. Acar, A. N. Alshawabkeh (1993): Principles of Electrokinetic Remediation, *Journal of Environmental Science and Technology*, 27 (13): 2638-2647.
- [16]: A. T. Yeung, C. Hsu, R. M. Memon (1997): Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction, *Journal of Hazardous Materials*, 55: 221-237.
- [17]: Cynthia R. Evanko and David A. Dzambak (1997): *Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater, Technology Evaluation Report*, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Carnegie Mellon University, Department of Civil and Environmental Engineering, Pittsburgh, PA.
- [18]: Y. B. Acar, R. J. Gale & G. Putnam (1990): Electrochemical Processing of Soil: Theory of pH Gradient Development by Diffusion and Science and Technology, Part A, 25, No. 6, pp. 687-714.
- [19]: J. T. Hamed, Y. B. Acar and R. J. Gale (1991): Pb(II) Removal from Kaolinite Using Electrokinetics, *J. Geotech. Engng Div. Am. Soc. Civ. Engrs* 117, No.2, pp. 241-271.
- [20]: Y. B. Acar, J. T. Hamed, A. N. Alshawabkeh and R. J. Gale (1994): Removal of Cadmium (II) from Saturated Kaolinite by the Application of Electrical Current, *Geotechnique* 44, No. 2, pp. 239-254.
- [21]: William J. Pack (1997): *Electrokinetics as a Method of Contamination Remediation*, Brigham Young University.
- [22]: Akram N. Alshawabkeh, Ph. D., PE (2001): *Basics and Applications of Electrokinetic Remediation*, Federal University of Rio de Janeiro, Brazil.
- [23]: Krisha R. Reddy and Supraja Chinthamreddy (2003): Sequentially Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals in Low Buffering Clayey Soils, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*.

- [24]: Jurate Virkutyte, Mika Sillanpaa and Petri Latostenwaa (2002): Electrokinetic Soil Remediation-Critical Overview, The Science of the Total Environment, Volume 289, Issue 1-3, pp. 97-121.
- [25]: J. M. Smith (1981): Chemical Engineering Kinetics, 3ed.
- [26]: I. Langmuir (1916): Journal of the American Chemical Society, 38, 221.
- [27]: H. S. Taylor (1931): Journal of the American Chemical Society, 53, 578.
- [28]: Gunvor Marie Nystrom (2001): Investigation of Soil Solution during Enhanced Electrodialytic Soil Remediation, BYG Danmarks Tekniske Universitet R-009.
- [29]: Krishna R. Reddy, Charlie Y. Xu, Supraja Chinthamreddy (2001): Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis.
- [30]: [www.scifun.org](http://www.scifun.org)
- [31]: Prasad (editor),(2001): Metals in the Environment. University of Hyderabad. Dekker, New York.
- [32]: [www.finishing.com](http://www.finishing.com)
- [33]: U Krämer, J D Cotter-Howells, J M Charnock, A H J M Baker, J A C Smith (1996): Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel, Nature 379: 635–638.

## **β) Ελληνική**

- [34]: Α. Οικονομόπουλος και Μ. Οικονομοπούλου (2005): Πανεπιστημιακές σημειώσεις “Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών”, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [35]: Κ. Χρ. Κασιάρης (1976): Ανόργανος Χημεία, Αμέταλλα, Μέταλλα, Τόμος 2, σελ. 158, Αθήνα.
- [36]: Μανωλκίδης-Μπέζας (1970): Στοιχεία Ανόργανης Χημείας, σελ. 314, Αθήνα.
- [37]: Ειδικότητα Φυτικής Παραγωγής 2003; Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια, Τόμος 34.
- [38]: Χημικά Χρονικά (2008): Βέλτιστη Διατροφή: Η υγεία της Ευρώπης του μέλλοντος, Μέρος Γ, Γενική Έκδοση, Σεπτέμβριος, Τεύχος 9, Τόμος 64.

- [39]: Δ. Καλδέρης (2003): Ρύπανση Εδαφών: Ένα πρόβλημα του δυτικού κόσμου χτυπάει την ελληνική πόρτα, Περιοδικό Χημικά Χρονικά, Γενική Έκδοση, Νοέμβριος, Τεύχος 11, Τόμος 65.
- [40]: Ν. Καλογεράκης (2003): Σημειώσεις στο Μάθημα “Βιολογική Εξυγίανση Περιβάλλοντος (Τεχνική Βιο-απορρύπανσης Περιβάλλοντος)“, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [41]: Ε. Γιδαράκος (2003): Σημειώσεις στο Μάθημα “Τεχνολογίες Εξυγίανσης Εδαφών και Υπόγειων Νερών“, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [42]: Α. Κούγκολος (2005): Εισαγωγή στην Περιβαλλοντική Μηχανική, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- [43]: Ε. Γιδαράκος και Μ. Αϊβαλιώτη (2005): Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.
- [44]: Θ. Κουϊμτζής, Κ. Φυτιάνος, Κ. Σαμαρά (1998): Χημεία Περιβάλλοντος, University Studio Press, Θεσσαλονίκη.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

## I. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

### • Πείραμα 1

#### Μετρήσεις pH

| Ημέρα/pH | Ανοδος | 2,5  | 8,5  | 14,5 | 20,5 | 26,5 | 32,5  | Κάθοδος |
|----------|--------|------|------|------|------|------|-------|---------|
| 0        | 2,47   | 5,37 | 5,3  | 5,23 | 5,3  | 5,36 | 5,46  | 2,44    |
| 1        | 1,6    | 2,64 | 4,74 | 5,21 | 5,32 | 5,41 | 5,6   | 8,16    |
| 2        | 1,33   | 1,53 | 3,42 | 5,11 | 5,59 | 6,33 | 6,29  | 11,81   |
| 3        | 1,3    | 1,06 | 2,63 | 4,71 | 5,67 | 6,49 | 7,14  | 12,1    |
| 4        | 1,31   | 1,02 | 1,47 | 4,24 | 5,35 | 6,15 | 9,15  | 11,46   |
| 5        | 1,04   | 1,13 | 1,46 | 4,75 | 5,99 | 7,04 | 9,25  | 11,75   |
| 7        | 1,28   | 1,06 | 1,38 | 3,85 | 6,23 | 8,65 | 10,57 | 12,4    |
| 8        | 1,29   | 1,04 | 1,56 | 4,02 | 5,98 | 8,54 | 11,48 | 12,48   |
| 9        | 1,23   | 1,09 | 1,29 | 3,66 | 6,71 | 8,51 | 11,6  | 12,5    |
| 10       | 1,28   | 1,1  | 1,44 | 3,36 | 6,43 | 8,85 | 11,38 | 12,37   |
| 11       | 1,09   | 1,15 | 1,28 | 3    | 6,17 | 8,76 | 11,23 | 12,22   |
| 13       | 0,94   | 1,04 | 1,12 | 2,96 | 6,24 | 7,86 | 11,4  | 12,43   |
| 14       | 1,21   | 1,4  | 1,31 | 2,9  | 6,28 | 7,69 | 11,77 | 12,5    |
| 15       | 1,21   | 1,16 | 1,1  | 2,7  | 6,2  | 7,86 | 11,52 | 12,51   |
| 16       | 1,13   | 1,16 | 1,32 | 2,68 | 6,28 | 8,4  | 10,73 | 12,56   |
| 17       | 1,12   | 1,14 | 1,2  | 2,59 | 6,51 | 8,42 | 10,7  | 12,45   |
| 18       | 1,02   | 1,06 | 1,2  | 2,41 | 6,3  | 8,46 | 10,79 | 12,48   |
| 20       | 0,98   | 1    | 1,04 | 1,56 | 5,88 | 8,02 | 10,63 | 12,37   |
| 21       | 0,9    | 0,93 | 0,88 | 1,35 | 5,64 | 7,83 | 10,49 | 12,26   |
| 22       | 0,82   | 1,02 | 0,99 | 1,67 | 6,38 | 7,93 | 10,54 | 12,82   |
| 23       | 0,7    | 0,81 | 0,83 | 1,38 | 6,03 | 7,26 | 10,84 | 12,91   |

#### Μετρήσεις δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)

| Ημέρα/redox(mV) | Ανοδος | 2,5 | 8,5 | 14,5 | 20,5 | 26,5 | 32,5 | Κάθοδος |
|-----------------|--------|-----|-----|------|------|------|------|---------|
| 0               | 255    | 176 | 180 | 175  | 174  | 172  | 170  | 72      |
| 1               | 356    | 278 | 254 | 243  | 231  | 222  | 223  | -385    |
| 3               | 402    | 578 | 423 | 361  | 320  | 309  | 287  | -841    |
| 4               | 436    | 563 | 459 | 295  | 261  | 242  | 83   | -941    |
| 5               | 468    | 554 | 489 | 234  | 219  | 150  | 55   | -924    |
| 7               | 354    | 533 | 544 | 409  | 338  | 149  | -83  | -715    |
| 8               | 432    | 545 | 515 | 427  | 373  | 176  | -52  | -815    |
| 9               | 439    | 539 | 499 | 338  | 279  | 171  | -242 | -718    |
| 10              | 425    | 535 | 529 | 336  | 271  | 95   | -222 | -704    |
| 11              | 437    | 528 | 537 | 306  | 284  | 118  | -258 | -724    |
| 13              | 451    | 531 | 541 | 308  | 228  | 189  | -262 | -673    |
| 14              | 420    | 507 | 522 | 349  | 274  | 197  | -361 | -564    |
| 15              | 437    | 517 | 536 | 305  | 258  | 152  | -259 | -488    |

|           |     |     |     |     |     |     |      |      |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| <b>16</b> | 441 | 511 | 531 | 313 | 271 | 61  | -229 | -333 |
| <b>17</b> | 443 | 522 | 534 | 364 | 321 | 66  | -235 | -328 |
| <b>18</b> | 442 | 513 | 527 | 336 | 304 | 31  | -273 | -305 |
| <b>20</b> | 451 | 514 | 516 | 338 | 310 | 37  | -289 | -312 |
| <b>21</b> | 456 | 521 | 486 | 331 | 313 | 33  | -334 | -376 |
| <b>22</b> | 493 | 509 | 520 | 377 | 314 | 165 | -345 | -320 |
| <b>23</b> | 486 | 513 | 467 | 438 | 332 | 268 | -364 | -321 |

Μετρήσεις ρεύματος

| <b>Ημέρα</b> | <b>Ρεύμα</b> |
|--------------|--------------|
| <b>0</b>     | 0            |
| <b>0,2</b>   | 34,15        |
| <b>0,4</b>   | 53,78        |
| <b>0,7</b>   | 59,7         |
| <b>1</b>     | 32,35        |
| <b>2</b>     | 29,91        |
| <b>3</b>     | 29,46        |
| <b>4</b>     | 26,11        |
| <b>5</b>     | 20,92        |
| <b>7</b>     | 18,79        |
| <b>8</b>     | 16,28        |
| <b>9</b>     | 13,93        |
| <b>10</b>    | 12,78        |
| <b>11</b>    | 10,82        |
| <b>13</b>    | 9,36         |
| <b>14</b>    | 10,28        |
| <b>15</b>    | 9,54         |
| <b>16</b>    | 9,92         |
| <b>17</b>    | 9,38         |
| <b>18</b>    | 8,77         |
| <b>20</b>    | 7,04         |
| <b>21</b>    | 6,78         |
| <b>22</b>    | 5,74         |
| <b>23</b>    | 5,34         |

Μετρήσεις συγκέντρωσης Cd

| <b>Ημέρα/Απόσταση</b>       | <b>2.5</b> | <b>8.5</b> | <b>14.5</b> | <b>20.5</b> | <b>26.5</b> | <b>32.5</b> |
|-----------------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>3<sup>η</sup> ημέρα</b>  | 20.3       | 145.9      | 175         | 165.9       | 86.2        | 93.6        |
| <b>7<sup>η</sup> ημέρα</b>  | 8.2        | 115.4      | 134.9       | 151         | 149         | 127         |
| <b>13<sup>η</sup> ημέρα</b> | 6          | 7.5        | 24.3        | 160.3       | 272         | 214.9       |
| <b>18<sup>η</sup> ημέρα</b> | 5.73       | 5.87       | 9.45        | 130         | 292         | 243         |
| <b>23<sup>η</sup> ημέρα</b> | 5.3        | 5.4        | 7.13        | 120         | 298         | 250         |

Μετρήσεις συγκέντρωσης Ni

| Ημέρα/Απόσταση        | 2.5  | 8.5  | 14.5  | 20.5 | 26.5  | 32.5  |
|-----------------------|------|------|-------|------|-------|-------|
| 3 <sup>η</sup> ημέρα  | 125  | 415  | 305   | 455  | 271   | 170   |
| 7 <sup>η</sup> ημέρα  | 48.5 | 224  | 838   | 271  | 207.8 | 141   |
| 13 <sup>η</sup> ημέρα | 38.9 | 62.3 | 739   | 483  | 212   | 171.9 |
| 18 <sup>η</sup> ημέρα | 34.9 | 35.6 | 139.9 | 715  | 455   | 272.4 |
| 23 <sup>η</sup> ημέρα | 31   | 32   | 125   | 735  | 485   | 285   |

Μετρήσεις συγκέντρωσης Zn

| Ημέρα/Απόσταση        | 2.5   | 8.5    | 14.5  | 20.5   | 26.5 | 32.5   |
|-----------------------|-------|--------|-------|--------|------|--------|
| 3 <sup>η</sup> ημέρα  | 454   | 1127   | 1888  | 1261.3 | 1261 | 1221   |
| 7 <sup>η</sup> ημέρα  | 151.8 | 1098.9 | 2114  | 1349.7 | 1263 | 1239.8 |
| 13 <sup>η</sup> ημέρα | 117.7 | 162.5  | 357.7 | 2295   | 2742 | 1522   |
| 18 <sup>η</sup> ημέρα | 102.6 | 106.4  | 194.4 | 2267   | 2915 | 1695   |
| 23 <sup>η</sup> ημέρα | 101   | 105    | 137   | 2245   | 2986 | 1795   |

• **Πείραμα 2**

Μετρήσεις pH

| Ημέρα/pH | Ανοδος | 2,5  | 8,5  | 14,5 | 20,5 | 26,5 | 32,5  | Κάθοδος |
|----------|--------|------|------|------|------|------|-------|---------|
| 0        | 2,17   | 5,27 | 5,32 | 5,34 | 5,31 | 5,35 | 5,28  | 2,02    |
| 1        | 1,46   | 1,88 | 4,97 | 5,15 | 5,34 | 5,47 | 6,47  | 12,27   |
| 2        | 1,36   | 1,56 | 4,92 | 5,02 | 5,36 | 6,5  | 6,46  | 12,7    |
| 3        | 1,27   | 1,43 | 4,6  | 5,09 | 5,9  | 6,5  | 8,02  | 12,66   |
| 4        | 1,25   | 1,4  | 4,14 | 5,15 | 6,23 | 6,75 | 10,94 | 12,88   |
| 5        | 1,24   | 1,38 | 2,65 | 5,14 | 6,61 | 7,97 | 11,43 | 12,58   |
| 6        | 1,22   | 1,37 | 2,45 | 5,13 | 7,06 | 9,28 | 11,7  | 12,56   |
| 7        | 1,18   | 1,35 | 2,05 | 5,06 | 7,15 | 9,32 | 11,71 | 12,4    |
| 8        | 1,18   | 1,36 | 1,94 | 4,8  | 6,88 | 9,15 | 11,72 | 12,47   |
| 9        | 1,15   | 1,35 | 1,91 | 3,26 | 7,2  | 9,45 | 11,77 | 12,38   |
| 10       | 1,12   | 1,32 | 1,78 | 3,17 | 6,3  | 9,35 | 11,59 | 12,35   |
| 11       | 1,13   | 1,31 | 1,75 | 2,67 | 6,1  | 9,02 | 11,61 | 12,43   |
| 12       | 1,15   | 1,32 | 1,71 | 2,4  | 5,72 | 8,12 | 11,55 | 12,28   |
| 13       | 1,21   | 1,35 | 1,75 | 2,18 | 5,59 | 7,27 | 11,75 | 12,52   |
| 14       | 1,16   | 1,3  | 1,69 | 2,28 | 4,65 | 7,15 | 11,59 | 12,51   |
| 15       | 1,18   | 1,29 | 1,65 | 2,21 | 4,11 | 6,96 | 11,65 | 12,54   |
| 16       | 1,21   | 1,28 | 1,61 | 2,15 | 3,71 | 6,93 | 11,74 | 12,51   |
| 17       | 1,15   | 1,29 | 1,67 | 2,09 | 3,62 | 7,03 | 11,64 | 12,45   |
| 18       | 1,21   | 1,26 | 1,58 | 2,05 | 3,44 | 7,14 | 11,68 | 12,58   |
| 19       | 1,19   | 1,22 | 1,55 | 1,89 | 3,17 | 6,95 | 11,47 | 12,34   |
| 20       | 1,2    | 1,25 | 1,53 | 1,85 | 2,96 | 6,91 | 11,43 | 12,65   |
| 21       | 1,24   | 1,29 | 1,45 | 1,81 | 2,73 | 6,86 | 11,35 | 12,55   |
| 22       | 1,16   | 1,27 | 1,41 | 1,78 | 2,65 | 6,81 | 11,41 | 12,86   |
| 23       | 1,14   | 1,25 | 1,39 | 1,73 | 2,51 | 6,86 | 11,47 | 13,07   |

Μετρήσεις δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)

| <b>Ημέρα/redox(mV)</b> | <b>Ανοδος</b> | <b>2,5</b> | <b>8,5</b> | <b>14,5</b> | <b>20,5</b> | <b>26,5</b> | <b>32,5</b> | <b>Κάθοδος</b> |
|------------------------|---------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------|
| <b>0</b>               | 373           | 263        | 261        | 257         | 254         | 248         | 247         | 350            |
| <b>1</b>               | 365           | 431        | 350        | 312         | 298         | 278         | 251         | -399           |
| <b>2</b>               | 334           | 580        | 364        | 332         | 308         | 298         | 295         | -380           |
| <b>3</b>               | 365           | 568        | 370        | 340         | 303         | 302         | 170         | -567           |
| <b>4</b>               | 392           | 552        | 430        | 340         | 352         | 307         | 150         | -770           |
| <b>5</b>               | 353           | 555        | 440        | 445         | 384         | 254         | -25         | -777           |
| <b>6</b>               | 339           | 538        | 476        | 351         | 378         | 229         | -20         | -807           |
| <b>7</b>               | 345           | 544        | 503        | 427         | 378         | 155         | -85         | -835           |
| <b>8</b>               | 368           | 529        | 543        | 440         | 401         | 35          | -178        | -795           |
| <b>9</b>               | 353           | 509        | 540        | 485         | 451         | 95          | -155        | -723           |
| <b>10</b>              | 341           | 510        | 541        | 502         | 434         | 55          | -129        | -711           |
| <b>11</b>              | 376           | 497        | 534        | 500         | 445         | 103         | -120        | -734           |
| <b>12</b>              | 419           | 494        | 528        | 501         | 440         | 183         | -111        | -718           |
| <b>13</b>              | 421           | 479        | 529        | 458         | 435         | 203         | -145        | -780           |
| <b>14</b>              | 458           | 486        | 512        | 506         | 428         | 306         | -139        | -812           |
| <b>15</b>              | 455           | 487        | 534        | 489         | 439         | 315         | -156        | -823           |
| <b>16</b>              | 455           | 488        | 527        | 497         | 426         | 348         | -145        | -904           |
| <b>17</b>              | 465           | 485        | 508        | 503         | 456         | 317         | -185        | -734           |
| <b>18</b>              | 462           | 487        | 513        | 503         | 437         | 345         | -245        | -687           |
| <b>19</b>              | 466           | 485        | 504        | 485         | 448         | 351         | -207        | -632           |
| <b>20</b>              | 476           | 490        | 502        | 492         | 441         | 331         | -278        | -712           |
| <b>21</b>              | 469           | 494        | 509        | 490         | 428         | 336         | -312        | -665           |
| <b>22</b>              | 467           | 497        | 509        | 492         | 434         | 327         | -326        | -634           |
| <b>23</b>              | 477           | 491        | 508        | 486         | 424         | 347         | -345        | -676           |

Μετρήσεις ρεύματος

| <b>Ημέρα</b> | <b>Ρεύμα</b> |
|--------------|--------------|
| <b>0</b>     | 0            |
| <b>0,2</b>   | 34,4         |
| <b>0,4</b>   | 39,7         |
| <b>0,7</b>   | 73,6         |
| <b>1</b>     | 52,2         |
| <b>2</b>     | 38,1         |
| <b>3</b>     | 27,31        |
| <b>4</b>     | 21,45        |
| <b>5</b>     | 21,31        |
| <b>6</b>     | 17,56        |
| <b>7</b>     | 15,6         |
| <b>8</b>     | 14,56        |
| <b>9</b>     | 15,1         |
| <b>10</b>    | 15,67        |
| <b>11</b>    | 15,98        |

|           |       |
|-----------|-------|
| <b>12</b> | 16,53 |
| <b>13</b> | 14,67 |
| <b>14</b> | 13,9  |
| <b>15</b> | 14,34 |
| <b>16</b> | 14,76 |
| <b>17</b> | 12,7  |
| <b>18</b> | 12,1  |
| <b>19</b> | 9,33  |
| <b>20</b> | 8,87  |
| <b>21</b> | 8,85  |
| <b>22</b> | 8,45  |
| <b>23</b> | 7,65  |

Μετρήσεις συγκέντρωσης Cd

| <b>Ημέρα/Απόσταση</b>       | <b>2.5</b> | <b>8.5</b> | <b>14.5</b> | <b>20.5</b> | <b>26.5</b> | <b>32.5</b> |
|-----------------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>3<sup>η</sup> ημέρα</b>  | 18.5       | 196        | 118         | 129.2       | 125         | 95.9        |
| <b>7<sup>η</sup> ημέρα</b>  | 12.9       | 127.9      | 199         | 141.9       | 106.9       | 92          |
| <b>13<sup>η</sup> ημέρα</b> | 4.7        | 7.2        | 119.6       | 176.5       | 162.8       | 213         |
| <b>18<sup>η</sup> ημέρα</b> | 4.6        | 5.1        | 38.4        | 67.4        | 255.2       | 312         |
| <b>23<sup>η</sup> ημέρα</b> | 4.3        | 5          | 25          | 27          | 277         | 445         |

Μετρήσεις συγκέντρωσης Ni

| <b>Ημέρα/Απόσταση</b>       | <b>2.5</b> | <b>8.5</b> | <b>14.5</b> | <b>20.5</b> | <b>26.5</b> | <b>32.5</b> |
|-----------------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>3<sup>η</sup> ημέρα</b>  | 103.8      | 396.9      | 316.2       | 379.6       | 184.2       | 123         |
| <b>7<sup>η</sup> ημέρα</b>  | 79.4       | 289.9      | 442         | 382         | 185.8       | 120         |
| <b>13<sup>η</sup> ημέρα</b> | 36.7       | 57.9       | 347.7       | 570         | 343         | 146.6       |
| <b>18<sup>η</sup> ημέρα</b> | 35.4       | 36.7       | 153.6       | 624         | 489         | 151.8       |
| <b>23<sup>η</sup> ημέρα</b> | 30.6       | 50.9       | 114.5       | 502         | 469         | 299.6       |

Μετρήσεις συγκέντρωσης Zn

| <b>Ημέρα/Απόσταση</b>       | <b>2.5</b> | <b>8.5</b> | <b>14.5</b> | <b>20.5</b> | <b>26.5</b> | <b>32.5</b> |
|-----------------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>3<sup>η</sup> ημέρα</b>  | 314.9      | 2035       | 1248.8      | 1559        | 1158        | 884.8       |
| <b>7<sup>η</sup> ημέρα</b>  | 188.5      | 925.7      | 2112        | 1630        | 1494        | 850         |
| <b>13<sup>η</sup> ημέρα</b> | 93.8       | 133.6      | 873.1       | 1823        | 1824        | 2451.3      |
| <b>18<sup>η</sup> ημέρα</b> | 88.7       | 91.9       | 360.9       | 645.5       | 2432        | 3579.2      |
| <b>23<sup>η</sup> ημέρα</b> | 76.6       | 116.7      | 235.1       | 354.1       | 2212        | 4198        |

### • Πείραμα 3

#### Μετρήσεις pH

| Ημέρα/pH | Ανοδος | 2,5  | 8,5  | 14,5 | 20,5 | 26,5  | 32,5  | Κάθοδος |
|----------|--------|------|------|------|------|-------|-------|---------|
| 0        | 2,69   | 4,71 | 4,79 | 4,7  | 4,68 | 4,76  | 4,68  | 2,87    |
| 1        | 1,65   | 4,7  | 4,77 | 4,71 | 4,63 | 4,96  | 5,84  | 12,23   |
| 2        | 1,14   | 1,68 | 4,01 | 5,41 | 5,46 | 6,57  | 10,11 | 12,33   |
| 3        | 1,12   | 1,55 | 3,99 | 5,42 | 5,45 | 9,27  | 10,53 | 13,66   |
| 4        | 1,21   | 1,51 | 3,65 | 5,32 | 5,44 | 9,33  | 11,73 | 13,85   |
| 5        | 1,15   | 1,53 | 3,55 | 5,64 | 5,67 | 9,56  | 11,98 | 13,56   |
| 6        | 1,11   | 1,29 | 3,44 | 5,79 | 6,2  | 11,61 | 12,64 | 13,11   |
| 7        | 1,14   | 1,22 | 2,87 | 5,16 | 7,67 | 11,56 | 12,41 | 13,26   |
| 8        | 1,13   | 1,25 | 1,98 | 4,61 | 8,45 | 11,03 | 12,45 | 13,27   |
| 9        | 1,11   | 1,23 | 1,95 | 4,24 | 8,23 | 11,56 | 12,23 | 13,34   |
| 10       | 1,22   | 1,27 | 1,83 | 4,15 | 7,34 | 11,67 | 12,12 | 13,72   |
| 11       | 1,09   | 1,22 | 1,81 | 4,07 | 7,46 | 11,98 | 12,34 | 13,65   |
| 12       | 1,06   | 1,2  | 1,73 | 3,56 | 6,34 | 11,87 | 12,02 | 13,45   |
| 13       | 1,01   | 1,18 | 1,76 | 2,01 | 5,87 | 11,67 | 12,23 | 13,34   |
| 14       | 0,99   | 1,16 | 1,72 | 1,95 | 5,34 | 11,98 | 12,45 | 13,21   |
| 15       | 0,95   | 1,12 | 1,69 | 1,97 | 5,34 | 11,34 | 11,45 | 13,34   |
| 16       | 1,01   | 1,11 | 1,64 | 2,01 | 4,91 | 11,23 | 11,81 | 13,21   |
| 17       | 1,04   | 1,15 | 1,63 | 2,14 | 4,99 | 10,34 | 11,34 | 13,12   |
| 18       | 1,12   | 1,16 | 1,59 | 2,04 | 5,34 | 10,49 | 11,27 | 12,65   |
| 19       | 0,96   | 1,15 | 1,47 | 1,89 | 5,23 | 10,64 | 10,78 | 13,09   |
| 20       | 0,95   | 1,11 | 1,45 | 1,67 | 5,12 | 10,65 | 10,34 | 13,23   |
| 21       | 0,91   | 1,12 | 1,41 | 1,56 | 5,87 | 10,12 | 10,84 | 13,01   |
| 22       | 0,89   | 1,1  | 1,39 | 1,57 | 4,72 | 9,43  | 10,55 | 13,21   |
| 23       | 0,88   | 1,07 | 1,35 | 1,45 | 4,09 | 8,49  | 9,98  | 12,25   |

#### Μετρήσεις δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox)

| Ημέρα/redox(mV) | Ανοδος | 2,5 | 8,5 | 14,5 | 20,5 | 26,5 | 32,5 | Κάθοδος |
|-----------------|--------|-----|-----|------|------|------|------|---------|
| 0               | 272    | 243 | 237 | 228  | 223  | 215  | 213  | -116    |
| 1               | 324    | 256 | 334 | 245  | 223  | 245  | 234  | -319    |
| 2               | 349    | 503 | 353 | 267  | 330  | 312  | 275  | -604    |
| 3               | 345    | 503 | 330 | 235  | 312  | 234  | 161  | -678    |
| 4               | 364    | 515 | 367 | 332  | 319  | 256  | 159  | -672    |
| 5               | 367    | 523 | 345 | 323  | 309  | 211  | 76   | -567    |
| 6               | 419    | 515 | 351 | 318  | 304  | 174  | 52   | -598    |
| 7               | 369    | 506 | 416 | 369  | 312  | 173  | 33   | -612    |
| 8               | 413    | 513 | 400 | 309  | 256  | 57   | -153 | -805    |
| 9               | 412    | 512 | 423 | 302  | 234  | -23  | -123 | -812    |
| 10              | 431    | 519 | 487 | 301  | 204  | -61  | -197 | -804    |
| 11              | 379    | 512 | 447 | 328  | 253  | -78  | -154 | -715    |
| 12              | 389    | 507 | 456 | 324  | 267  | -102 | -243 | -721    |
| 13              | 374    | 508 | 493 | 369  | 358  | -149 | -258 | -774    |
| 14              | 389    | 509 | 494 | 408  | 321  | -199 | -221 | -654    |
| 15              | 389    | 502 | 502 | 367  | 312  | -76  | -222 | -678    |

|           |     |     |     |     |     |     |      |      |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| <b>16</b> | 385 | 501 | 505 | 390 | 312 | -59 | -228 | -765 |
| <b>17</b> | 378 | 500 | 500 | 367 | 301 | -23 | -234 | -701 |
| <b>18</b> | 397 | 499 | 501 | 338 | 303 | -24 | -269 | -756 |
| <b>19</b> | 378 | 497 | 498 | 395 | 329 | -19 | -201 | -764 |
| <b>20</b> | 387 | 512 | 498 | 378 | 312 | -32 | -198 | -734 |
| <b>21</b> | 381 | 489 | 498 | 374 | 334 | -31 | -198 | -777 |
| <b>22</b> | 378 | 498 | 481 | 419 | 301 | 74  | -183 | -761 |
| <b>23</b> | 398 | 470 | 480 | 409 | 337 | 118 | -179 | -765 |

Μετρήσεις ρεύματος

| <b>Ημέρα</b> | <b>Ρεύμα</b> |
|--------------|--------------|
| <b>0</b>     | 0            |
| <b>0,2</b>   | 22,3         |
| <b>0,4</b>   | 35,9         |
| <b>0,7</b>   | 41,6         |
| <b>1</b>     | 46,3         |
| <b>2</b>     | 37,4         |
| <b>3</b>     | 34,9         |
| <b>4</b>     | 28,8         |
| <b>5</b>     | 25,8         |
| <b>6</b>     | 22,4         |
| <b>7</b>     | 19,5         |
| <b>8</b>     | 17,8         |
| <b>9</b>     | 16,2         |
| <b>10</b>    | 15,5         |
| <b>11</b>    | 15,2         |
| <b>12</b>    | 14,1         |
| <b>13</b>    | 12,3         |
| <b>14</b>    | 11,9         |
| <b>15</b>    | 10,4         |
| <b>16</b>    | 9,7          |
| <b>17</b>    | 9,4          |
| <b>18</b>    | 9,1          |
| <b>19</b>    | 8,5          |
| <b>20</b>    | 8,2          |
| <b>21</b>    | 8,1          |
| <b>22</b>    | 7,6          |
| <b>23</b>    | 7,2          |

Μετρήσεις συγκέντρωσης Cd

| <b>Ημέρα/Απόσταση</b>       | <b>2.5</b> | <b>8.5</b> | <b>14.5</b> | <b>20.5</b> | <b>26.5</b> | <b>32.5</b> |
|-----------------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>3<sup>η</sup> ημέρα</b>  | 45         | 170        | 129         | 144         | 116.9       | 87          |
| <b>7<sup>η</sup> ημέρα</b>  | 35         | 100.4      | 192         | 205         | 78.5        | 80          |
| <b>13<sup>η</sup> ημέρα</b> | 6.7        | 8.6        | 123.4       | 182.5       | 191         | 178         |
| <b>18<sup>η</sup> ημέρα</b> | 5.5        | 8.1        | 28.3        | 209.2       | 234.7       | 205         |
| <b>23<sup>η</sup> ημέρα</b> | 5.3        | 7.1        | 17.1        | 175         | 250         | 236         |

Μετρήσεις συγκέντρωσης Ni

| <b>Ημέρα/Απόσταση</b>       | <b>2.5</b> | <b>8.5</b> | <b>14.5</b> | <b>20.5</b> | <b>26.5</b> | <b>32.5</b> |
|-----------------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>3<sup>η</sup> ημέρα</b>  | 105        | 512        | 357.4       | 353.2       | 323         | 401.8       |
| <b>7<sup>η</sup> ημέρα</b>  | 50.3       | 269.8      | 508.8       | 388.8       | 393.6       | 448         |
| <b>13<sup>η</sup> ημέρα</b> | 47.6       | 87.3       | 278         | 468         | 524         | 655         |
| <b>18<sup>η</sup> ημέρα</b> | 45         | 55         | 199         | 501         | 591         | 672         |
| <b>23<sup>η</sup> ημέρα</b> | 42         | 47         | 142.1       | 523         | 634         | 682         |

Μετρήσεις συγκέντρωσης Zn

| <b>Ημέρα/Απόσταση</b>       | <b>2.5</b> | <b>8.5</b> | <b>14.5</b> | <b>20.5</b> | <b>26.5</b> | <b>32.5</b> |
|-----------------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>3<sup>η</sup> ημέρα</b>  | 184.7      | 2033.4     | 1341        | 1527        | 1176.9      | 938         |
| <b>7<sup>η</sup> ημέρα</b>  | 127.5      | 962        | 2023        | 1911        | 1248.4      | 930         |
| <b>13<sup>η</sup> ημέρα</b> | 108.3      | 194.2      | 409         | 2033        | 2676        | 1783        |
| <b>18<sup>η</sup> ημέρα</b> | 98.9       | 116.9      | 322.6       | 1429        | 3112        | 2123        |
| <b>23<sup>η</sup> ημέρα</b> | 67         | 101        | 205         | 1212        | 3012        | 2603        |

## ΙΙ. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΔΟΧΙΚΩΝ

### ΕΚΧΥΛΙΣΕΩΝ

#### • Πείραμα 1

Μετρήσεις προσροφημένης συγκέντρωσης Cd

|                      | <u>Απόσταση/Κλάσμα</u> | <b>1ο</b> | <b>2ο</b> | <b>3ο</b> | <b>4ο</b> | <b>5ο</b> |
|----------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>3ημ</b>           | <b>2,5cm</b>           | 1.6       | 2.05      | 7.3       | 1.17628   | 8.5       |
|                      | <b>8,5cm</b>           | 99        | 23.51955  | 12.92298  | 1.10834   | 9.1       |
|                      | <b>14,5cm</b>          | 127       | 23.26525  | 15.19511  | 1.490677  | 8.257963  |
|                      | <b>20,5cm</b>          | 119       | 23.30815  | 14.2      | 1.198211  | 8.025682  |
|                      | <b>26,5cm</b>          | 39.6      | 23.23567  | 13.33533  | 1.146497  | 9.2       |
|                      | <b>32,5cm</b>          | 44        | 23.5      | 15.04959  | 1.337914  | 9.815705  |
| <b>13ημ</b>          | <b>2,5cm</b>           | 0.85      | 1.1       | 0.691444  | 0.633076  | 2.8       |
|                      | <b>8,5cm</b>           | 1.4       | 1.2       | 1.116     | 0.3565    | 3.5       |
|                      | <b>14,5cm</b>          | 12.2      | 4.404359  | 2.513035  | 0.403272  | 5.030181  |
|                      | <b>20,5cm</b>          | 116       | 24.30815  | 12.3418   | 1.051948  | 6.830052  |
|                      | <b>26,5cm</b>          | 160       | 31        | 72.54705  | 2.418085  | 6.711409  |
|                      | <b>32,5cm</b>          | 40        | 23        | 141.392   | 3.741522  | 6.27451   |
| <b>23ημ</b>          | <b>2,5cm</b>           | 0.75      | 0.724342  | 0.604945  | 0.358191  | 2.7       |
|                      | <b>8,5cm</b>           | 1.3       | 0.599071  | 0.364934  | 0.316759  | 2.9       |
|                      | <b>14,5cm</b>          | 3.2       | 0.519636  | 0.415709  | 0.230838  | 2.8       |
|                      | <b>20,5cm</b>          | 91        | 9.007407  | 9.326914  | 6.087407  | 4.1       |
|                      | <b>26,5cm</b>          | 177       | 35        | 77        | 5.5       | 4.2       |
|                      | <b>32,5cm</b>          | 69        | 38        | 138.4516  | 0.067712  | 4.7       |
| <b>ανεπεξέργαστο</b> |                        | 67.29961  | 22.55002  | 14.23     | 1.831744  | 8.45      |

Μετρήσεις προσροφημένης συγκέντρωσης Ni

|             | <u>Απόσταση/Κλάσμα</u> | <b>1ο</b> | <b>2ο</b> | <b>3ο</b> | <b>4ο</b> | <b>5ο</b> |
|-------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>3ημ</b>  | <b>2,5cm</b>           | 22.722    | 11.9093   | 74.83729  | 7.996235  | 9.803922  |
|             | <b>8,5cm</b>           | 54.24022  | 32.60176  | 291.8791  | 10.34397  | 20.65064  |
|             | <b>14,5cm</b>          | 24.95573  | 12.30729  | 231.5837  | 9.215589  | 11.82462  |
|             | <b>20,5cm</b>          | 205.5666  | 31.77734  | 190.1909  | 10.43936  | 19.66292  |
|             | <b>26,5cm</b>          | 68.40415  | 16.46559  | 158.6931  | 12.46534  | 12.23379  |
|             | <b>32,5cm</b>          | 29.49294  | 9.625984  | 117.2411  | 8.754279  | 8.629808  |
| <b>13ημ</b> | <b>2,5cm</b>           | 7.064106  | 2.691195  | 22.81666  | 1.477176  | 5.216849  |
|             | <b>8,5cm</b>           | 15.704    | 7.352     | 31.205    | 3.2085    | 7.035873  |
|             | <b>14,5cm</b>          | 445.8104  | 39.37285  | 217.8885  | 14.09079  | 18.82093  |
|             | <b>20,5cm</b>          | 48.50995  | 32.57595  | 364.6961  | 12.9171   | 18.15468  |
|             | <b>26,5cm</b>          | 11.69278  | 3.814951  | 169.4912  | 11.6518   | 16.04922  |
|             | <b>32,5cm</b>          | 4.821183  | 2.795005  | 138.9143  | 11.04037  | 19.01961  |
| <b>23ημ</b> | <b>2,5cm</b>           | 6.240486  | 3.685389  | 9.145814  | 2.037212  | 9.540329  |
|             | <b>8,5cm</b>           | 7.077031  | 3.754181  | 13.1631   | 2.311168  | 8.51938   |
|             | <b>14,5cm</b>          | 65.21335  | 6.563406  | 31.58799  | 5.456181  | 13.82464  |
|             | <b>20,5cm</b>          | 175.5506  | 31.55951  | 491.6296  | 15.05778  | 19.604    |

|  |                             |          |          |          |          |          |
|--|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|  | <b>26,5cm</b>               | 52.33497 | 33.96022 | 377.4706 | 10.15028 | 8.558846 |
|  | <b>32,5cm</b>               | 16.33358 | 10.19666 | 235.1481 | 15.46851 | 7.196172 |
|  | <b><u>ανεπεξέργαστο</u></b> | 25.82957 | 12.9423  | 237.0618 | 7.479573 | 11.573   |

Μετρήσεις προσροφημένης συγκέντρωσης Zn

|                    | <b>Απόσταση/Κλάσμα</b>      | <b>1ο</b> | <b>2ο</b> | <b>3ο</b> | <b>4ο</b> | <b>5ο</b> |
|--------------------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b><u>3ημ</u></b>  | <b>2,5cm</b>                | 46.50158  | 43.46924  | 288.9275  | 25.78564  | 46.82673  |
|                    | <b>8,5cm</b>                | 252.0351  | 249.0024  | 483.1225  | 51.06105  | 92.98718  |
|                    | <b>14,5cm</b>               | 488.4447  | 393.2687  | 823.0994  | 65.79752  | 81.59654  |
|                    | <b>20,5cm</b>               | 399.3439  | 297.7137  | 421.0139  | 54.93638  | 77.24719  |
|                    | <b>26,5cm</b>               | 305.8636  | 333.4751  | 501.3672  | 46.44811  | 83.46677  |
|                    | <b>32,5cm</b>               | 337.0693  | 310.1324  | 458.5459  | 38.56765  | 75.75321  |
| <b><u>13ημ</u></b> | <b>2,5cm</b>                | 16.52931  | 16.25143  | 53.74657  | 5.463208  | 24.35257  |
|                    | <b>8,5cm</b>                | 17.896    | 36.32     | 56.655    | 7.682     | 42.75292  |
|                    | <b>14,5cm</b>               | 93.81724  | 65.35101  | 133.7801  | 11.02044  | 51.02616  |
|                    | <b>20,5cm</b>               | 463.6112  | 476.4048  | 1240.311  | 26.05407  | 92.64725  |
|                    | <b>26,5cm</b>               | 399.1452  | 255.3503  | 1928.522  | 54.10737  | 95.63758  |
|                    | <b>32,5cm</b>               | 4.60495   | 40.04305  | 1381.442  | 53.55557  | 63.52941  |
| <b><u>23ημ</u></b> | <b>2,5cm</b>                | 11.752    | 10.90742  | 47.82374  | 5.563156  | 26.50901  |
|                    | <b>8,5cm</b>                | 15.8709   | 18.82272  | 40.24212  | 5.842444  | 28.44186  |
|                    | <b>14,5cm</b>               | 23.96922  | 13.66943  | 39.87109  | 8.121315  | 51.20937  |
|                    | <b>20,5cm</b>               | 471.2296  | 237.9259  | 1422.543  | 38.96296  | 84.58285  |
|                    | <b>26,5cm</b>               | 593.5803  | 1009.099  | 1229.653  | 60.16466  | 50.58457  |
|                    | <b>32,5cm</b>               | 32.97984  | 612.4274  | 1079.069  | 27.86009  | 30.19936  |
|                    | <b><u>ανεπεξέργαστο</u></b> | 258.8697  | 257.447   | 556.4995  | 54.55565  | 72.35278  |

• **Πείραμα 2**

Μετρήσεις προσροφημένης συγκέντρωσης Cd

|                    | <b>Απόσταση/Κλάσμα</b> | <b>1ο</b> | <b>2ο</b> | <b>3ο</b> | <b>4ο</b> | <b>5ο</b> |
|--------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b><u>3ημ</u></b>  | <b>7cm</b>             | 8.904248  | 3.600115  | 1.490062  | 0.78002   | 3.338078  |
|                    | <b>13cm</b>            | 135.4547  | 32.77356  | 17.23696  | 1.580705  | 6.267691  |
|                    | <b>19cm</b>            | 74.52525  | 24.20802  | 12.80716  | 1.993306  | 5.677459  |
|                    | <b>25cm</b>            | 82.01954  | 25.91678  | 12.38977  | 1.848683  | 6.684125  |
|                    | <b>31cm</b>            | 72.5905   | 27.37538  | 13.84722  | 2.119806  | 8.82504   |
|                    | <b>37cm</b>            | 46.0981   | 28.36474  | 13.06036  | 2.028407  | 7.615878  |
| <b><u>13ημ</u></b> | <b>7cm</b>             | 1.023501  | 1.052293  | 0.899493  | 0.791445  | 1.20347   |
|                    | <b>13cm</b>            | 1.46819   | 1.248514  | 1.136281  | 0.860231  | 2.390121  |
|                    | <b>19cm</b>            | 69.57481  | 22.80296  | 15.74074  | 1.484938  | 9.789718  |
|                    | <b>25cm</b>            | 107.4641  | 31.41619  | 21.77257  | 2.600309  | 11.99843  |
|                    | <b>31cm</b>            | 92.02746  | 35.51821  | 22.6984   | 2.889665  | 11.33138  |
|                    | <b>37cm</b>            | 108.8396  | 58.28317  | 29.40623  | 3.589078  | 13.382    |
| <b><u>23ημ</u></b> | <b>7cm</b>             | 1.245889  | 0.867564  | 0.85132   | 0.705182  | 1.04444   |
|                    | <b>13cm</b>            | 1.155984  | 1.075963  | 0.786957  | 0.684509  | 1.760278  |
|                    | <b>19cm</b>            | 13.19048  | 5.798413  | 3.17247   | 1.169643  | 2.209936  |
|                    | <b>25cm</b>            | 15.54439  | 4.362556  | 3.905887  | 1.207562  | 2.443163  |

|  |                             |          |          |          |          |          |
|--|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|  | <b>31cm</b>                 | 215.6213 | 34.32605 | 18.99002 | 2.902342 | 5.540057 |
|  | <b>37cm</b>                 | 217.3049 | 189.9688 | 29.09209 | 3.122964 | 6.359185 |
|  | <b><u>ανεπεξέργαστο</u></b> | 67.29961 | 22.55002 | 14.23    | 1.831744 | 8.45     |

Μετρήσεις προσροφημένης συγκέντρωσης Ni

|                    | <b>Απόσταση/Κλάσμα</b>      | <b>1ο</b> | <b>2ο</b> | <b>3ο</b> | <b>4ο</b> | <b>5ο</b> |
|--------------------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b><u>3ημ</u></b>  | <b>7cm</b>                  | 20.77652  | 12.44031  | 55.8134   | 5.148129  | 11.07157  |
|                    | <b>13cm</b>                 | 141.8448  | 51.26955  | 175.7064  | 8.873623  | 18.44238  |
|                    | <b>19cm</b>                 | 123.7348  | 31.85038  | 138.7296  | 6.416496  | 14.83003  |
|                    | <b>25cm</b>                 | 218.2494  | 27.99583  | 105.1803  | 9.118137  | 16.67641  |
|                    | <b>31cm</b>                 | 61.491    | 7.964487  | 90.25288  | 8.267245  | 18.05778  |
|                    | <b>37cm</b>                 | 11.71776  | 5.56751   | 88.70772  | 8.764185  | 9.623095  |
| <b><u>13ημ</u></b> | <b>7cm</b>                  | 9.073309  | 3.91643   | 12.77142  | 1.921004  | 8.730284  |
|                    | <b>13cm</b>                 | 13.65881  | 6.500614  | 16.44215  | 3.666421  | 17.84597  |
|                    | <b>19cm</b>                 | 124.5235  | 32.04741  | 145.7185  | 18.7558   | 27.59567  |
|                    | <b>25cm</b>                 | 203.32    | 39.10831  | 266.8604  | 19.21966  | 45.59717  |
|                    | <b>31cm</b>                 | 45.51897  | 10.95874  | 143.2558  | 17.78121  | 24.36647  |
|                    | <b>37cm</b>                 | 7.162837  | 8.756857  | 96.45367  | 11.89152  | 19.92539  |
| <b><u>23ημ</u></b> | <b>7cm</b>                  | 7.39711   | 3.332337  | 8.753363  | 2.211759  | 7.550851  |
|                    | <b>13cm</b>                 | 9.11571   | 3.751766  | 12.30624  | 2.236593  | 26.01144  |
|                    | <b>19cm</b>                 | 23.3254   | 11.22222  | 24.12302  | 4.660714  | 55.81731  |
|                    | <b>25cm</b>                 | 215.0825  | 34.38676  | 173.0282  | 18.79483  | 58.0972   |
|                    | <b>31cm</b>                 | 166.6003  | 46.85224  | 225.6457  | 23.52729  | 7.016673  |
|                    | <b>37cm</b>                 | 25.90329  | 81.54497  | 168.6103  | 14.59098  | 6.391696  |
|                    | <b><u>ανεπεξέργαστο</u></b> | 25.82957  | 12.9423   | 237.0618  | 7.479573  | 11.573    |

Μετρήσεις προσροφημένης συγκέντρωσης Zn

|                    | <b>Απόσταση/Κλάσμα</b> | <b>1ο</b> | <b>2ο</b> | <b>3ο</b> | <b>4ο</b> | <b>5ο</b> |
|--------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b><u>3ημ</u></b>  | <b>7cm</b>             | 67.12143  | 79.12173  | 126.7021  | 10.28326  | 30.44682  |
|                    | <b>13cm</b>            | 446.3447  | 424.6574  | 538.9445  | 33.23367  | 61.04327  |
|                    | <b>19cm</b>            | 278.1805  | 360.2793  | 533.0479  | 33.51901  | 40.67179  |
|                    | <b>25cm</b>            | 433.2852  | 437.8907  | 594.1626  | 28.45063  | 62.26959  |
|                    | <b>31cm</b>            | 284.7783  | 296.4851  | 481.1387  | 26.31952  | 68.2825   |
|                    | <b>37cm</b>            | 32.43054  | 229.7297  | 335.713   | 21.33646  | 57.33761  |
| <b><u>13ημ</u></b> | <b>7cm</b>             | 7.652244  | 9.453084  | 28.96687  | 14.12041  | 31.79811  |
|                    | <b>13cm</b>            | 9.028249  | 15.24073  | 35.25325  | 11.00319  | 65.51459  |
|                    | <b>19cm</b>            | 186.4     | 222.6321  | 334.963   | 31.93877  | 93.21608  |
|                    | <b>25cm</b>            | 448.09    | 479.3515  | 689.857   | 39.10666  | 162.8875  |
|                    | <b>31cm</b>            | 487.5603  | 476.9376  | 655.2207  | 44.40778  | 163.6062  |
|                    | <b>37cm</b>            | 223.8636  | 1218.436  | 804.8851  | 29.49098  | 173.2117  |
| <b><u>23ημ</u></b> | <b>7cm</b>             | 4.121574  | 9.327354  | 17.59342  | 4.424514  | 38.81876  |
|                    | <b>13cm</b>            | 6.781415  | 13.30813  | 21.65974  | 6.327729  | 65.81937  |
|                    | <b>19cm</b>            | 39.42857  | 47.76984  | 63.06052  | 14.41071  | 72.90064  |
|                    | <b>25cm</b>            | 42.49515  | 70.88291  | 119.8687  | 26.4801   | 93.08072  |

|  |                             |          |          |          |          |          |
|--|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|  | <b>31cm</b>                 | 425.3657 | 764.1527 | 883.7454 | 49.96292 | 90.48394 |
|  | <b>37cm</b>                 | 370.9354 | 1933.682 | 1703.872 | 64.89453 | 128.8382 |
|  | <b><u>ανεπεξέργαστο</u></b> | 258.8697 | 257.447  | 556.4995 | 54.55565 | 72.35278 |

### • Πείραμα 3

Μετρήσεις προσροφημένης συγκέντρωσης Cd

|                    | <b>Απόσταση/Κλάσμα</b>      | <b>1ο</b> | <b>2ο</b> | <b>3ο</b> | <b>4ο</b> | <b>5ο</b> |
|--------------------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b><u>3ημ</u></b>  | <b>2,5cm</b>                | 17.93361  | 11.38159  | 8.409631  | 0.70728   | 4.913522  |
|                    | <b>8,5cm</b>                | 102.995   | 42.9393   | 14.97687  | 2.289801  | 5.384217  |
|                    | <b>14,5cm</b>               | 73.43793  | 28.85899  | 16.49628  | 2.232125  | 6.893724  |
|                    | <b>20,5cm</b>               | 87.53412  | 28.52594  | 16.86811  | 2.300186  | 7.223114  |
|                    | <b>26,5cm</b>               | 63.21975  | 26.66026  | 13.6906   | 2.014234  | 6.516588  |
|                    | <b>32,5cm</b>               | 42.95156  | 21.81695  | 11.72264  | 2.060226  | 6.902152  |
| <b><u>13ημ</u></b> | <b>2,5cm</b>                | 2.350211  | 1.102539  | 1.483035  | 0.569246  | 1.372731  |
|                    | <b>8,5cm</b>                | 2.448027  | 1.375028  | 1.674077  | 0.405852  | 2.796962  |
|                    | <b>14,5cm</b>               | 76.98978  | 15.85852  | 19.92132  | 1.777954  | 6.430583  |
|                    | <b>20,5cm</b>               | 117.3591  | 28.77307  | 26.50081  | 2.165461  | 6.464646  |
|                    | <b>26,5cm</b>               | 122.839   | 33.87232  | 26.52923  | 2.697233  | 6.407689  |
|                    | <b>32,5cm</b>               | 41.63202  | 87.09292  | 41.99905  | 2.373814  | 6.99002   |
| <b><u>23ημ</u></b> | <b>2,5cm</b>                | 1.553315  | 1.297789  | 0.780843  | 0.37183   | 1.002414  |
|                    | <b>8,5cm</b>                | 2.0926    | 1.597404  | 1.602895  | 0.44927   | 1.19968   |
|                    | <b>14,5cm</b>               | 7.936935  | 3.193166  | 3.927245  | 0.690595  | 0.982318  |
|                    | <b>20,5cm</b>               | 116.9508  | 29.91625  | 21.04933  | 1.202083  | 2.591723  |
|                    | <b>26,5cm</b>               | 136.7133  | 69.60985  | 37.09473  | 2.368254  | 2.608347  |
|                    | <b>32,5cm</b>               | 58.20268  | 111.717   | 60.30182  | 2.140915  | 6.710558  |
|                    | <b><u>ανεπεξέργαστο</u></b> | 76.6491   | 14.65588  | 19.23538  | 1.911316  | 5.2745    |

Μετρήσεις προσροφημένης συγκέντρωσης Ni

|                    | <b>Απόσταση/Κλάσμα</b> | <b>1ο</b> | <b>2ο</b> | <b>3ο</b> | <b>4ο</b> | <b>5ο</b> |
|--------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b><u>3ημ</u></b>  | <b>2,5cm</b>           | 14.98832  | 10.796    | 26.34087  | 7.58061   | 44.75943  |
|                    | <b>8,5cm</b>           | 128.9751  | 95.41294  | 215.5522  | 17.5597   | 55.03786  |
|                    | <b>14,5cm</b>          | 66.33565  | 39.36445  | 172.2219  | 17.63977  | 57.97459  |
|                    | <b>20,5cm</b>          | 106.9969  | 34.50848  | 134.0409  | 19.48978  | 54.97592  |
|                    | <b>26,5cm</b>          | 58.69959  | 34.91609  | 158.8504  | 21.9583   | 49.36809  |
|                    | <b>32,5cm</b>          | 48.10158  | 50.95358  | 233.9326  | 22.13214  | 41.61592  |
| <b><u>13ημ</u></b> | <b>2,5cm</b>           | 4.522008  | 3.635183  | 6.773905  | 2.495194  | 32.3812   |
|                    | <b>8,5cm</b>           | 13.45828  | 6.040585  | 23.31355  | 4.426616  | 38.17266  |
|                    | <b>14,5cm</b>          | 114.6939  | 14.93005  | 83.80296  | 14.81159  | 52.15995  |
|                    | <b>20,5cm</b>          | 51.63261  | 81.18559  | 263.9554  | 21.97795  | 51.11111  |
|                    | <b>26,5cm</b>          | 42.12337  | 118.9315  | 319.0104  | 21.92096  | 22.03244  |
|                    | <b>32,5cm</b>          | 47.97578  | 67.37479  | 486.9663  | 29.26103  | 19.57086  |
| <b><u>23ημ</u></b> | <b>2,5cm</b>           | 4.346942  | 3.894797  | 4.992935  | 2.275601  | 29.53521  |
|                    | <b>8,5cm</b>           | 5.004617  | 3.535006  | 8.532634  | 2.839573  | 29.34586  |
|                    | <b>14,5cm</b>          | 33.33269  | 9.057442  | 43.71192  | 4.110277  | 49.76817  |

|  |                             |          |          |          |          |          |
|--|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|  | <b>20,5cm</b>               | 224.3987 | 38.62435 | 182.9815 | 21.67235 | 53.653   |
|  | <b>26,5cm</b>               | 48.31121 | 167.1234 | 339.9827 | 29.79713 | 47.03852 |
|  | <b>32,5cm</b>               | 15.15391 | 148.1466 | 423.1565 | 36.36018 | 57.29142 |
|  | <b><u>ανεπεξέργαστο</u></b> | 26.6844  | 13.86471 | 252.192  | 18.36044 | 36.54432 |

Μετρήσεις προσροφημένης συγκέντρωσης Zn

|                    | <b>Απόσταση/Κλάσμα</b>      | <b>1o</b> | <b>2o</b> | <b>3o</b> | <b>4o</b> | <b>5o</b> |
|--------------------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b><u>3ημ</u></b>  | <b>2,5cm</b>                | 21.42309  | 28.47474  | 41.12021  | 13.45557  | 84.81604  |
|                    | <b>8,5cm</b>                | 543.4826  | 628.3383  | 592.8657  | 67.4403   | 199.9322  |
|                    | <b>14,5cm</b>               | 262.6216  | 350.0099  | 458.5303  | 61.65442  | 209.5302  |
|                    | <b>20,5cm</b>               | 465.9406  | 391.756   | 425.4316  | 48.37362  | 192.3836  |
|                    | <b>26,5cm</b>               | 229.4511  | 314.4113  | 414.3489  | 40.94993  | 182.6461  |
|                    | <b>32,5cm</b>               | 70.79328  | 293.1486  | 396.3922  | 40.88292  | 136.622   |
| <b><u>13ημ</u></b> | <b>2,5cm</b>                | 3.178464  | 5.295658  | 25.39737  | 6.034005  | 67.54377  |
|                    | <b>8,5cm</b>                | 11.17007  | 11.75823  | 51.93502  | 9.467673  | 107.6739  |
|                    | <b>14,5cm</b>               | 56.86437  | 38.6713   | 178.8945  | 11.44717  | 117.2702  |
|                    | <b>20,5cm</b>               | 383.2497  | 428.9202  | 1073.625  | 20.94739  | 119.899   |
|                    | <b>26,5cm</b>               | 346.2557  | 692.8739  | 1466.845  | 33.2051   | 133.4882  |
|                    | <b>32,5cm</b>               | 31.67538  | 580.8491  | 1054.311  | 22.27096  | 87.42515  |
| <b><u>23ημ</u></b> | <b>2,5cm</b>                | 3.0381    | 5.30676   | 4.055923  | 5.919536  | 46.74044  |
|                    | <b>8,5cm</b>                | 7.25858   | 9.629103  | 19.55909  | 5.397978  | 58.77049  |
|                    | <b>14,5cm</b>               | 23.01471  | 21.20874  | 85.15412  | 10.70863  | 63.85658  |
|                    | <b>20,5cm</b>               | 458.7104  | 153.5158  | 504.7684  | 18.43044  | 75.61958  |
|                    | <b>26,5cm</b>               | 442.051   | 1086.756  | 1242.57   | 59.84013  | 162.6244  |
|                    | <b>32,5cm</b>               | 88.21707  | 590.6596  | 1662.332  | 64.86708  | 190.1423  |
|                    | <b><u>ανεπεξέργαστο</u></b> | 269.1043  | 243.1246  | 457.98    | 51.15721  | 174.4636  |