

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> – ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>7</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup> -ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ</b>	<b>9</b>
<b>2.1 Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ</b>	<b>9</b>
2.1.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	10
<b>2.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ</b>	<b>10</b>
2.2.1 ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ	10
2.2.2 ΕΝΕΡΓΕΣ ΘΕΣΕΙΣ	10
2.2.3 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΦΟΡΤΙΟ	11
2.2.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΦΟΡΤΙΟ	13
<b>2.3 ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ</b>	<b>15</b>
<b>2.4 ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ</b>	<b>15</b>
2.4.1 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΣΤΑΘΕΡΟ pH	16
2.4.1.1 ΜΟΝΤΕΛΟ TEMKIN	16
2.4.1.2 ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ $K_d$ (ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ)	16
2.4.1.3 ΜΟΝΤΕΛΟ FREUNDLICH	17
2.4.1.4 ΜΟΝΤΕΛΟ LANGMUIR	18
2.4.1.5 ΕΞΙΣΩΣΗ LANGMUIR ΔΙΠΛΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ	19
2.4.2 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟ pH	19
2.4.2.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	21
2.4.2.2 ΜΟΝΤΕΛΟ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΔΙΠΛΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ (DIFFUSE LAYER MODEL- DLM)	22
2.4.2.3 ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (CONSTANT CAPACITANCE MODEL-CCM)	24
2.4.2.4 ΤΡΙΠΛΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ (TRIPLE LAYER MODEL-TLM)	25
<b>2.5 ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ</b>	<b>26</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup> – ΦΩΣΦΟΡΟΣ</b>	<b>27</b>
<b>3.1 ΓΕΝΙΚΑ</b>	<b>27</b>
<b>3.2 ΕΙΔΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ</b>	<b>27</b>
<b>3.3 ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ</b>	<b>28</b>
<b>3.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ.</b>	<b>29</b>
<b>3.5 ΌΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΩΝ</b>	<b>30</b>
<b>3.6 ΕΥΤΡΟΦΙΣΜΟΣ</b>	<b>30</b>
<b>3.7 ΕΥΤΡΟΦΙΣΜΟΣ ΠΟΤΑΜΩΝ</b>	<b>31</b>
<b>3.8 ΒΙΟΧΗΜΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ</b>	<b>32</b>
3.8.1 ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	32
3.8.2 ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΚΥΚΛΩΝ	32
3.8.3 ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΚΥΚΛΩΝ	33
<b>3.9 ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ</b>	<b>33</b>
3.9.1 ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ-ΟΡΙΣΜΟΣ	33
3.9.2 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΗ ΦΥΣΗ	34

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> –ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΟΥ** **35**

<b>4.1. ΓΕΝΙΚΑ</b>	<b>35</b>
<b>4.2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ</b>	<b>35</b>
4.2.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΕΚΤΑΣΗ ΤΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ	36
4.2.2 Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΓΡΗΓΟΡΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	37
4.2.3 Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΡΓΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	37
<b>4.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΚΙΝΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ</b>	<b>38</b>
4.3.1 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΠΟΥ ΚΙΝΟΥΝΤΑΙ ΔΙΑΜΕΣΟΥ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ	38

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup> – ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ** **41**

<b>5.1 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ</b>	<b>41</b>
<b>5.2 ΈΔΑΦΟΣ</b>	<b>43</b>
5.2.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	43
5.2.2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ-ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ	44
<b>5.3 ΚΛΙΜΑ</b>	<b>45</b>
<b>5.4 ΥΔΡΟΛΟΓΙΑ</b>	<b>47</b>
<b>5.5 ΑΝΘΡΩΠΙΝΕΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ</b>	<b>48</b>
5.5.1 ΧΡΗΣΕΙΣ ΓΗΣ	48
5.5.2 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΦΟΡΤΙΑ	50
5.5.3 ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	51
5.5.4 ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	51
5.5.5 ΙΧΘΥΟΤΡΟΦΕΙΟ	52
5.5.6 ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΥΔΡΟΦΟΡΕΑ	52

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup> – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ** **53**

<b>6.1 ΓΕΝΙΚΑ</b>	<b>53</b>
<b>6.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ</b>	<b>53</b>
6.2.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΙΖΗΜΑΤΟΣ	53
6.2.1.1 ΣΥΝΗΘΗ ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	53
6.2.1.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	54
<b>6.3 ΔΙΕΚΠΕΡΑΙΩΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ</b>	<b>54</b>
<b>6.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΖΗΜΑΤΟΣ</b>	<b>55</b>
6.4.1 pH	55
6.4.2 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	56
6.4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ	57
6.4.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	57
6.4.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΙΣΟΔΥΝΑΜΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΜΕ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ	57
<b>6.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ</b>	<b>60</b>
6.5.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	60
6.5.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ(EQUILIBRIUM STUDIES)	62
6.5.4 ΈΛΕΓΧΟΣ ΤΟΥ pH	63
<b>6.6 ΌΡΓΑΝΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ</b>	<b>63</b>
6.6.1 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ	63

6.6.2 ΑΝΑΔΕΥΤΗΡΕΣ	64
6.6.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ	65
6.6.4 ΡΗΜΕΤΕΡ	65
<b>6.7 ΈΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ- ΈΛΕΓΧΟΣ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ</b>	<b>66</b>
6.7.1 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΟΡΓΑΝΩΝ	66
6.7.2 ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΝΕΧΗΣ ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ	66
6.7.4 ΑΝΑΚΤΗΣΗ SPIKE ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	67
6.7.5 ΔΙΠΛΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	67
6.7.6 ΌΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	68
<b>6.8 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ MINEQL+</b>	<b>68</b>
<b>6.9 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ</b>	<b>69</b>
 <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup> –ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>	 <b>74</b>
<b>7.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ</b>	<b>74</b>
<b>7.2 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ</b>	<b>74</b>
<b>7.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ</b>	<b>75</b>
<b>7.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗΣ</b>	<b>75</b>
<b>7.5 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ</b>	<b>76</b>
<b>7.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ</b>	<b>82</b>
<b>7.7 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b>	<b>96</b>
7.7.1 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ	97
7.7.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ	97
<b>7.8 ΈΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ –ΈΛΕΓΧΟΣ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ</b>	<b>103</b>
7.8.1 DAILY CALIBRATION	103
7.8.2 SPIKE	103
7.8.3 METHOD DETECTION LIMIT	104
<b>7.9 ΜΟΝΤΕΛΟ MINEQL+</b>	<b>112</b>
 <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup> – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	 <b>120</b>
 <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9<sup>ο</sup> - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	 <b>121</b>

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ [13] .....	31
ΠΙΝΑΚΑΣ 2 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΒΡΟΧΟΠΤΩΣΕΩΝ .....	46
ΠΙΝΑΚΑΣ 3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΓΗΣ [18].....	48
ΠΙΝΑΚΑΣ 4 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ.....	59
ΠΙΝΑΚΑΣ 5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΙΖΗΜΑΤΟΣ, ΠΕΡΙΟΧΗΣ CM ΤΟΥ ΚΡΑΘΙ.....	74
ΠΙΝΑΚΑΣ 6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ CHN.....	75
ΠΙΝΑΚΑΣ 7 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ $R^2$ ΤΩΝ ΔΥΟ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 20 °C .....	95
ΠΙΝΑΚΑΣ 8 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ $R^2$ ΤΩΝ ΔΥΟ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 40 °C .....	95
ΠΙΝΑΚΑΣ 9 ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ LANGMUIR ΣΤΟΥΣ 20 °C.....	95
ΠΙΝΑΚΑΣ 10 ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ FREUNDLICH ΣΤΟΥΣ 20 °C .....	96
ΠΙΝΑΚΑΣ 11 ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ LANGMUIR ΣΤΟΥΣ 40 °C .....	96
ΠΙΝΑΚΑΣ 12 ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ FREUNDLICH ΣΤΟΥΣ 20 °C .....	96
ΠΙΝΑΚΑΣ 13 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ- ΕΛΕΓΧΟΥ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ ΣΤΟΥΣ 20 °C	103
ΠΙΝΑΚΑΣ 14 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ- ΕΛΕΓΧΟΥ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ ΣΤΟΥΣ 40 °C	104
ΠΙΝΑΚΑΣ 15 ΠΙΝΑΚΑΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΠΡΟΤΥΠΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ .....	104
ΠΙΝΑΚΑΣ 16 ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΙΟΥ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΟΡΓΑΝΟΥ .....	105
ΠΙΝΑΚΑΣ 17 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΠΛΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 20 °C ΚΑΙ ΣΕ pH=6.5 .....	106
ΠΙΝΑΚΑΣ 18 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΠΛΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 20 °C ΚΑΙ ΣΕ pH=7.5 .....	107
ΠΙΝΑΚΑΣ 19 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΠΛΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 20 °C ΚΑΙ ΣΕ pH=8.5 .....	108
ΠΙΝΑΚΑΣ 20 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΠΛΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 40 °C ΚΑΙ ΣΕ pH=6.5 .....	109
ΠΙΝΑΚΑΣ 21 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΠΛΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 40 °C ΚΑΙ ΣΕ pH=7.5 .....	110
ΠΙΝΑΚΑΣ 22 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΠΛΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 20 °C ΚΑΙ ΣΕ pH=8.5 .....	111
ΠΙΝΑΚΑΣ 23 ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΙΜΩΝ LOGK .....	113
ΠΙΝΑΚΑΣ 24 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΟΝΤΕΛΟΥ- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ .....	115
ΠΙΝΑΚΑΣ 25 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΘΟΔΟΥ $\chi^2$ .....	115
ΠΙΝΑΚΑΣ 26 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΘΟΔΟΥ T .....	116
ΠΙΝΑΚΑΣ 27 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΘΟΔΟΥ RMSE.....	117
ΠΙΝΑΚΑΣ 28 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΟΝΤΕΛΟΥ- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ .....	117
ΠΙΝΑΚΑΣ 29 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΘΟΔΟΥ $\chi^2$ .....	117
ΠΙΝΑΚΑΣ 30 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΘΟΔΟΥ T .....	118
ΠΙΝΑΚΑΣ 31 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΘΟΔΟΥ RMSE.....	118
ΠΙΝΑΚΑΣ 32 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΟΝΤΕΛΟΥ- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ .....	118
ΠΙΝΑΚΑΣ 33 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΘΟΔΟΥ $\chi^2$ .....	119
ΠΙΝΑΚΑΣ 34 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΘΟΔΟΥ T .....	119
ΠΙΝΑΚΑΣ 35 ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΘΟΔΟΥ RMSE.....	119

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΧΗΣ ΝΕΡΟΥ [36] .....	8
ΕΙΚΟΝΑ 2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΟΥ FIRST FLUSH [36] .....	8
ΕΙΚΟΝΑ 3 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΝΕΡΟΥ [2]. .....	12
ΕΙΚΟΝΑ 4 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ ΙΟΝΤΩΝ [2]. ΤΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΗΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΣΦΑΙΡΑΣ (INNER SPHERE COMPLEX) ΕΧΟΥΝ ΑΜΕΣΗ ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ, ΕΝΩ ΤΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΗΣ ΕΞΩΤΕΡΙΚΗΣ ΣΦΑΙΡΑΣ (OUTER SPHERE COMPLEX) ΔΕΝ ΕΧΟΥΝ ΑΜΕΣΗ ΕΠΑΦΗ. ΤΕΛΟΣ, ΙΟΝΤΑ ΜΠΟΡΟΥΝ ΝΑ ΣΥΓΚΡΑΤΗΘΟΥΝ ΣΤΗΝ ΔΙΑΧΥΤΗ ΣΤΟΙΒΑΔΑ (DIFFUSE LAYER) ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ. ....	20
ΕΙΚΟΝΑ 5 ΜΟΝΤΕΛΟ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΔΙΠΛΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ (DLM) [2] .....	24
ΕΙΚΟΝΑ 6 ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (CCM) [2] .....	25
ΕΙΚΟΝΑ 7 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΡΙΠΛΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ (TLM) [2].....	26
ΕΙΚΟΝΑ 8 ΗΜΕΡΗΣΙΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ pH ΩΣ ΣΥΝΕΠΕΙΑ ΤΟΥ ΕΥΤΡΟΦΙΣΜΟΥ [13].....	32
ΕΙΚΟΝΑ 9 ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ [15].....	33
ΕΙΚΟΝΑ 10 ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΟΥ P ΠΑΝΩ ΣΕ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ [26] .....	40
ΕΙΚΟΝΑ 11 ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΡΑΘΙ.....	41
ΕΙΚΟΝΑ 12 ΝΟΜΟΣ ΑΧΑΪΑΣ .....	41
ΕΙΚΟΝΑ 13 ΛΕΚΑΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΡΑΘΙ [17] .....	42
ΕΙΚΟΝΑ 14 ΛΙΜΝΗ ΤΣΙΒΛΟΥ.....	42
ΕΙΚΟΝΑ 15 ΠΑΝΟΡΑΜΙΚΗ ΑΠΟΨΗ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΡΑΘΙ.....	43
ΕΙΚΟΝΑ 16 ΤΟΠΟΓΡΑΦΙΚΟ ΑΝΑΓΛΥΦΟ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΡΑΘΙ ΧΑΡΤΗΣ ΙΣΟΨΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ [17]. ....	44
ΕΙΚΟΝΑ 17 ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΤΗΣ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΡΑΘΙ .....	45
ΕΙΚΟΝΑ 18 ΜΙΚΡΟ ΥΔΡΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΦΡΑΓΜΑ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ ΤΣΙΒΛΟΥ.....	47
ΕΙΚΟΝΑ 19 ΧΡΗΣΕΙΣ ΓΗΣ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΡΑΘΙ. ....	50
ΕΙΚΟΝΑ 20 ΑΠΟΨΗ ΠΑΡΑΝΟΜΗΣ ΧΩΜΑΤΕΡΗΣ ΠΛΗΣΙΟΝ ΤΟΥ ΧΩΡΙΟΥ ΒΟΥΤΣΙΜΟ [18]. ....	51
ΕΙΚΟΝΑ 21 ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ .....	53
ΕΙΚΟΝΑ 22 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ LOG C-pH ΓΙΑ ΤΑ ΦΩΣΦΟΡΙΚΑ ΟΞΕΑ [33] .....	59
ΕΙΚΟΝΑ 23 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ ΤΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ HACH ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ.....	63
ΕΙΚΟΝΑ 24 ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΑΝΑΔΕΥΤΗΡΑΣ, ΕΝΤΟΣ ΤΟΥ ΕΠΩΑΣΤΙΚΟΥ ΚΛΙΒΑΝΟΥ .....	64
ΕΙΚΟΝΑ 25 ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΑΝΑΔΕΥΤΗΡΑ.....	64
ΕΙΚΟΝΑ 26 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΤΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ HACH .....	65
ΕΙΚΟΝΑ 27 ΦΟΡΗΤΟ pHΜΕΤΡΟ ΤΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ ORION.....	65
ΕΙΚΟΝΑ 28 ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ .....	71
ΕΙΚΟΝΑ 29 TABLEAU ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ .....	72
ΕΙΚΟΝΑ 30 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΑΡΧΙΚΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ.....	72
ΕΙΚΟΝΑ 31 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΜΕ ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΘΑ ΉΤΡΕΞΕΙ ΤΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ .....	73
ΕΙΚΟΝΑ 32 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ XRD .....	74
ΕΙΚΟΝΑ 33 ΤΡΟΠΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΟΥ EPC <sub>0</sub> .....	100

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1 ΜΕΣΟ ΜΗΝΙΑΙΟ ΥΨΟΣ ΒΡΟΧΗΣ ΤΟΥ ΣΤΑΘΜΟΥ ΑΚΡΑΤΑΣ ΓΙΑ ΤΗ ΧΡΟΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟ 1964-1996 [17] .....	46
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2 ΧΡΗΣΕΙΣ ΓΗΣ ΤΟΥ ΔΗΜΟΥ ΑΚΡΑΤΑΣ[18] .....	48
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΓΗΣ ΣΤΟΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΚΡΑΘΙ ΠΟΤΑΜΟΥ [18].....	49
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ ΚΑΥΣΤΙΚΟ ΝΑΤΡΙΟ.....	75
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΚΟ ΟΞΥ.....	76
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ- ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΟ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΣΤΟΥΣ 20 °C. ....	77
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ-ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΟ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΣΤΟΥΣ 40°C. ....	77
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8 ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΣΤΟΥΣ 20 °C. ....	79
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9 ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΣΤΟΥΣ 40 °C .....	80
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ- ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 20 °C ΚΑΙ pH =6.5 .....	83
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ- ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 20 °C ΚΑΙ pH =7.5 .....	83
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ- ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 20 °C ΚΑΙ pH =8.5 .....	84
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 13 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ- ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 40 °C ΚΑΙ pH =6.5 .....	84
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 14 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ- ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 40 °C ΚΑΙ pH =7.5 .....	85
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 15 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ- ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 40 °C ΚΑΙ pH =8.5 .....	85
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 16 ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ LANGMUIR ΣΤΟΥΣ 20 °C ΚΑΙ pH =6.5 .....	86
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 17 ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ FREUNDLICH ΣΤΟΥΣ 20 °C ΚΑΙ pH =6.5....	87
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 18 ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ LANGMUIR ΣΤΟΥΣ 20 °C ΚΑΙ pH =7.5 .....	88
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 19 ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ FREUNDLICH ΣΤΟΥΣ 20 °C ΚΑΙ pH =7.5....	89
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 20 ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ LANGMUIR ΣΤΟΥΣ 20 °C ΚΑΙ pH =8.5 .....	89
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 21 ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ FREUNDLICH ΣΤΟΥΣ 20 °C ΚΑΙ pH =8.5....	90
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 22 ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ LANGMUIR ΣΤΟΥΣ 40 °C ΚΑΙ pH =6.5 .....	91
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 23 ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ FREUNDLICH ΣΤΟΥΣ 40 °C ΚΑΙ pH =6.5....	91
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 24 ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ LANGMUIR ΣΤΟΥΣ 40 °C ΚΑΙ pH =7.5 .....	92
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 25 ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ FREUNDLICH ΣΤΟΥΣ 40 °C ΚΑΙ pH =7.5....	93
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 26 ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ LANGMUIR ΣΤΟΥΣ 40 °C ΚΑΙ pH =8.5 .....	93
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 27 ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ FREUNDLICH ΣΤΟΥΣ 40 °C ΚΑΙ pH =8.5....	94
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 28 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ .....	97
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 29 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ- ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 20° C.....	98
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 30 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ- ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 40° C.....	99
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 31 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΣΕ pH=6.5.....	101
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 32 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΣΕ pH=75.....	101
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 33 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΣΕ pH=75.....	102
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 34 ΠΡΟΤΥΠΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ .....	105
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 35 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΠΛΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 20 °C ΚΑΙ ΣΕ pH=6.5.....	106
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 36 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΠΛΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 20 °C ΚΑΙ ΣΕ pH=7.5.....	107
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 37 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΠΛΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 20 °C ΚΑΙ ΣΕ pH=8.5.....	108
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 38 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΠΛΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 40 °C ΚΑΙ ΣΕ pH=6.5.....	109
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 39 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΠΛΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 40 °C ΚΑΙ ΣΕ pH=7.5.....	110
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 40 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΠΛΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 40 °C ΚΑΙ ΣΕ pH=8.5.....	111
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 41 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ pH=6.5 ΚΑΙ T=20 °C.....	112
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 42 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ pH=7.5 ΚΑΙ T=20 °C.....	112
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 43 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ pH=8.5 ΚΑΙ T=20 °C.....	113
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 44 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΕΙΔΩΝ .....	114

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup> – Εισαγωγή

Τα ύδατα αποτελούν το σημαντικότερο κομμάτι του πλανήτη, μιας και καλύπτουν, περίπου, το 70% της επιφανείας του. Παρ' όλα αυτά, τα τελευταία χρόνια, τα ύδατα θεωρούνται πολύτιμο αγαθό ανεκτίμητης αξίας, καθώς οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν συμβάλλει στην υποβάθμισή της ποιότητας τους. Επιπλέον, η ανάγκη για όλο και μεγαλύτερη αξιοποίηση των υδατικών πόρων προκύπτει από την αύξηση του πληθυσμού και τις διαρκώς αυξανόμενες ανάγκες σε νερό και τροφή.

Οι αυξανόμενες ανάγκες του πληθυσμού, έρχονται σε αντίθεση με την διαθέσιμη ποσότητα γλυκού ύδατος, η οποία είναι εξαιρετικά περιορισμένη (περίπου 0.33% της συνολικά εκτιμώμενης ποσότητας νερού στη γη), με αποτέλεσμα να κάνουν επιτακτική την ανάγκη ανάπτυξης συστημάτων ελέγχου και διαχείρισης [17].

Η Ελλάδα είναι πλούσια σε υδάτινο δυναμικό το οποίο έχει δύο χαρακτηριστικά: άνιση κατανομή αυτού του πλούτου στο χώρο και ανομοιόμορφη κατανομή του στο χρόνο. Σύμφωνα με επίσημα στοιχεία, αξιοποιείται σήμερα μόνο το 25% των επιφανειακών υδάτων, επιβεβαιώνοντας έτσι την άποψη ότι δεν τίθεται πρόβλημα υδάτων, αλλά τίθεται πρόβλημα πολιτικής διαχείρισης αυτών [17].

Ένα σημαντικό μέρος των υδατινών συστημάτων αποτελούν τα ποτάμια, τα οποία διακρίνονται σε *συνεχή* και *προσωρινά* (temporary). Ο διαχωρισμό των ποτάμιων συστημάτων γίνεται με βάση τη διάρκεια της ροής του νερού. Τα Προσωρινά ποτάμια μπορούν να διαχωριστούν στα Ασυνεχή (Intermittent) όπου διακόπτουν τη ροή τους κάποια χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια του έτους, στα Εφήμερα (Ephemeral) και στα Επεισοδικά (Episodic), γνωστά και ως ξεροπόταμοι στη χώρα μας, όπου ρέουν κατά τη διάρκεια επεισοδίων βροχής, αλλά συνήθως και για σύντομες περιόδους μετά τα επεισόδια αυτά [36].

Τα προσωρινά ύδατα αποτελούν ένα μεγάλο ποσοστό των επιφανειακών υδάτων, μιας και αποτελούν σχεδόν το 30% αυτών [36], και για αυτό τα τελευταία χρόνια αποτελούν αντικείμενο μελέτης. Ένας από τους βασικότερους λόγους σχηματισμού των προσωρινών ποταμιών είναι η ύπαρξη ημίξηρου περιβάλλοντος. Η Ευρώπη χαρακτηρίζεται από ένα μεγάλο ποσοστό ημίξηρου περιβάλλοντος κυρίως στην περιοχή της Μεσογείου (26 %). Το Μεσογειακό κλίμα δε διαφέρει σημαντικά κατά μήκος της Μεσογείου και παρουσιάζει τρεις υποκατηγορίες: υγρό, ξηρό και ημίξηρο. Κύριο χαρακτηριστικό του είναι οι υγρές περίοδοι με ήπιες θερμοκρασίες και γεγονότα βροχής, κυρίως το διάστημα από Νοέμβριο - Ιανουάριο και μακρύ διάστημα ξηρασίας με υψηλές θερμοκρασίες και εξάτμιση που συχνά υπερβαίνει το ποσοστό κατακρήμνισης και συνεπάγεται έλλειψη νερού. Οι διαφοροποιήσεις του κλίματος επηρεάζουν τη χλωρίδα, την πανίδα και τις ανθρώπινες δραστηριότητες που είναι ευαίσθητες στις κλιματικές αλλαγές. Ο ημίξηρος χαρακτήρας του Μεσογειακού κλίματος εγκυμονεί κινδύνους τόσο ξηρασίας από την έλλειψη γεγονότων βροχής κατά τους θερινούς μήνες όσο και της ερημοποίησης και απογύμνωσης του εδάφους από τα πρώτα γεγονότα βροχής [36].

Κύριο χαρακτηριστικό των προσωρινών ποταμών είναι η έντονη διαφοροποίηση στην παροχή του νερού μεταξύ του χειμώνα, οπότε και έχουμε το φαινόμενο πλημμυρικής απορροής, και θέρους, οπότε παρουσιάζεται το φαινόμενο ξήρανσης της κοίτης και συρρίκνωσης της επιφάνειας του ποταμού [36] (εικόνα 1).

Συνεπώς, οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα μεταβάλλονται ανάλογα με τις κλιματικές συνθήκες.



**Εικόνα 1 Μεταβολή της παροχής νερού [36]**

Η παροχή του νερού μεταβάλλεται μετά τα πρώτα επεισόδια βροχής, με αποτέλεσμα τα ύδατα να παρασύρουν στην κάθοδό τους φερτά υλικά καθώς και ρυπαντικά φορτία.



**Εικόνα 2 Διάβρωση και αποτελέσματα του First flush [36]**

Ο ποταμός Κράθις, όπως συμβαίνει και με τους περισσότερους μικρού και μέσου μεγέθους ποταμούς της Ελλάδας, έχει μελετηθεί ανεπαρκώς και υπάρχουν ελάχιστα δεδομένα για την επιβάρυνση του με φυτοφάρμακα ή άλλα φορτία, τα οποία φέρουν θρεπτικά ουσιών (φωσφορικά και νιτρικά), κύρια χαρακτηριστικά των ευτροφικών υδάτων.

Αντικείμενο της παρούσα διπλωματική εργασία, είναι η μελέτη της (ποσότητας) συγκέντρωσης των φωσφορικών στα επιφανειακά ύδατα, που οδεύουν στα κατάντη του ποταμού μετά από τα πρώτα επεισόδια βροχής.

Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικά και πειράματα ισορροπίας, σε δύο θερμοκρασίες (εφ' όσον οι διεργασίες μεταβάλλονται με τις μεταβολές της θερμοκρασίας) και σε διαφορετικές τιμές pH.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup> -ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ**

### 2.1 Η έννοια της προσρόφησης

Με τον όρο προσρόφηση εννοούμε την αύξηση της συγκέντρωσης σε μία διεπιφάνεια υγρού-στερεού ή αερίου - στερεού. Η χημική ουσία που προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται 'προσρόφημα' και το στερεό πάνω στην επιφάνεια του οποίου γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητικό υλικό ή 'προσροφητής'[1]

Υπάρχουν τρεις μηχανισμοί προσρόφησης , που ενεργούν για να μεταφέρουν τη διαλυτή ουσία στη διεπιφάνεια:

- 1.Φυσική προσρόφηση: Είναι η προσρόφηση στην οποία ενεργούν οι δυνάμεις Van der Waals. Σε αυτό το μηχανισμό προσρόφησης το προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν συγκρατούνται σε κάποιο συγκεκριμένο σημείο. Αυτός ο μηχανισμός προσρόφησης παρατηρείται κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης [1].
- 2.Ηλεκτροστατική προσρόφηση: Είναι ο μηχανισμός της προσρόφησης που οφείλεται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις έλξης (περίπτωση ιονανταλλαγής). Τα ιόντα συγκρατούνται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.
- 3.Χημική προσρόφηση: Είναι ο μηχανισμός της προσρόφησης κατά την οποία το προσρόφημα αντιδρά χημικά με την επιφάνεια του προσροφητή και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και της επιφάνειας[2]. Η χημική προσρόφηση παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από υψηλές ενέργειες προσρόφησης.

Για τα περισσότερα συστήματα που συναντώνται στο νερό, η προσρόφηση προκαλείται από το συνδυασμό των μηχανισμών αυτών[1].

Η προσρόφηση είναι μία σημαντική διεργασία που συναντάται στα εδάφη και στα ιζήματα και επηρεάζει την κινητικότητα των θρεπτικών ουσιών και των ρύπων μέσα σε αυτά. Επομένως, συμβάλλει καθοριστικά στη γονιμότητα και τη ρύπανση των εδαφών και των υδάτων (υπόγειων και επιφανειακών) καθώς και τη χημική διάβρωση των ορυκτών στο υπέδαφος.

Στη διαδικασία της προσρόφησης καθοριστικό ρόλο παίζουν οι ιδιότητες της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, όπως είναι η ειδική επιφάνεια, οι επιφανειακές ενεργές θέσεις, οι σταθερές πρόσληψης και αποβολής πρωτονίων από την επιφάνεια και η ανάπτυξη του φορτίου της επιφάνειας [3].

### 2.1.1 Κινητική προσρόφησης

Η απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων με προσρόφηση σε πορώδη προσροφητή ακολουθεί ορισμένα στάδια:

- Μεταφορά των προσροφημένων μορίων από το διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητή
- Μεταφορά των προσροφημένων μορίων δια μέσου του λεπτού στρώματος του υγρού, που περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητή
- Διάχυση δια μέσου των πόρων, όταν το προσροφητικό υλικό είναι πορώδες
- Προσρόφηση των μορίων από την ενεργή επιφάνεια, δημιουργία του δεσμού προσρόφησης.

Το πρώτο και το τέταρτο στάδιο είναι πολύ γρήγορα. Το δεύτερο ή το τρίτο είναι περιοριστικό στάδιο. Το μέγεθος του στρώματος του υγρού, που είναι προσκολλημένο στην επιφάνεια, εξαρτάται από το καθεστώς ροής. Η διάχυση δια μέσου των πόρων εξαρτάται τόσο από το μέγεθος των πόρων, όσο και από το μέγεθος των μορίων [1].

## 2.2 Ιδιότητες της Επιφάνειας των Ιζημάτων

### 2.2.1 Ειδική Επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια των ιζημάτων προκύπτει από το σύνολο της επιφάνειας όλων των επιμέρους στερεών συστατικών του ιζήματος και εκφράζεται σε μονάδες επιφάνειας προς το βάρος του ιζήματος ( $m^2/g$ ). Η ειδική επιφάνεια των ιζημάτων ποικίλει, λόγω των διαφορών στην ορυκτολογική τους σύσταση, την κοκκομετρία και την ποσότητα της οργανικής ουσίας που περιέχουν. Η ικανότητα των ιζημάτων να προσροφούν ιόντα τόσο της υγρής όσο και της αέριας φάσης, σχετίζεται ισχυρά με την ειδική επιφάνειά τους, αφού εκεί βρίσκονται οι ενεργές ομάδες που αντιδρούν με τα διάφορα ιόντα και προκαλούν τις αντιδράσεις της προσρόφησης [4].

Για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές μέθοδοι. Οι περισσότερες βασίζονται στην προσρόφηση των μορίων γνωστών διαστάσεων κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες αερίων ή υγρών [4].

### 2.2.2 Ενεργές Θέσεις

Οι ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του μορίου μπορούν να χαρακτηριστούν ως χημικώς ενεργές μοριακές μονάδες, οι οποίες βρίσκονται στην περιφέρεια της δομής του στερεού υλικού, έτσι ώστε τα ενεργά συστατικά της ομάδας να έχουν τη δυνατότητα να βαπτίζονται μέσα σε ένα ρευστό μέσο (Sposito, 1984). Οι συνηθέστερες και πιο δραστικές ενεργές επιφανειακές ομάδες στην επιφάνεια των εδαφών και ιζημάτων είναι οι ομάδες υδροξυλίων που συντάσσονται στην περιφέρεια των ορυκτών. Αυτό το είδος των OH-ομάδων απαντάται στα φυλλοπυριτικά, τα άμορφα πυριτικά ορυκτά [ $Si(OH)_4$ ], τα οξείδια των μετάλλων [ $FeO$ ,  $MnO$ ,  $PbO$ ], τα υδροξείδια [ $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ] και τα οξυ-υδροξείδια [ $FeO(OH)$ ] [5].

### 2.2.3 Επιφανειακό φορτίο

Πολλές φυσικές και χημικές ιδιότητες των εδαφών και ιζημάτων εξαρτώνται άμεσα ή έμμεσα από τη φύση και την ποσότητα του φορτίου στην επιφάνειά τους, όπως επίσης και από τη μεταβολή του φορτίου επιφανείας τους με τα χαρακτηριστικά των διαλυμάτων τους. Οι ιδιότητες αυτές περιλαμβάνουν τη διασπορά, τη θρόμβωση, τη διαλυτότητα και την προσρόφηση διαφόρων ιόντων [6]. Κατά συνέπεια, οι αντιδράσεις επιφανείας των φορτισμένων σωματιδίων παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη βιοχημικό κύκλο των θρεπτικών συστατικών και των ρύπων, στην αποδόμηση των μικροβιοκτόνων και την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών.

Τα συστατικά των εδαφών και ιζημάτων εμφανίζουν αρνητικό φορτίο στην επιφάνειά τους, εξαιτίας του ιονισμού των ομάδων της επιφανείας τους, το οποίο μπορεί να είναι μόνιμο ή μεταβαλλόμενο. Μόνιμο και μεταβαλλόμενο φορτίο σχηματίζεται με τρεις διαδικασίες, (α) Ισόμορφη αντικατάσταση, (β) αποβολή και πρόσληψη ηλεκτρονίων και (γ) ειδική προσρόφηση ανιόντων και κατιόντων.

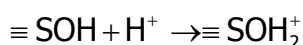
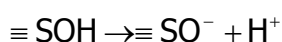
#### (α) Ισόμορφη αντικατάσταση

Μόνιμο φορτίο αναπτύσσεται στο πλέγμα των αργιλικών ορυκτών με την αντικατάσταση ιόντων ίδιου μεγέθους αλλά διαφορετικού φορτίου. Με την υποκατάσταση κατιόντων υψηλότερου σθένους από άλλα χαμηλότερου ( $\text{Si}^{4+}$  από  $\text{Al}^{3+}$  ή του  $\text{Al}^{3+}$  από  $\text{Mg}^{2+}$ ) προκύπτει αρνητικά φορτισμένο πλέγμα. Σε αντίθετη περίπτωση, κατά την υποκατάσταση κατιόντων χαμηλότερου σθένους από άλλα υψηλότερου (π.χ. του  $\text{Mg}^{2+}$  από  $\text{Al}^{3+}$ ) προκύπτει θετικά φορτισμένο πλέγμα.

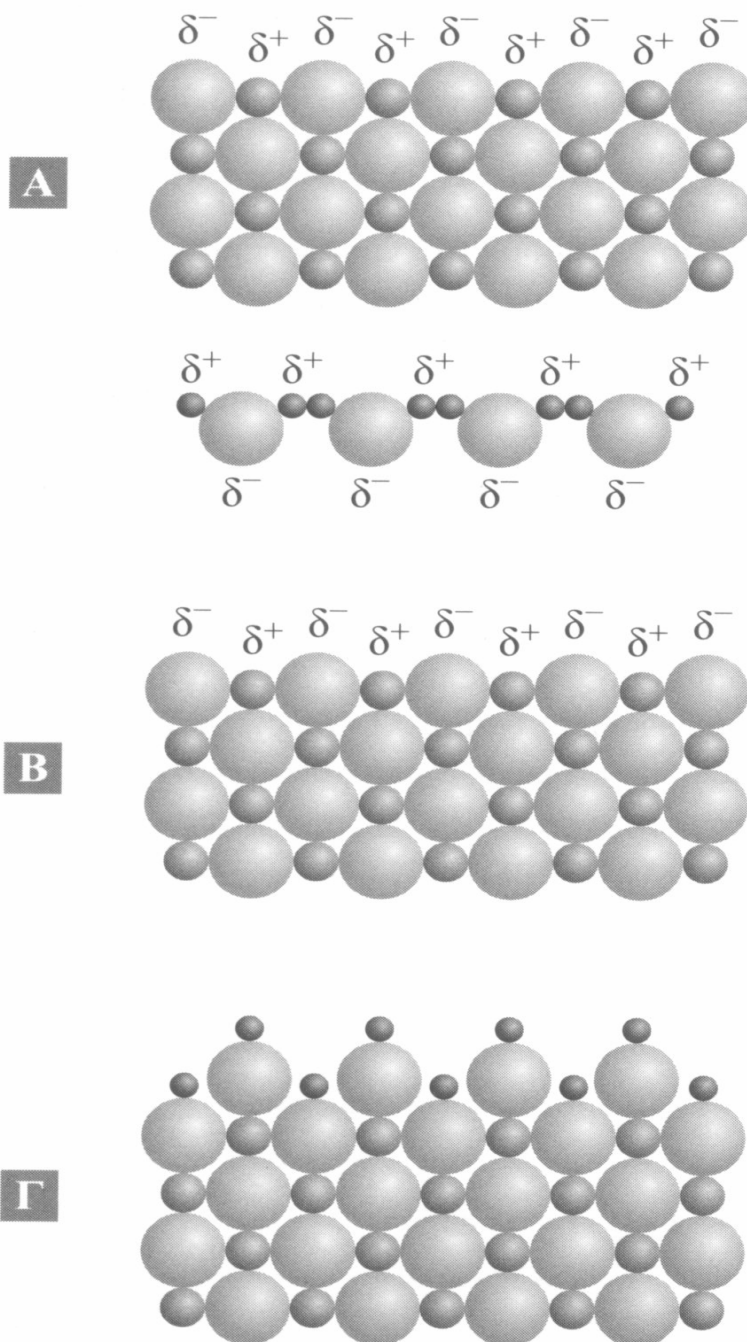
#### (β) Πρόσληψη και αποβολή ηλεκτρονίων

Όταν η επιφάνεια έρθει σε επαφή με το νερό, τότε τα μόρια του νερού συντάσσονται έτσι ώστε να εξουδετερωθεί το φορτίο του μετάλλου. Τα μόρια του νερού διασπώνται και ένα υδρογόνο συντάσσεται με το οξυγόνο, αφήνοντας το υδροξύλιο με το μέταλλο. Έτσι, το μόριο του νερού «συμπληρώνει» και «ισορροπεί» την επιφάνεια από πλευράς οξυγόνου για τα άτομα του μετάλλου και από πλευράς υδρογόνου για τα άτομα του οξυγόνου. Με αυτό τον τρόπο η επιφάνεια των οξειδίων του μετάλλου καλύπτεται από υδροξύλια όταν έρχεται σε επαφή με το νερό. Αυτή η ομάδα παριστάνεται χημικά ως  $\equiv\text{SOH}$  [2].

Μέσα σε αιώρημα ύδατος, οι OH-ομάδες της επιφανείας των ορυκτών αποβάλλουν ή προσλαμβάνουν πρωτόνια ανάλογα με το pH του διαλύματος, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Όταν το pH του διαλύματος είναι χαμηλό, δηλαδή η συγκέντρωση των υδρογόνων είναι υψηλή, οι υδροξυλομάδες(OH-ομάδες) προσλαμβάνουν H, με αποτέλεσμα περίσσεια φορτίου. Αντίστοιχα, όταν το pH είναι υψηλό, όταν δηλαδή η συγκέντρωση των  $H^+$  είναι χαμηλή, οι υδροξυλομάδες(OH-ομάδες) αποβάλλουν  $H^+$ , με αποτέλεσμα την εμφάνιση αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια. Το αποτέλεσμα αυτής της πρωτονίωσης και αποπρωτονίωσης δίνει στα οξείδια την ιδιότητα του μεταβλητού φορτίου, το οποίο εξαρτάται από την τιμή του pH.



Εικόνα 3 Σχηματική αναπαράσταση της διεπιφάνειας οξειδίου του μετάλλου και νερού [2].

Στην παραπάνω εικόνα, οι μεγάλοι κύκλοι είναι τα άτομα του μετάλλου, οι μεσαίου μεγέθους κύκλοι είναι του οξυγόνου και οι μικροί κύκλοι του υδρογόνου. (Α) Το μόριο του οξειδίου για να είναι το μέταλλο σταθερό πρέπει να περιστοιχίζεται από τέσσερα οξυγόνα. Η σύνταξη του μετάλλου και των οξυγόνων στην επιφάνεια δεν είναι επαρκής και αυτό δημιουργεί επιφανειακά φορτία. (Β) Όταν η επιφάνεια έρχεται σε επαφή με το νερό, τότε τα μόρια του νερού συντάσσονται έτσι, ώστε να εξουδετερώνουν το φορτίο του μετάλλου. (Γ) Τα μόρια του νερού διασπώνται και ένα υδρογόνο συντάσσεται με το οξυγόνο, αφήνοντας το υδροξύλιο με το μέταλλο [2].

#### (γ) Ειδική προσρόφηση ανιόντων και κατιόντων

Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης ενός ανιόντος, το φορτίο που προστίθεται στην επιφάνεια εξαρτάται από το φορτίο του ανιόντος, αλλά διαφέρει για ανιόντα του ίδιου φορτίου. Αυτό οφείλεται στη θέση την οποία καταλαμβάνει το ιόν στο επίπεδο της προσρόφησης. Εάν το επίπεδο της προσρόφησης βρίσκεται μακριά από την επιφάνεια του στερεού, τότε η εξισορρόπηση του φορτίου γίνεται κυρίως έξω από τα όρια της επιφάνειας. Έτσι, όταν η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη, το φορτίο του προσροφημένου ανιόντος φαίνεται πως εξισορροπείται με απομάκρυνση ανιόντων του ηλεκτρολύτη. Όταν η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη, το φορτίο του προσροφημένου ανιόντος εξισορροπείται με προσρόφηση κατιόντων του ηλεκτρολύτη. Αυτές οι διαδικασίες έχουν σαν αποτέλεσμα το καθαρό φορτίο που προσφέρεται στην επιφάνεια να είναι μεγάλο. Από την άλλη πλευρά, εάν το επίπεδο της προσρόφησης είναι κοντά στην επιφάνεια, το φορτίο στα προσροφημένα ανιόντα εξισορροπείται κυρίως μέσα στα όρια της επιφάνειας με την πρόσληψη  $H^+$  ή αποβολή  $OH^-$ , με αποτέλεσμα το καθαρό φορτίο που προσφέρεται στην επιφάνεια να είναι μικρό [6].

#### 2.2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν το επιφανειακό φορτίο

Επιφανειακό φορτίο μπορεί να προκύψει και από μία διαδικασία κατά την οποία ένα ιόν του διαλύματος δεσμεύεται στην επιφάνεια του στερεού υλικού. Όπως για παράδειγμα, η προσρόφηση του  $HPO_4^{2-}$  πάνω στο ένυδρο οξείδιο του σιδήρου [6].

Η ποσότητα και η φύση του επιφανειακού φορτίου εξαρτάται από τη φύση του κατιόντος και του ανιόντος που προσροφάται στην επιφάνεια, από την τιμή του pH και τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη [7].

Το επιφανειακό φορτίο επηρεάζεται κυρίως από τα χαρακτηριστικά του εδάφους. Η φύση και η ποσότητα των στερεών των εδαφών και των ιζημάτων επηρεάζει τόσο το μόνιμο όσο και το μεταβαλλόμενο φορτίο τους, ενώ η σύσταση των αιωρημάτων τους επηρεάζει κυρίως τις συνιστώσες του μεταβαλλόμενου φορτίου. Πιο συγκεκριμένα οι παράγοντες που επηρεάζουν το επιφανειακό φορτίο είναι:

### *A. Σύσταση του ιζήματος*

Οι πηγές του επιφανειακού φορτίου στα ιζήματα είναι τόσο τα ανόργανα όσο και τα οργανικά συστατικά. Τα ανόργανα συστατικά που αποτελούν πηγές του επιφανειακού φορτίου είναι όλα τα πυριτικά ορυκτά και τα μη κρυσταλλικά ανόργανα υλικά των ιζημάτων. Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά φέρουν κυρίως μόνιμο φορτίο.

Τα ανόργανα συστατικά του ιζήματος προσφέρουν μόνο μεταβαλλόμενο φορτίο. Η κυριότερη πηγή επιφανειακού φορτίου, μεταξύ των οργανικών συστατικών είναι οι ενεργές ομάδες των χουμικών ενώσεων[6].

### *B. Ιοντική Ισχύς*

Έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη του διαλύματος, αυξάνεται το καθαρό επιφανειακό φορτίο. Δηλαδή, αυξάνεται το αρνητικό φορτίο πάνω από το PZC και το θετικό φορτίο κάτω από το PZC. Συνεπώς, κατά την προσρόφηση ενός ανιόντος και με την προϋπόθεση ότι λαμβάνουν χώρα μόνο δυνάμεις Coulomb, η αύξηση του ιοντικού σθένους προκαλεί μείωση της προσρόφησης του ανιόντος πάνω από το PZC και αύξηση αυτής κάτω από το PZC [6].

**PZC** είναι το σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge), σημαντική παράμετρος των σωματιδίων των ιζημάτων που εμφανίζουν μεταβαλλόμενο φορτίο. Ορίζεται, συνεπώς, ως η τιμή του pH του αιωρήματος, στην οποία μία ή περισσότερες συνιστώσες του επιφανειακού φορτίου μηδενίζονται. Σε τιμές pH μεγαλύτερες από το  $pH_{PZC}$  η επιφάνεια των σωματιδίων παρουσιάζει περίσσεια αρνητικού φορτίου, ενώ σε τιμές pH μικρότερες του  $pH_{PZC}$  εμφανίζεται περίσσεια θετικού φορτίου [6].

### *Γ. Σύσταση του εδαφικού διαλύματος*

Έχει παρατηρηθεί από τους Naidu και Harter(1998), ότι η προσρόφηση μπορεί να ελεγχθεί από τη δράση διαφόρων οργανικών ριζών. Αυτή η παρατήρηση έγινε μελετώντας την προσρόφηση του  $Cd^{2+}$ , κατά την οποία ανακαλύφθηκε ότι ακόμα και σε χαμηλά pH αυξάνεται σημαντικά η προσρόφηση του  $Cd^{2+}$  με τη χρήση οργανικών υποκαταστατών. Στην ουσία οι υποκαταστάτες αυτοί επηρεάζουν το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων του εδάφους και κατά συνέπεια τις ελκτικές και απωθητικές δράσεις μεταξύ των προσροφούμενων ιόντων και της επιφάνειας [6].

### *Δ. pH του αιωρήματος*

Το pH επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τις επιφανειακές ιδιότητες των εδαφικών συστατικών με μεταβαλλόμενο φορτίο. Με δύο τρόπους το pH μπορεί να επηρεάσει το επιφανειακό φορτίο:

- 1) Με την προσρόφηση υδρογόνων  $H^+$  πάνω στις υδροξυλομάδες(OH-ομάδες)
- 2) Με τον αποχωρισμό των ενεργών ομάδων από την οργανική ουσία.

Με την αύξηση του pH προκαλείται αύξηση του αρνητικού φορτίου με αποτέλεσμα να προσροφούνται τα ανιόντα. Αντίθετα, με τη μείωση του pH προκαλείται αύξηση του θετικού φορτίου και κατά συνέπεια προσρόφηση των κατιόντων [6].

#### *Ε. Ειδική προσρόφηση ανιόντων και κατιόντων*

Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης ενός ανιόντος, το φορτίο που προστίθεται στην επιφάνεια εξαρτάται από το φορτίο του ανιόντος, αλλά διαφέρει για ανιόντα του ίδιου φορτίου. Αυτό οφείλεται στη θέση την οποία καταλαμβάνει το ιόν στο επίπεδο της προσρόφησης. Εάν το επίπεδο της προσρόφησης βρίσκεται μακριά από την επιφάνεια του στερεού, τότε η εξισορρόπηση του φορτίου γίνεται κυρίως έξω από τα όρια της επιφάνειας. Έτσι, όταν η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη, το φορτίο του προσροφημένου ανιόντος φαίνεται πως εξισορροπείται με απομάκρυνση ανιόντων του ηλεκτρολύτη. Όταν η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη, το φορτίο του προσροφημένου ανιόντος εξισορροπείται με προσρόφηση κατιόντων του ηλεκτρολύτη. Αυτές οι διαδικασίες έχουν σαν αποτέλεσμα το καθαρό φορτίο που προσφέρεται στην επιφάνεια να είναι μεγάλο. Από την άλλη πλευρά, εάν το επίπεδο της προσρόφησης είναι κοντά στην επιφάνεια, το φορτίο στα προσροφημένα ανιόντα εξισορροπείται κυρίως μέσα στα όρια της επιφάνειας με την πρόσληψη  $H^+$  ή αποβολή  $OH^-$ , με αποτέλεσμα το καθαρό φορτίο που προσφέρεται στην επιφάνεια να είναι μικρό [6].

### 2.3 Σύμπλοκα επιφανείας

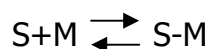
Κατά την αλληλεπίδραση μιας ενεργής ομάδας της επιφάνειας με ένα ιόν ή μόριο που εμφανίζεται στο αιώρημα του ιζήματος, δημιουργείται μία σταθερή μοριακή οντότητα στην επιφάνεια του ιζήματος, η οποία ονομάζεται σύμπλοκο επιφανείας. Η συνολική αντίδραση αναφέρεται ως επιφανειακή συμπλοκοποίηση [6]. Η δημιουργία συμπλόκων έχει μεγάλη σημασία στην περιβαλλοντική χημεία. Η τοξικότητα των μετάλλων και ιχνοστοιχείων στους υδρόβιους οργανισμούς προσδιορίζεται από την ενεργότητα των ελεύθερων ιόντων και όχι από την ολική διαλυτή συγκέντρωση. Έτσι, η δημιουργία συμπλόκων μειώνει την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων[9].

### 2.4 Μοντέλα προσρόφησης

Υπάρχουν δύο είδη μοντέλων, τα εμπειρικά μοντέλα και αυτά που στηρίζονται στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Τα εμπειρικά μοντέλα είναι εξισώσεις που περιγράφουν την προσρόφηση σε σταθερό pH, ενώ τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης περιγράφουν τη διαδικασία σε μεταβλητό pH [2].

### 2.4.1 Μοντελοποίηση προσρόφησης σε σταθερό pH

Η εξίσωση που περιγράφει την προσρόφηση δίνεται:



όπου M είναι η διαλυτή ουσία η οποία προσροφάται πάνω σε μία επιφάνεια με θέσεις (sites) προσρόφησης, S.

Σε κατάσταση ισορροπίας, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας θα αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της στο διάλυμα. Αύτη η κατάσταση περιγράφεται από τις ισόθερμους [2].

Υπάρχει μεγάλος αριθμός πρότυπων ισόθερμων εξισώσεων που χρησιμοποιούνται για να συσχετιστούν τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης σε σταθερό pH. Στην απλούστερη μορφή τους οι εξισώσεις θεωρούν στιγμιαία προσέγγιση της ισορροπίας, αλλά μπορούν επίσης να τροποποιηθούν έτσι ώστε να παρουσιάζουν μία χρονικά μεταβαλλόμενη προσέγγιση (Κινητική) της ισορροπίας [8].

#### 2.4.1.1 Μοντέλο Temkin

Η εξίσωση Temkin έχει περιγραφεί από τους Barrow(1978) και Mead(1981) όπως ακολούθως:

$$Q = k_{T1} \ln(k_{T2}C)$$

Όπου Q είναι η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας σε [g] ανά [kg] χώματος, C είναι η συγκέντρωση της ουσίας μέσα στο διάλυμα σε [mg/l] και  $k_{T1}$  και  $k_{T2}$  είναι συντελεστές [8].

#### 2.4.1.2 Μοντέλο προσρόφησης $K_d$ (Γραμμική κατανομή)

Αυτό το μοντέλο προσρόφησης χρησιμοποιείται κυρίως όταν οι συγκεντρώσεις της διαλυμένης ουσίας είναι χαμηλές στις οποίες παρατηρείται γραμμική συσχέτιση μεταξύ της προσρόφημένης και διαλυτής συγκέντρωσης. Ο συντελεστής κατανομής μεταξύ της στερεάς και της υδατικής φάσης είναι ο  $K_d$  και δίνεται από την εξίσωση [2]:

$$K_d = \frac{[S - M] \text{ } \mu\text{g/g}}{[M] \text{ } \mu\text{g/ml}}$$

Όπου το S συμβολίζει την επιφάνεια του στερεού και το M την προσροφημένη ουσία. Ο συντελεστής  $K_d$  είναι μία εμπειρική έκφραση της προσρόφησης ισορροπίας [9].



### 2.4.1.3 Μοντέλο Freundlich

Η εξίσωση του Freundlich έχει τη γενική μορφή:

$$Q = k_F C^{1/n}$$

Η εξίσωση αυτή είναι μία μη γραμμική εξίσωση (λόγω του συντελεστή  $1/n$ ) όπου  $K_f$  είναι μία σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού ( $m^3/kg$ ),  $n$  = σταθερά προσρόφησης,  $q_e$  η προσροφημένη μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητή ( $kg/kg$ ) και  $C_e$  είναι η συγκέντρωση της απομένουσας διαλυμένης ουσίας ( $kg/m^3$ ) [1].

Η εξίσωση αυτή έχει τη δυνατότητα να συσχετίζει δεδομένα προσρόφησης σχεδόν σε όλα τα εδάφη. Παρ' όλα αυτά έχει το μειονέκτημα ότι δεν καθορίζει μία μέγιστη τιμή προσρόφησης.

Πολλές φορές η εξίσωση του Freundlich χρησιμοποιείται με τη γραμμικοποιημένη μορφή:

$$\log Q = \log k_F + \frac{1}{n} \log C$$

Όταν το  $n$  είναι πολύ μεγάλο από τη γραμμικοποιημένη μορφή φαίνεται ότι το  $Q_e$  γίνεται ανεξάρτητο της συγκέντρωσης  $C_e$ . Η ισόθερμη καμπύλη ( $Q_e$ ,  $C_e$ ) γίνεται οριζόντια και η προσρόφηση ονομάζεται μη αντιστρεπτή. Όταν το  $1/n$  είναι μεγάλο, ο δεσμός προσρόφησης είναι ασθενής και το  $Q_e$  εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του  $C_e$ . Η σταθερά  $K_f$  δείχνει τη δυναμικότητα του προσροφητικού για τη συγκεκριμένη ουσία [1].

Η *κινητική μορφή* της εξίσωσης του Freundlich είναι μία διαφορική εξίσωση, όπως παρουσιάζεται παρακάτω:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \beta (k_F C^{1/n} - Q)$$

Όπου  $\beta$  είναι η κινητική σταθερά της αντίδρασης ( $days^{-1}$ ). Μία εναλλακτική μορφή της εξίσωσης του Freundlich δόθηκε από τον Barrow (1983<sup>a</sup>):

$$S_{tot} = k_F C^{1/n} t^b$$

Όπου  $S_{tot}$  είναι το άθροισμα της στιγμιαίας και χρονικά εξαρτώμενης προσρόφησης και  $b$  είναι ένας δεύτερος δείκτης για το χρόνο  $t$  [8].

#### 2.4.1.4 Μοντέλο Langmuir

Η εξίσωση του Langmuir περιγράφεται από την εξίσωση:

$$Q = Q_{\max} \left[ \frac{k_L C}{1 + k_L} \right]$$

Όπου  $Q_{\max}$  είναι η μέγιστη τιμή του  $Q$ , όταν αυξάνεται το  $C_e$ . Αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφώμενης ουσίας, (gr/Kg). Το  $k_L$  είναι μία σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνεται με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης [1].

Η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται κυρίως με τη γραμμικοποιημένη του μορφή:

$$\frac{C}{Q} = \frac{1}{Q_{\max} k_L} + \frac{C}{Q_{\max}}$$

με κλήση  $1/k_L$  και σημείο τομής με τον άξονα των  $y = \frac{1}{Q_{\max} k_L}$

Για τη διατύπωση της εξίσωσης, ο Langmuir έκανε τις παρακάτω υποθέσεις :

1. Η προσρόφηση εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων και μπορούν να κρατήσουν μόνο ένα μόριο ανά θέση. Έτσι, επιτρέπεται μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, η οποία εκφράζει και τη μέγιστη προσρόφηση.
2. Η προσρόφηση είναι αναστρέψιμη.
3. Δεν παρατηρείται πλευρική μετατόπιση των μορίων πάνω στην επιφάνεια.
4. Όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν την ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν αναπτύσσονται αντιδράσεις μεταξύ των προσροφηθέντων μορίων (δηλ. το προσροφηθέν ιόν συμπεριφέρεται ιδανικά).

Οι περισσότερες από τις παραπάνω υποθέσεις δεν εφαρμόζονται σε ετερογενείς επιφάνειες, επιτρέποντας στην εξίσωση του Langmuir να χρησιμοποιείται καθαρά για ποιοτικούς και περιγραφικούς σκοπούς [3].

Πολλοί ερευνητές έδειξαν ότι τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγραφούν με την εξίσωση του Langmuir από επιμέρους γραμμικά τμήματα, αποδίδοντας τα σε διαφορετικές θέσεις προσρόφησης. Επίσης, συμπέραναν, ότι εάν τα δεδομένα της κατακράτησης προσαρμόζονται στην εξίσωση του Langmuir, τότε λαμβάνει χώρα προσρόφηση και οι αποκλίσεις που παρατηρούνται οφείλονται πιθανότατα σε κατακρήμνιση ή σε άλλους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Προκύπτει, επομένως, ότι η εξίσωση Langmuir μπορεί να περιγράψει τόσο την προσρόφησης όσο και την κατακρήμνιση [10].

Η κινητική εκδοχή της εξίσωσης του Langmuir μπορεί να παρουσιαστεί με την παρακάτω πρώτου βαθμού διαφορική εξίσωση [8]:

$$Q = Q_{\max} \left[ \frac{k_L C - (1/\beta)(\partial Q / \partial t)}{1 + k_L C} \right]$$

#### 2.4.1.5 Εξίσωση Langmuir διπλής επιφάνειας

Σε κάποιες περιπτώσεις, όπου η απλή εξίσωση του Langmuir δεν συσχετίζει απόλυτα τα δεδομένα της προσρόφησης, χρησιμοποιείται το μοντέλο της διπλής επιφάνειας. Η εξίσωση διπλής επιφάνειας του Langmuir περιλαμβάνει δύο όρους ο καθένας με διαφορετικούς συντελεστές όπως δίνεται παρακάτω:

$$Q = Q_{\max,1} \left[ \frac{K_{L1} C}{1 + K_{L1} C} \right] + Q_{\max,2} \left[ \frac{K_{L2} C}{1 + K_{L2} C} \right]$$

Σε αυτή την περίπτωση υπάρχουν δύο μέγιστα προσρόφησης  $Q_{\max,1}$  και  $Q_{\max,2}$  με συνέπεια ο κορεσμός να προσδιορίζεται σαν το άθροισμα αυτών ( $Q_{\max,1} + Q_{\max,2}$ ). Αυτό αναπαριστά την προσρόφηση από ένα στερεό (ή το έδαφος) το οποίο περιέχει δύο ευδιάκριτους πληθυσμούς από θέσεις προσρόφησης. Ο ένας πληθυσμός δημιουργεί ισχυρούς χημικούς δεσμούς ενώ ο άλλος πολύ πιο αδύναμους (τυπικά γύρω στις 100 φορές της δύναμης, δηλαδή  $K_{L1} \approx 100 \times K_{L2}$ , αλλά με πληθυσμό τρεις φορές μεγαλύτερο των ισχυρών χημικών δεσμών, δηλαδή  $Q_{\max,2} \approx 3 \times Q_{\max,1}$ ) [8].

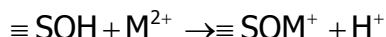
Σχηματικά, η ισόθερμος αυτής της εξίσωσης παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με την ισόθερμο του Freundlich, αλλά και σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζεται μέγιστο προσρόφησης.

#### 2.4.2 Μοντελοποίηση προσρόφησης σε μεταβλητό pH

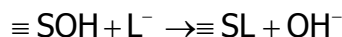
Όπως προαναφέρθηκε, τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης περιγράφουν τη διαδικασία προσρόφησης σε μεταβλητό pH. Τα πρότυπα αυτά χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν μία σειρά χημικών αντιδράσεων, που περιλαμβάνουν αποχωρισμό των πρωτονίων, αντιδράσεις προσρόφησης ανιόντων και κατιόντων μετάλλων πάνω σε οξείδια και αργίλικα ορυκτά, προσρόφηση οργανικών υποκαταστατών σε οξείδια καθώς και ανταγωνιστικές αντιδράσεις προσρόφησης σε οξείδια [6].

Όπως έχει προαναφερθεί, σε χαμηλά pH οι επιφάνειες είναι θετικά φορτισμένες και σε υψηλά pH αρνητικά φορτισμένες. Οι φορτισμένες επιφάνειες έχουν τη δυνατότητα να συμπλοκοποιήσουν κατιόντα και ανιόντα και να δημιουργήσουν επιφανειακά σύμπλοκα. Για παράδειγμα, η επιφάνεια

μπορεί να λειτουργήσει σαν ένας μονοδοντικός υποκαταστάτης και να συμπλοκοποιήσει ένα μέταλλο.

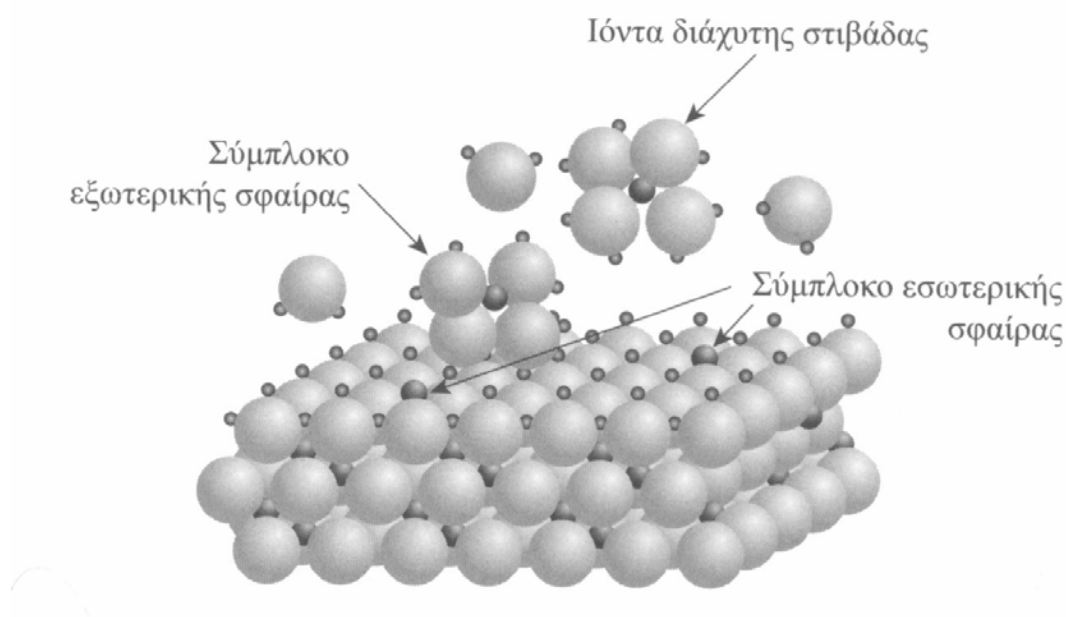


ή να ανταλλάξει υδροξύλιο με έναν υποκαταστάτη, L, σύμφωνα με την αντίδραση:



Με αυτό τον τρόπο θεωρείται η προσροφημένη ουσία ως ένα επιφανειακό σύμπλοκο που προήλθε από την αντίδραση της προσρόφησης [2].

Στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση, θεωρείται ότι υπάρχουν στιβάδες γύρω από την επιφάνεια. Συνεπώς, προκύπτουν τα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (inner sphere complex), της εξωτερικής σφαίρας (outer sphere complex) και της διάχυτης στιβάδας (diffuse layer). Τα σύμπλοκα της εσωτερικής σφαίρας έχουν άμεση επαφή με την επιφάνεια, όπου συγκρατούνται λόγω δημιουργίας ομοιοπολικού δεσμού [2]. Στα σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας, η διαλυόμενη ουσία πλησιάζει αρκετά, ώστε να σχηματίσει μία συντονισμένη διάταξη, αλλά όχι τόσο κοντά ώστε να χάσει όλα τα συντονισμένα της μόρια νερού [9]. Ορισμένα ιόντα, λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, μπορεί να μην πλησιάσουν αρκετά κοντά στην επιφάνεια ώστε να ενσωματωθούν στα συντονισμένα άτομα εσωτερικής ή εξωτερικής σφαίρας. Τα ιόντα αυτά αποτελούν τη διάχυτη στοιβάδα [2].



**Εικόνα 4** Σχηματική αναπαράσταση της επιφανειακής συμπλοκοποίησης ιόντων [2]. Τα σύμπλοκα της εσωτερικής σφαίρας (inner sphere complex) έχουν άμεση επαφή με την επιφάνεια, ενώ τα σύμπλοκα της εξωτερικής σφαίρας (outer sphere complex) δεν έχουν άμεση επαφή. Τέλος, ιόντα μπορούν να συγκρατηθούν στην διάχυτη στοιβάδα (diffuse layer) από ηλεκτροστατικές δυνάμεις.

Τα πρότυπα των συμπλόκων επιφάνειας είναι χημικά μοντέλα, που βασίζονται σε μοριακές περιγραφές του ηλεκτρικού διπλού στρώματος, όπως αυτό που προκύπτει από τα δεδομένα της προσρόφησης στην κατάσταση ισορροπίας

(Goldberg, 1992). Περιλαμβάνουν το πρότυπο της Διάχυτης Διπλής στοιβάδας (Diffuse Double Layer Model-DDLM), το πρότυπο Σταθερής Χωρητικότητας (Constant Capacitance Model-CCM) και το πρότυπο του Τριπλού στρώματος (Triple Layer Model-TLM) [6].

Οι διαφορές μεταξύ αυτών των πρότυπων μοντέλων βρίσκεται στη διπλή ηλεκτρική στοιβάδα, δηλαδή στον προσδιορισμό των ιόντων και στις ηλεκτροστατικές εξισώσεις που διέπουν το δυναμικό της επιφάνειας και το φορτίο αυτής.

#### 2.4.2.1 Υπολογισμός της σταθεράς προσρόφησης

Το μοντέλο της επιφανειακής συμπλοκοποίησης συμπεριλαμβάνει τη δημιουργία χημικών δεσμών με την επιφάνεια καθώς και την ηλεκτροστατική εξάρτηση των ιόντων του διαλύματος με αυτή. Συνεπώς, η ελεύθερη ενέργεια της προσρόφησης,  $\Delta G_{np}$ , είναι το άθροισμα δύο όρων: α) της συμπλοκοποίησης (ή ενδογενής προσρόφηση),  $\Delta G_{ev}$ , και β) της ηλεκτροστατικής (ή κουλομβικής) προσρόφησης,  $\Delta G_{el}$ , [2].

$$\Delta G_{np} = \Delta G_{ev} + \Delta G_{el}$$

Ο όρος της ενδογενούς προσρόφησης αναφέρεται στο βαθμό έλξης της διαλυτής ουσίας προς προσρόφηση με την επιφάνεια και ο ηλεκτροστατικός όρος με το βαθμό πρόσληψης υδρογόνων στην επιφάνεια, δηλαδή το ηλεκτροστατικό έργο που παράγεται κατά την μεταφορά ιόντων μέσω της κλίσης του δυναμικού της διεπιφάνειας. Επειδή αυτά τα δύο φαινόμενα είναι αδύνατο να διαχωριστούν, γι' αυτό πάντα μελετάται η αθροιστική συνεισφορά και των δύο διαδικασιών στη συνολική προσρόφηση. Μία θεωρητική προσέγγιση, θα μπορούσε να βοηθήσει στους υπολογισμούς της σταθεράς της προσρόφησης που είναι ανεξάρτητη του pH [2].

Για τις αντιδράσεις πρόσληψης και αποβολής ηλεκτρονίων (που φαίνονται παρακάτω), οι σταθερές ισορροπίας είναι:



Αυτές οι σταθερές ισορροπίας εξαρτώνται από το pH και το βαθμό κάλυψης των επιφανειακών θέσεων από πρωτόνια. Συνεπώς, δεν είναι σταθερές. Μπορούν, όμως, να εκφραστούν συναρτήσει των εγγενών σταθερών τους, που αντιστοιχούν στην προσρόφηση [9].

Η ηλεκτροστατική ελεύθερη ενέργεια είναι το ηλεκτροστατικό έργο που παράγεται κατά τη μεταφορά ιόντων μέσω της κλίσης του δυναμικού της διεπιφάνειας. Συνεπώς:

$$\Delta G_{\eta\lambda} = F\psi\psi\Delta = -RT\ln K^{\eta\lambda} \Rightarrow K^{\eta\lambda} = \exp\left(-\frac{F\psi\psi\Delta}{RT}\right)$$

όπου F είναι η σταθερά Faraday (96485 C/mol), ψ είναι το επιφανειακό δυναμικό σε Volt και Δz είναι η αλλαγή του επιφανειακού φορτίου λόγω της προσρόφησης, που στην περίπτωση του υδρογόνου είναι +1.

Σύμφωνα με την εξίσωση της ελεύθερης επιφάνειας:

$$-RT\ln K^{np} = -RT\ln K^{ev} + F\psi\psi\Delta$$

Άρα, η σταθερά της ενδογενούς προσρόφησης μπορεί να υπολογιστεί:

$$K^{ev} = K^{np} \exp\left(\frac{-F\psi}{RT}\right)$$

Μπορεί, συνεπώς, οι ενδογενείς σταθερές της οξύτητας της επιφάνειας να υπολογιστούν ως:

$$K_{a1}^{ev} = \frac{(\equiv \text{SOH})\{H_{\varepsilon}^{+}\}}{(\equiv \text{SOH}_2^{+})} = K_{a1}^{np} \exp\left(\frac{-F\psi}{RT}\right)$$

$$K_{a2}^{ev} = \frac{(\equiv \text{SO}^{-})\{H_{\varepsilon}^{+}\}}{(\equiv \text{SOH})} = K_{a2}^{np} \exp\left(\frac{-F\psi}{RT}\right)$$

όπου  $H_{\varepsilon}^{+}$  είναι η συγκέντρωση των υδρογόνων στην επιφάνεια. Όταν τα αρνητικά φορτία της επιφάνειας,  $\equiv \text{SO}^{-}$ , είναι ίσα με τα θετικά φορτία,  $\equiv \text{SOH}_2^{+}$ , τότε το καθαρό φορτίο επιφάνειας, σ, είναι ίσο με το μηδέν καθώς και το δυναμικό ψ είναι μηδέν. Από αυτές τις εξισώσεις, μπορεί να υπολογιστεί το pH του μηδενικού φορτίου:

$$\text{pH}_{\text{PZC}} = 0.5(\text{p}K_{a1}^{ev} + \text{p}K_{a2}^{ev})$$

Συνεπώς, για να υπολογιστεί η σταθερά προσρόφησης, θα πρέπει να υπολογιστεί το δυναμικό ψ, το οποίο σχετίζεται με το φορτίο επιφάνειας, σ. Αυτή τη συσχέτιση έχουν μοντελοποιήσει τα τρία μοντέλα επιφανειακή συμπλοκοποίησης.

#### 2.4.2.2 Μοντέλο Διάχυσης Διπλού Στρώματος (Diffuse Layer Model- DLM)

Το μοντέλο DLM αναπτύχθηκε από τους Huang και Stumm το 1973. Το μοντέλο DLM θεωρεί ότι όλα τα σύμπλοκα που σχηματίζονται είναι εξωτερικής επιφάνειας. Υπάρχουν δηλαδή, ιόντα που προσροφώνται σε συγκεκριμένα σημεία πάνω στην επιφάνεια και αυτά αποτελούν την επιφανειακή στιβάδα και προσδίδουν στην επιφάνεια το επιφανειακό φορτίο,  $\sigma_o$ . Αυτό το φορτίο εξισορροπείται (για να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα) από το φορτίο των ιόντων που υπάρχουν στη διάχυτη στιβάδα,  $\sigma_d$ . Τα τελευταία ιόντα είναι

προσροφημένα από την επιφάνεια λόγω της εξισορρόπησης των φορτίων. Στην εικόνα 5 παρουσιάζονται οι δύο στιβάδες του μοντέλου του μοντέλου καθώς και η κατανομή του δυναμικού της διεπιφάνειας [9]. Παρατηρείται ότι το δυναμικό στην επιφανειακή στοιβάδα παραμένει σταθερό, ενώ μειώνεται εκθετικά στη διάχυτη στοιβάδα. Μαθηματικά, η μείωση περιγράφεται:

$$\Psi(x) = \Psi_0 e^{-Kx}$$

όπου K είναι η παράμετρος ή το μήκος Debye που έχει ως μονάδα το αντίστροφο του μήκους και υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$K = \sqrt{\frac{2F^2 I 10^{-3}}{\epsilon \epsilon_0 RT}}$$

F= σταθερά του Faraday (96485 C/mol)

I=η ιοντική ισχύς του διαλύματος (mol/L)

$\epsilon$ = η διηλεκτρική σταθερά του νερού (Στους 25 °C η διηλεκτρική σταθερά του νερού έχει τιμή 78.5)

$\epsilon_0$ = η διηλεκτρική σταθερά του κενού ( $8.854 \cdot 10^{-12}$  C/V/m)

R=η σταθερά των αερίων 98.134 J/mol/K)

T= η απόλυτη θερμοκρασία (°C)

Από την εξίσωση παρατηρείται ότι το μήκος της διάχυτης στιβάδας εξαρτάται από την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Όσο μεγαλύτερη είναι η ιοντική ισχύς τόσο μικρότερο το μήκος της στιβάδας.

Το δυναμικό της επιφάνειας  $\Psi$  συσχετίζεται με το φορτίο,  $\sigma$ , με βάση τη θεωρία των Gouy- Charman που ισχύει για συμμετρικούς ηλεκτρολύτες με φορτίο Z:

$$\sigma = (8RT\epsilon_0 I 10^{-3})^{0.5} \sinh\left(\frac{Z\Psi_0 F}{2RT}\right)$$

Εάν η ιοντική ισχύς είναι χαμηλή, η εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί:

$$\sigma = \epsilon \epsilon_0 K \Psi$$

Στους 25 °C, η εξίσωση τροποποιείται:

$$\sigma = 2.5 \Psi \sqrt{I}$$

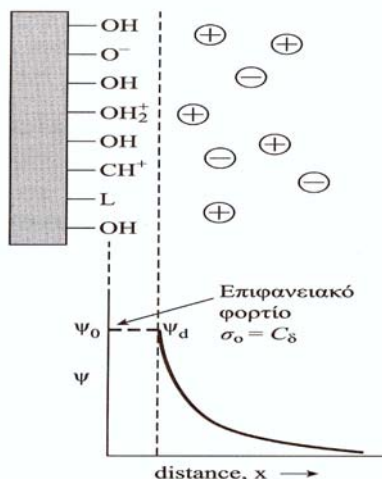
Σύμφωνα με τις παραπάνω εξισώσεις, μπορούν να υπολογιστεί το δυναμικό της επιφάνειας, εάν μετρηθεί το φορτίο της [2].

Η καθαρή επιφανειακή πυκνότητα φόρτισης του ένυδρου οξέως δίνεται από την σχέση:

$$\sigma_p = \frac{F}{AS} [(=SOH_2^+) + (=SOM^+) - (=SO^-) - (=SL^-)]$$

Δηλαδή, είναι η διαφορά των αθροισμάτων των θετικών φορτίων μείον το άθροισμα των αρνητικών φορτίων. Όπου  $\sigma_p$  είναι η καθαρή επιφανειακή φόρτιση,  $A$  είναι η ειδική επιφάνεια ( $m^2/g$ ) του στερεού και  $S$  είναι η συγκέντρωση του στερεού διαλύματος ( $g/L$ ). Τα  $(=SOH_2^+)$ ,  $(=SOM^+)$ ,  $(=SO^-)$  και  $(=SL^-)$  είναι οι πυκνότητες προσρόφησης των ειδικά προσροφημένων κατιόντων και ανιόντων εσωτερικής σφαίρας, αντίστοιχα σε μονάδες  $mol/L$ .

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται το μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης – DLM. Στο πάνω μέρος απεικονίζεται η αντικατεστημένη, αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια ενός ένυδρου οξέως με επιφανειακή φόρτιση  $\sigma_p$ . Τα  $O^-$ ,  $OH^-$ ,  $A^-$  και  $OM^+$  θεωρούνται σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας. Το επιφανειακό δυναμικό  $\psi_0$  είναι σταθερό στην επιφάνεια και μειώνεται εκθετικά στο στρώμα διάχυσης [9].



**Εικόνα 5 Μοντέλο Διάχυσης Διπλού Στρώματος (DLM) [2]**

#### 2.4.2.3 Μοντέλο Σταθερής Ηλεκτρικής Χωρητικότητας (Constant Capacitance Model-CCM)

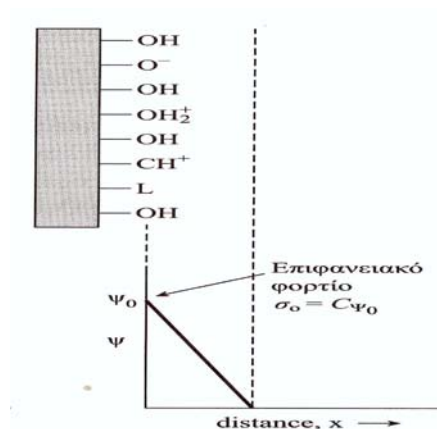
Το μοντέλο CCM είναι ίδιο με το μοντέλο διάχυσης διπλού στρώματος, με τη διαφορά ότι το δυναμικό στο στρώμα διάχυσης μειώνεται γραμμικά αντί εκθετικά με την απόσταση από την επιφάνεια. Το συγκεκριμένο μοντέλο είναι κατάλληλο για περιπτώσεις όπου το επιφανειακό δυναμικό είναι χαμηλό (μικρός αριθμός θέσεων ή ιόντα ασθενώς συνδεδεμένα κοντά σε ουδέτερο pH). Το επιφανειακό δυναμικό είναι ευθέως ανάλογο με την επιφανειακή φόρτιση:

$$\psi = \frac{\sigma_p}{C}$$

όπου  $C$  είναι η εσωτερική ηλεκτρική χωρητικότητα ( $frads/m^2$ ), [ $1 \text{ frad} = 1 \text{ coulomb/volt}$ ].



Το μοντέλο αυτό είναι κατάλληλο για διαλύματα με υψηλή ιοντική ισχύ στα οποία η διάχυτη στιβάδα έχει συμπιεστεί [2].



**Εικόνα 6 Μοντέλο Σταθερής Ηλεκτρικής Χωρητικότητας (CCM) [2]**

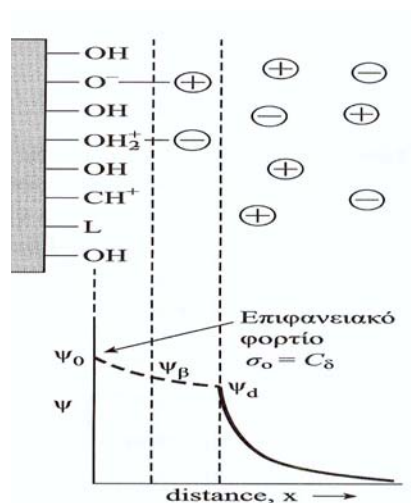
#### 2.4.2.4 Τριπλού Στρώματος (Triple Layer Model-TLM)

Το TLM αναπτύχθηκε από τους Yates et. al. και τους Davis και Leckie. Το μοντέλο αυτό, περιλαμβάνει ένα πρόσθετο επιφανειακό επίπεδο για την προσρόφηση. Το τρίτο στρώμα του μοντέλου είναι το στρώμα διάχυσης των αντίθετων ιόντων και των όμοια φορτισμένων ιόντων [9]

Η επιφανειακή στιβάδα του μοντέλου DLM έχει χωριστεί σε δύο επίπεδα, το επίπεδο  $-\alpha$  και το επίπεδο  $-\beta$ . Τα σύμπλοκα της εσωτερικής σφαίρας λειτουργούν στο επίπεδο  $-\alpha$  που βρίσκεται στην επιφάνεια, ενώ τα σύμπλοκα της εξωτερικής σφαίρας λειτουργούν στο επίπεδο  $-\beta$ . τέλος υπάρχει και η διάχυτη στιβάδα, όπου τα ιόντα προσροφώνται λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Οι συσχετίσεις δυναμικού και φορτίου είναι:

$$\begin{aligned}\sigma_0 &= C_1(\psi_0 - \psi_\beta) \\ \sigma_\beta &= C_1(\psi_\beta - \psi_0) + C_2(\psi_\beta - \psi_d) \\ \sigma_d &= C_2(\psi_d - \psi_\beta)\end{aligned}$$

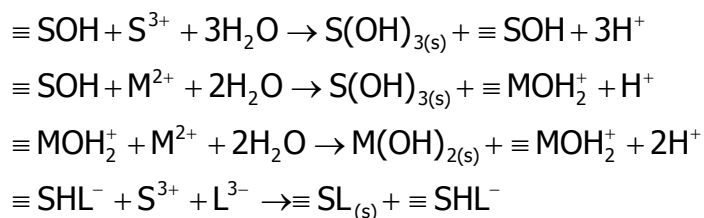
Οι παράμετροι  $C_1$  και  $C_2$  είναι οι σταθερές ηλεκτρικής χωρητικότητας ( $F/m^2$ ) και ουσιαστικά αποτελούν παραμέτρους βαθμονόμησης του μοντέλου. Το μοντέλο TLM υπάρχει σε διάφορες παραλλαγές. Παραπάνω περιγράφηκε μία παραλλαγή στην οποία η τρεις επιφάνειες λειτουργούν σαν τρία CCM μοντέλα [2].



Εικόνα 7 Μοντέλο Τριπλού Στρώματος (TLM) [2]

## 2.5 Κατακρήμνιση Ανιόντων και κατιόντων στην επιφάνεια οξειδίων

Σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ανιόντων και μετάλλων υπάρχει περίπτωση τα ιόντα αυτά να κατακρημνιστούν στην επιφάνεια των οξειδίων. Είναι δυνατόν να διαχωριστεί η προσρόφηση από την κατακρήμνιση σαν διαδικασίες, αλλά για να γίνει η μοντελοποίηση της διαδικασίας χρησιμοποιούνται οι έννοιες της επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Στην περίπτωση των ανιόντων το προσροφημένο ανιόν μπορεί κατακρημνιστεί στην επιφάνεια των οξειδίων, ενώ στην περίπτωση των μετάλλων η διαδικασία ακολουθεί τρία στάδια. Πρώτα γίνεται η κατακρήμνιση του οξειδίου στην επιφάνεια, μετά συμβαίνει η προσρόφηση του μετάλλου στο στερεό και τέλος η κατακρήμνιση του προσροφημένου μετάλλου στην επιφάνεια [2]. Οι ακόλουθες αντιδράσεις ισχύουν για τη μοντελοποίηση της επιφανειακής κατακρήμνισης:



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup> – ΦΩΣΦΟΡΟΣ

### 3.1 Γενικά

Ο φώσφορος είναι ένα θρεπτικό συστατικό το οποίο χρησιμοποιείται από όλους τους οργανισμούς για τη φυσική εξέλιξη της ζωής. Είναι ένα φυσικό στοιχείο το οποίο συναντάται στους βράχους, το έδαφος και την οργανική ύλη. Λόγω του ότι προσκολλάται σφιχτά στα σωματίδια του χώματος και χρησιμοποιείται από τα φυτά, η συγκέντρωσή του στα γλυκά νερά είναι γενικά πολύ χαμηλή. Παρόλα αυτά, ο φώσφορος χρησιμοποιείται εκτενώς στα λιπάσματα και σε άλλα χημικά, για αυτό μπορεί να βρεθεί σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε περιοχές με ανθρώπινες δραστηριότητες. Φαινομενικά αυτές οι δραστηριότητες είναι ακίνδυνες αλλά το άθροισμα αυτών είναι αρκετά καταστροφικό για τα υδάτινα οικοσυστήματα.

Όλες οι ενώσεις του φωσφόρου συναντώνται στα νερά είτε διαλυτές, είτε σαν σωματίδια, είτε στο σώμα των υδρόβιων οργανισμών. Ο φώσφορος όπως και το άζωτο, είναι βασικό στοιχείο για την ανάπτυξη των αλγών και η περιεκτικότητά τους στα νερά αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στον ευτροφισμό των επιφανειακών υδάτων. Η μεγαλύτερη ποσότητα ανόργανου φωσφόρου οφείλεται στα ανθρώπινα λύματα και προέρχεται από τη διάσπαση των πρωτεϊνών κατά το μεταβολισμό.

Η σωματιδιακή μορφή του φωσφόρου περιλαμβάνει το ζωντανό ή νεκρό φυτοπλαγκτόν, τον κατακρημνιζόμενο (precipitates) φώσφορο, ο προσροφούμενος σε σωματίδια φώσφορος και ο άμορφος φώσφορος. Στη διαλυτή μορφή περιλαμβάνεται ο ανόργανος φώσφορος και ο οργανικός. Συνήθως στα φυσικά ύδατα ο φώσφορος συναντάται με τη μορφή των φωσφορικών ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) τα οποία χωρίζονται σε ανόργανα φωσφορικά (συμπεριλαμβανομένων των ορθοφωσφορικών και των πολυφωσφορικών) και σε φωσφορικά συμπλοκοποιημένα σε οργανικές ουσίες (organically-bound phosphate) [11].

### 3.2 Είδη φωσφορικών

#### Οργανικά Φωσφορικά

Είναι τα φωσφορικά που εντοπίζονται στους ιστούς των φυτών και των ζώων. Βασικά σχηματίζονται λόγω των βιολογικών διεργασιών αλλά επίσης σχηματίζονται στα νερά των στραγγισμάτων, λόγω του κύριου όγκου των υγρών αποβλήτων καθώς και των υπολειμμάτων τροφών. Ένας άλλος τρόπος σχηματισμού των οργανικών φωσφορικών είναι από τα ορθοφωσφορικά μέσω των διαδικασιών βιολογικής επεξεργασίας. Τα οργανικά φωσφορικά μπορεί να είναι αποτέλεσμα των οργανικών φυτοφαρμάκων τα οποία περιέχουν φωσφορικά [11].

#### Ανόργανα Φωσφορικά

Είναι εκείνα που δεν σχετίζονται με την οργανική ύλη. Περιλαμβάνουν τα ορθοφωσφορικά και τα πολυφωσφορικά. Τα **ορθοφωσφορικά** μερικές φορές αναφέρονται και σαν 'ενεργός φώσφορος', είναι το πιο σταθερό είδος

φωσφορικών και είναι η μορφή η οποία χρησιμοποιείται από τα φυτά. Τα ορθοφωσφορικά σχηματίζονται μέσω φυσικών διαδικασιών και βρίσκονται συχνά στα αποχετευτικά ύδατα. Τα **πολυφωσφορικά** (επίσης γνωστά και σαν μεταφωσφορικά ή συμπυκνωμένα φωσφορικά)(metaphosphates or condensed phosphates) δημιουργούν πολύ ισχυρούς δεσμούς με κάποια μεταλλικά ιόντα. Τα πολυφωσφορικά χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού σε λέβητες και στα απορρυπαντικά. Στο νερό τα πολυφωσφορικά είναι ασταθή και τελικά μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά.

Τα φωσφορικά δεν είναι τοξικά στους ανθρώπους και τα ζώα εάν δεν βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα. Σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να δημιουργηθούν προβλήματα χώνευσης.

Στα γλυκά νερά και τα ποτάμια, ο φώσφορος εμφανίζεται συχνά ως περιοριστικός παράγοντας, γιατί βρίσκεται σε μικρότερη ποσότητα συγκριτικά με τις ανάγκες των φυτών. Εάν στα νερά προστεθεί μεγάλη ποσότητα φωσφόρου και νιτρικών τότε τα άλγη και τα υδρόβια φυτά μπορεί να παραχθούν σε μεγάλες ποσότητες. Μετά το θάνατο των αλγών, τα βακτήρια που τα αποσυνθέτουν καταναλώνουν οξυγόνο. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται eutrophication. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μπορεί να μειωθεί σε σημαντικό βαθμό, τα ψάρια και οι ζωντανοί οργανισμοί να μην μπορούν να αναπνεύσουν με αποτέλεσμα το θάνατο αυτών. Η έλλειψη οξυγόνου στα βαθιά νερά μπορεί να οδηγήσει σε απελευθέρωση του φωσφόρου που βρισκόταν παγιδευμένος στο ίζημα, με αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση του διαθέσιμου φωσφόρου [11].

### 3.3 Τρόποι μέτρησης του φωσφόρου

Υπάρχουν αρκετά είδη φωσφόρου που μπορούν να μετρηθούν. Στον ολικός φώσφορο (TP) μετρώνται όλα τα είδη του φωσφόρου, διαλυμένου ή σωματιδιακού, που βρίσκονται σε ένα δείγμα. Στο διαλυτό ανόργανο φώσφορο (DIP) μετρούνται τα ορθοφωσφορικά.

Ο φώσφορος και τα ορθοφωσφορικά μπορούν συχνά να μετρηθούν χρησιμοποιώντας την χρωματογραφική μέθοδο, σύμφωνα με την οποία το χρώμα του επεξεργασμένου δείγματος υποδεικνύει τη συγκέντρωση της παραμέτρου. Εάν μετρείται ο ολικός φώσφορος, όλες οι μορφές του φωσφόρου μετατρέπονται σε διαλυμένα ορθοφωσφορικά με τη βοήθεια οξέος και θερμότητας. Με την προσθήκη ενός χημικού μέσα στο δείγμα, το χρώμα του δείγματος αλλάζει. Όσο πιο σκούρο είναι το χρώμα τόσο περισσότερος φώσφορος περιέχεται μέσα σε αυτό. Αυτό το πείραμα μπορεί να γίνει συγκρίνοντας το χρώμα των δειγμάτων, αλλά η πιο ασφαλής μέθοδος είναι χρησιμοποιώντας έναν ηλεκτρονικό χρωματογράφο, ο οποίος χρησιμοποιεί μία φωτεινή πηγή για να υπολογίσει τη συγκέντρωση, βασιζόμενος στην ποσότητα του φωτός που απορροφάται από το δείγμα [11].

### 3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση του φωσφόρου.

#### ♦ Υγρά απόβλητα και σηπτικά συστήματα

Αστικά και βιομηχανικά απόβλητα είναι πολύ σημαντικές πηγές φωσφόρου στα επιφανειακά ύδατα. Όπως ήδη αναφέρθηκε, σχηματίζονται λόγω των βιολογικών διεργασιών αλλά και στα νερά των στραγγισμάτων με τη συνεισφορά του κύριου όγκου των υγρών αποβλήτων καθώς και των υπολειμμάτων τροφών. Ο φώσφορος είναι απαραίτητος στη διαδικασία του μεταβολισμού και για αυτό το λόγο βρίσκεται πάντα στα περιττώματα των ζώων. Τα ορθοφωσφορικά και τα πολυφωσφορικά δημιουργούνται από τα απορρυπαντικά [11].

#### ♦ Απορρυπαντικά

Ορθοφωσφορικά και μερικά από τα βασικά πολυφωσφορικά είναι τα βασικά συστατικά των οικιακών καθαριστικών προϊόντων. Τις δεκαετίες του 1950 και του 1960, το φωσφορικό νάτριο χρησιμοποιήθηκε σαν το κυρίαρχο συστατικό των οικιακών απορρυπαντικών με σκοπό την αύξηση της καθαριστικής δύναμης. Η εκτεταμένη χρήση των απορρυπαντικών οδήγησε σε μεγάλο πρόβλημα ευτροφισμού όπου το 1960 έγιναν προσπάθειες από τις κυβερνήσεις, τους κατασκευαστές απορρυπαντικών και τους καταναλωτές για να μειωθεί η χρήση του φωσφόρου στα απορρυπαντικά. Για την αποφυγή παρόμοιων καταστάσεων, σε πολλές χώρες τέθηκε όριο για τη συγκέντρωση του φωσφόρου που πρέπει να χρησιμοποιείται στα απορρυπαντικά [11].

#### ♦ Φυτοφάρμακα

Στα φυτοφάρμακα ο φώσφορος υπάρχει με τη μορφή των ορθοφωσφορικών. Τα φωσφορικά δεν είναι ευκίνητα στο έδαφος και έχουν την τάση να παραμένουν προσκολλημένα στους κόκκους του χώματος παρά να διαλύονται στο νερό. Παρ' όλα αυτά, εάν προστεθεί αρκετή ποσότητα φυτοφαρμάκων στο έδαφος, τότε τα φωσφορικά μεταφέρονται είτε μέσω επιφανειακής απορροής, στα επιφανειακά ύδατα είτε μέσω της 'εισχώρησής' τους στο έδαφος και από εκεί στα υπόγεια ύδατα, με αποτέλεσμα τόσο την μόλυνση αυτών όσο και τη μόλυνση των επιφανειακών υδάτων εάν αυτά καταλήγουν σε ποτάμια ή λίμνες [11].

#### ♦ Κτηνοτροφικά λύματα

Ο φώσφορος είναι βασικό στοιχείο που λαμβάνει χώρα στη μεταβολική διαδικασία, και γι' αυτό το λόγο βρίσκεται στα περιττώματα των ζώων. Συνεπώς, οι μεγάλες κτηνοτροφικές μονάδες μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα ευτροφισμού στα γύρω επιφανειακά ύδατα, καθώς μεγάλες ποσότητες φωσφόρου καταλήγουν σε αυτά με επιφανειακή απορροή, αλλά πρόβλημα ρύπανσης μπορεί να δημιουργηθούν και στα υπόγεια ύδατα [11].

♦ Βιομηχανικά απόβλητα

Συχνά στο νερό προστίθενται πολυφωσφορικά προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός οξειδίων του σιδήρου ή ανθρακικού ασβεστίου. Εάν αυτό το νερό διοχετευθεί σε ποτάμια ή λίμνες, πολυφωσφορικά εισέρχονται στα ύδατα και μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά [11].

♦ Φωσφορικά πετρώματα

Η εξόρυξη φωσφορικών πετρωμάτων, η συμπύκνωση και η κατεργασία είναι πηγές φωσφορικών στα ποτάμια σε ορισμένες περιοχές. Το πιο γνωστό πέτρωμα που περιέχει φώσφορο είναι ο απετίτης (apatite) ( $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ) [11].

♦ Επεξεργασία πόσιμου νερού

Μικρές ποσότητες ορθοφωσφορικών ή συγκεντρωμένων πολυφωσφορικών προστίθενται σε ορισμένα αποθέματα νερού με σκοπό να παρεμποδιστεί η διάβρωση στις σωληνώσεις και τα επικαθήματα στους λέβητες [11].

♦ Φωτιά σε δασικές εκτάσεις

Οι φωτιές σε δασικές εκτάσεις μπορεί να προκαλέσουν διάβρωση του εδάφους, η οποία θα απελευθερώσει φώσφορο πάνω στα σωματίδια του χόματος [11].

### 3.5 Όρια Ποιότητας νερών

Κανένα έθνος ή πολιτεία δεν έχει θεσπίσει συγκεκριμένα όρια για τη συγκέντρωση του φωσφόρου στα νερά. Παρ' όλα αυτά, προκειμένου να ελεγχθεί το φαινόμενο του ευτροφισμού, η ΕΡΑ έχει κάνει τις παρακάτω συστάσεις:

Ο ολικός φώσφορος δεν θα πρέπει να ξεπερνάει τα 0,05mg/l (σαν φώσφορος) σε ένα ρυάκι στο σημείο όπου εισέρχεται σε μία λίμνη ή σε κάποια δεξαμενή. Σε περίπτωση που δεν εισέρχεται σε λίμνη ή 'δεξαμενή' ο ολικός φώσφορος δεν θα πρέπει να ξεπερνάει το 0,1mg/l [12].

### 3.6 Ευτροφισμός

Ο ευτροφισμός είναι μία διαδικασία η οποία συμβαίνει λόγω της συσσώρευσης θρεπτικών στα φυσικά νερά (λίμνες ή ποτάμια) [14]. Είναι μία φυσική διαδικασία που συμβαίνει με γεωλογικούς ρυθμούς, η οποία όμως επιταχύνθηκε από την ανθρώπινη δραστηριότητα [9]. Λόγω της διάβρωσης του εδάφους και της βιολογικής παραγωγής, τα υδατικά συστήματα γεμίζουν με ιζήματα υπό φυσιολογικές συνθήκες, σε διάστημα χιλιάδων χρόνων. Καθώς οι λίμνες γεμίζουν, το μέσο βάθος και ο μέσος χρόνος παραμονής του υδατικού σώματος ελαττώνονται. Τα ιζήματα βρίσκονται σε μεγαλύτερη επαφή με τα υπερκείμενα ύδατα και τα θρεπτικά συστατικά ανακυκλώνονται υπό αναερόβιες συνθήκες μέσω διάχυσης. Με την προσθήκη των ανθρωπογενών θρεπτικών συστατικών, η ανάπτυξη της άλγης επιταχύνεται ακόμα περισσότερο. Συνεπώς, μία

διαδικασία που θα γινόταν σε χρονικό διάστημα της κλίμακας γεωλογικών χρόνων επιταχύνεται σε κλίμακα μερικών δεκαετιών και το υδατικό σύστημα γίνεται υπερβολικά βιολογικώς παραγωγικό. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ευτροφισμός (Eutrophication) που προέρχεται από τον ελληνικό όρο που σημαίνει καλοθερμμένος. Η διαδικασία αυτή έχει αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητα του νερού, όπως (1) την υπερβολική ανάπτυξη φυτών με άμεση συνέπεια το πράσινο χρώμα των υδάτων, τη μειωμένη διαφάνεια και τον υπερβολικό αριθμό ζιζανίων, (2) την απώλεια του διαλυμένου οξυγόνου στο υπολίμνιο με άμεση συνέπεια τη δημιουργία ανοξικών συνθηκών, (3) την απώλεια βιοποικιλότητας, δηλαδή θάνατος των ψαριών. Λόγω του θανάτου των αλγών δημιουργούνται βακτήρια που τα αποσυνθέτουν, τα οποία χρησιμοποιούν το διαλυμένο οξυγόνο και μειώνουν τη συγκέντρωση αυτού σε υπερβολικό βαθμό με αποτέλεσμα την εξάλειψη των ψαριών και (4) δημιουργία οσμής και γεύσης [9].

Όπως αναφέρθηκε, για την ανάπτυξη των αλγών απαιτείται η ύπαρξη πρωτογενών θρεπτικών συστατικών, κυριότερα από τα οποία είναι ο άνθρακας, το άζωτο, ο φώσφορος και το πυρίτιο. Είναι γνωστό, ότι η σχέση αζώτου/φωσφόρου στους ιστούς των φυτοπλαγκτονικών και υδρόβιων φυτικών οργανισμών είναι, 1 άτομο φωσφόρου προς 16 άτομα αζώτου ( $\frac{N}{P} = \frac{1}{16}$ ) και οι οργανισμοί καταναλώνουν αυτή την αναλογία θρεπτικών για να αναπτυχθούν. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η αναλογία των πρωτογενών θρεπτικών υλικών στη σύνθεση των φυκών[13].

Τροφικό Υλικό	Σύνθεση Βιομάζας Φυκών, % κατά βάρος
Άνθρακας	35-50
Άζωτο	0.3-10
Φώσφορος	0.5-1.0
Πυρίτιο	0.1-14

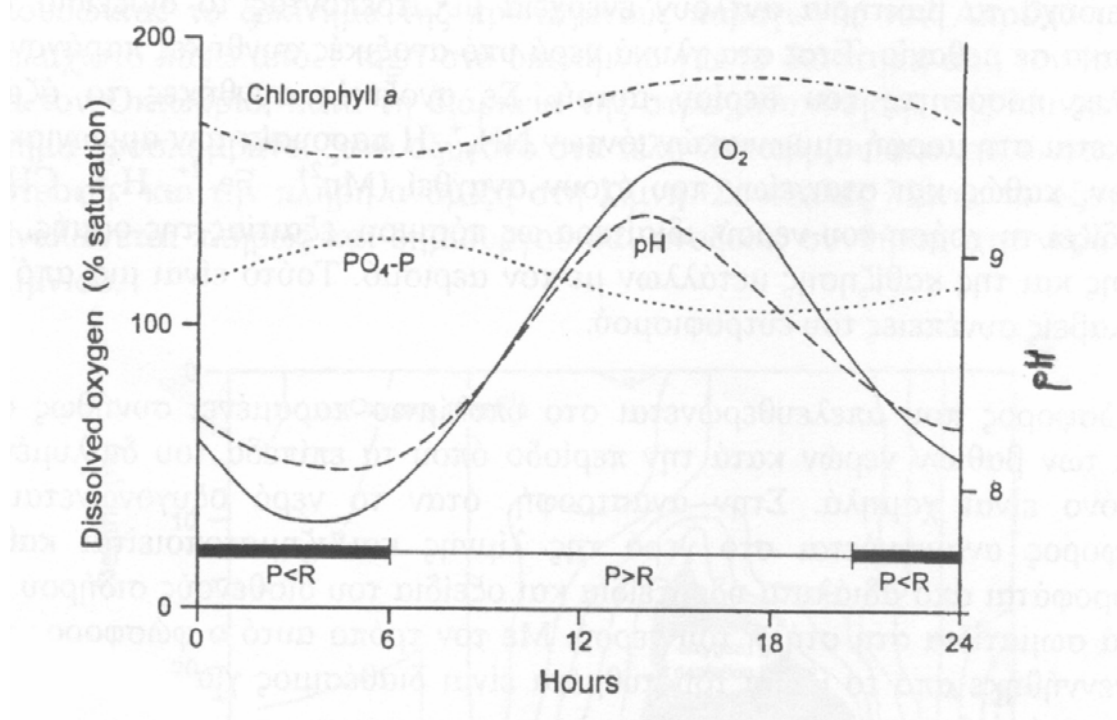
Πίνακας 1 Πρωτογενή Θρεπτικά για τη Σύνθεση [13]

### 3.7 Ευτροφισμός Ποταμών

Ευτροφισμός σε ρέοντα ύδατα άρχισε να εμφανίζεται κατά τη δεκαετία του '70, ιδιαίτερα στις ανεπτυγμένες χώρες ως συνέπεια των αυξημένων επιπέδων θρεπτικών (φωσφορικών και νιτρικών) που εισέρχονταν στα ποτάμια. Στα μικρά ποτάμια ο ευτροφισμός οδηγεί στην ανάπτυξη μακρόφυτων, ενώ στα μεγάλα ποτάμια παράγεται φυτοπλαγκτόν και τα επίπεδα της χλωροφύλλης, μπορούν να φτάσουν σε πολύ υψηλές τιμές, πάνω από 200 mg/m<sup>3</sup>.

Ο ευτροφισμός μπορεί να προκαλέσει μεγάλες διακυμάνσεις στις τιμές του διαλυμένου οξυγόνου και του pH στα ποτάμια κατά τη διάρκεια του εικοσιτετράωρου. Κατά τη διάρκεια της ημέρας, η πρωτογενής παραγωγή (P) υπερβαίνει κατά πολύ τη βακτηριακή αποσύνθεση των νεκρών φυκών (R) και ο υπερκορεσμός σε οξυγόνο μπορεί να φτάσει το 200% ή παραπάνω, με τιμές pH που υπερβαίνουν το 10, χωρίς το απόγευμα. Κατά τη διάρκεια της νύχτας αυτό

αντιστρέφεται και το επίπεδο του διαλυμένου οξυγόνου φτάνει στο 50% της τιμής κορεσμού του, ενώ το pH μπορεί να πέσει κάτω από 8,5. Η εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζει αυτές τις διακυμάνσεις [13].



**Εικόνα 8 Ημερήσιος κύκλος διαλυμένου οξυγόνου και pH ως συνέπεια του ευτροφισμού[13]**

Οι μεταβολές στην ποιότητα του νερού που προκαλούνται από τον ευτροφισμό μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στα ψάρια ενός ποταμού. Αυτό γιατί εκλύεται αέρια αμμωνία η οποία είναι πολύ τοξική για τα ψάρια. Η μεγάλη ποσότητα φυτοπλαγκτόν σε ευτροφικά ποτάμια με μικρή ταχύτητα ροής μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην άμεση χρήση του ποταμού ως πηγή πόσιμου νερού ή νερού για χρήση σε άλλες διεργασίες [13].

### 3.8 Βιοχημικοί κύκλοι

#### 3.8.1 Σύντομη Περιγραφή

Ο όρος βιογεωχημικός κύκλος αναφέρεται στις κυκλικές διαδρομές που πραγματοποιούν τα θρεπτικά συστατικά των οργανισμών και περιλαμβάνει τη διέλευσή τους από τους οργανισμούς και το αβιοτικό περιβάλλον. Το συνθετικό 'βιο' αναφέρεται στους ζωντανούς οργανισμούς και το 'γεω' στα πετρώματα, το έδαφος, τον αέρα και τα νερά [14].

#### 3.8.2 Σημασία των βιογεωχημικών κύκλων

Η κυκλική ροή, την οποία ακολουθούν τα θρεπτικά συστατικά, είναι εξαιρετικής σημασίας για τη λειτουργία του οικοσυστήματος, καθώς η ενέργεια από μόνη της δεν είναι αρκετή. Αντίθετα, όμως με την ενέργεια, η οποία παρέχεται συνεχώς στο οικοσύστημα, τα θρεπτικά συστατικά υπάρχουν σε πεπερασμένη



και συγκεκριμένη ποσότητα και δεν μπορούν να αντικατασταθούν εύκολα. Έτσι η ανακύκλωση των θρεπτικών συστατικών επιβάλλεται από την ανάγκη συνεχούς λειτουργίας του οικοσυστήματος [14].

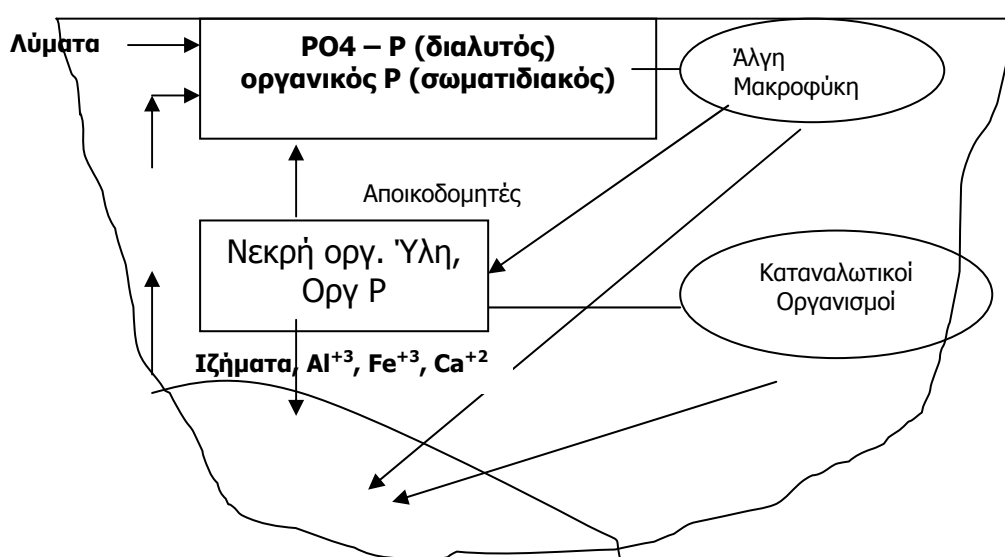
### 3.8.3 Θρεπτικά συστατικά των βιογεωχημικών κύκλων

Τα σημαντικότερα θρεπτικά συστατικά που ανακυκλώνονται μέσω των βιογεωχημικών κύκλων είναι ο κύκλος του άνθρακα, το άζωτο, ο φώσφορος, το θείο και φυσικά το υδρογόνο και το οξυγόνο. Τα θρεπτικά συστατικά μπορεί να βρίσκονται δεσμευμένα για κάποιο χρονικό διάστημα στους ζωντανούς ιστούς των οργανισμών και να απελευθερώνονται είτε μετά το θάνατό τους, είτε κατά τη διάρκεια της ζωής τους μέσω φυσικών διεργασιών, όπως η αναπνοή. Αξίζει να σημειωθεί ότι το οξυγόνο και το υδρογόνο ανακυκλώνονται και αυτόνομα, σαν ανεξάρτητα στοιχεία, αλλά και μέσω του βιογεωχημικού κύκλου του νερού (κύκλος υδρογόνου) [14].

## 3.9 Κύκλος του φωσφόρου

### 3.9.1 Σύνοψη περιγραφή-ορισμός

Κύκλος του φωσφόρου ονομάζουμε την κυκλική μεταφορά του φωσφόρου από το έδαφος και τα φωσφορικά πετρώματα στα φυτά και τα ζώα. Η παραγωγή πολλών οικοσυστημάτων ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από το φώσφορο, γι' αυτό και θεωρείται ο μεγάλος ρυθμιστής των άλλων βιογεωχημικών κύκλων. Πολλοί επιστήμονες θεωρούν το φώσφορο ως τον αδύνατο κρίκο στην αλυσίδα της ζωής πάνω στη γη, διότι ο κύκλος του είναι σχετικά ατελής και ανοιχτός [15].



**Εικόνα 9 Αναπαράσταση του κύκλου του φωσφόρου σε υδατικά περιβάλλοντα [15]**

### 3.9.2 Ο κύκλος του φωσφόρου στη φύση

Όλο το απόθεμα του φωσφόρου περιέχεται στη λιθόσφαιρα και εισέρχεται στην κυκλοφορία της Βιόσφαιρας με την απόπλυση της επιφάνειας του εδάφους. Μέσω της ροής του νερού φτάνει στα χερσαία και υδατικά οικοσυστήματα, απορροφάται από τα φυτά και στη συνέχεια περνά μέσα από τις τροφικές αλυσίδες. Όπως και στους άλλους κύκλους, οι διάφοροι αποσυνθέτες στο έδαφος ή στο νερό διασπούν τη νεκρή οργανική ύλη και παράγουν ανόργανο φώσφορο διαθέσιμο για τα φυτά. Χρησιμοποιείται από τους παραγωγικούς οργανισμούς με την μορφή, κατά κανόνα, των διαλυτών ορθοφωσφορικών. Η μετατροπή αδιάλυτων ενώσεων του σε ορθοφωσφορικά πραγματοποιείται από μικροοργανισμούς. Η αποσύνθεση των νεκρών οργανισμών και των απορριμμάτων τους αποδίδει στο περιβάλλον το φώσφορο με τη μορφή των ορθοφωσφορικών, τα οποία όμως εύκολα σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις με ιόντα ασβεστίου και αργιλίου, πολύ συνηθισμένα στο έδαφος.

Η ανακύκλωση είναι σχεδόν πλήρης στα χερσαία οικοσυστήματα, όπου οι σκελετοί των νεκρών ζώων αποσυντίθενται και ο φώσφορος που περιέχουν γίνεται εκ νέου εκμεταλλεύσιμος. Το ίδιο συμβαίνει και στα γλυκά νερά ή στις ρηχές θάλασσες, όπου οι αποθέσεις δεσμευμένου φωσφόρου μπορούν σχετικά εύκολα να επανέλθουν στις τροφικές αλυσίδες. Αντίθετα στους ωκεανούς, που αντιπροσωπεύουν το 85% της επιφάνειας, υπάρχει μία διαρκής απώλεια φωσφόρου, που οφείλεται στη συσσώρευση οργανικής ύλης και κυρίως νεκρών σωμάτων, οστών κ.λ.π. στις αβύσσους και γενικά στα μεγάλα βάθη. Τα ανοδικά θαλάσσια ρεύματα που εμπλουτίζουν με θρεπτικά άλατα τα ρηχά νερά των υφαλοκρηπίδων, δεν μπορούν να επαναφέρουν τις βαθιές αποθέσεις στο βιογεωχημικό κύκλο του φωσφόρου. Έτσι οι φωσφορικές ενώσεις που αποτίθενται στους βυθούς αποσύρονται από τη Βιόσφαιρα. Βέβαια, η ανακύκλωση τους μπορεί και πάλι να γίνει, μέσω των τεκτονικών ανοδικών κινήσεων των ιζημάτων, αλλά σε γεωλογική κλίμακα πλέον, δηλαδή, σε δεκάδες ή σε εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια. Ο κύκλος, λοιπόν του φωσφόρου, παραμένει εν μέρει και βραχυπρόθεσμα ανοικτός.

Ένα σημαντικό μέρος του φωσφόρου επιστρέφει από τη θάλασσα στη στεριά μέσω των θαλάσσιων πουλιών, που καταναλώνουν ψάρια και αφήνουν τα απόβλητά τους στα ακτές. Ωστόσο, αυτές οι μετακινήσεις φωσφόρου είναι ανεπαρκείς για να αντισταθμίσουν τις απορροές από τη στεριά προς τη θάλασσα.

Η ανθρώπινη δραστηριότητα επιβαρύνει την ατέλεια του κύκλου του φωσφόρου. Μεγάλες ποσότητες φωσφορούχων ουσιών εξορύσσονται από τα φυσικά αποθέματα της λιθόσφαιρας, μετατρέπονται σε φωσφορικά άλατα από τη βιομηχανία λιπασμάτων ή απορρυπαντικών και τελικά καταλήγουν στην υδρόσφαιρα και εν μέρει στο βυθό των ωκεανών.

Ο φώσφορος φαίνεται να αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα σε περισσότερες περιπτώσεις από κάθε άλλο στοιχείο. Μία αιτία είναι η ευκολία σχηματισμού αδιάλυτων ενώσεων, πράγμα που παρεμποδίζει την απόληψή του από τα φυτά και την μεταφορά του με τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Μία άλλη αιτία είναι ότι δεν σχηματίζει στο φυσικό περιβάλλον αέριες ενώσεις, πράγμα που του στερεί την δυνατότητα της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας [15].

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> –ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΟΥ****4.1. Γενικά**

Τα θρεπτικά των φυτών από τα χημικά λιπάσματα ή την κοπριά προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα με την παραμονή τους στο έδαφος, αλλά ρυπαίνουν το περιβάλλον εάν εισέλθουν σε επιφανειακά υδάτινα οικοσυστήματα ή σε υπόγεια νερά. Έχουν μελετηθεί ιδιαίτερα τα νιτρικά, ως θρεπτικά συστατικά αλλά και ως ρύποι, λόγω της μεγάλης διαλυτότητας και διηθητικότητας τους αλλά επίσης και της ικανότητάς τους να μετατρέπονται σε επικίνδυνες πτητικές ουσίες [8].

Η μελέτη του φωσφόρου ως θρεπτικό συστατικό των φυτών και συστατικό των εδαφών, είναι περίπλοκη επειδή η παραμονή του στο έδαφος είναι μεγάλη, λόγω της ρόφησης, και της τάσης του να κινείται με το νερό υπό τη μορφή κολλοειδών ή σωματιδίων [8].

**4.2 Προσρόφηση του φωσφόρου στο έδαφος**

Η προσρόφηση είναι η διαδικασία στην οποία ενεργά χημικά προσκολλώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων, μερικές φορές σε σχετικά ακίνδυνα στερεά. Τα μικρά σωματίδια έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και γι' αυτό το λόγο η προσροφητική ικανότητα τους είναι αρκετά μεγάλη (αυτό εξαρτάται βέβαια και από τη χημική σύσταση των σωματιδίων). Εκτός από τα ακίνητα σωματίδια που υπάρχουν στο εδαφικό πλαίσιο, υπάρχουν ανταγωνιστικές θέσεις προσρόφησης (sites) και σε μη ρυπογόνα ιζήματα (non-polluting sediments) και κολλοειδή τα οποία κινούνται σχετικά ελεύθερα στη ροή του νερού κατά μήκος της επιφάνειας του ή διαμέσου αυτού. Μικρά σωματίδια εδάφους αποκολλούνται άμεσα για να μετατραπούν σε κινούμενα σωματίδια ή κολλοειδή, και η κοπριά, που χρησιμοποιείται για την καλλιέργεια της γης, μαζί με τα απόβλητα, περιέχουν επιπρόσθετα σωματίδια κολλοειδών. Παρ' όλα αυτά, η βιβλιογραφία έχει επικεντρωθεί στην προσρόφηση σε ακίνητα συστατικά του εδάφους, με λίγες μόνο αναφορές σε ιζήματα τα οποία κινούνται λόγω επιφανειακής απορροής.

Όπως και σε άλλα ενεργά χημικά συστατικά, ο βαθμός με τον οποίο ο φώσφορος προσροφάται σε σχέση με το διαλυτό μεταξύ φώσφορο είναι αυστηρά μη γραμμικός, καθώς τα επίπεδα της ενέργειας διαφέρουν μεταξύ διαφορετικών θέσεων προσρόφησης πάνω σε στερεές επιφάνειες, με τις θέσεις υψηλής ενέργειας να καταλαμβάνονται πριν τις θέσεις χαμηλής ενέργειας [8]. Αυτή η μη γραμμικότητα εκφράζεται μαθηματικά από ένα μεγάλο αριθμό εναλλακτικών εξισώσεων (ισόθερμες), με λογαριθμικούς ή άλλους μετασχηματισμούς με σκοπό τη γραμμικοποίησή τους.

Για το φώσφορο η διαδικασία προσρόφησης είναι περίπλοκη για ένα λόγο. Φαινομενικά, η προσρόφηση του φωσφόρου μπορεί να θεωρηθεί ως ο συνδυασμός πολλών διεργασιών, συμπεριλαμβανομένου μία γρήγορη (σχεδόν στιγμιαίας) αντιστρέψιμης πραγματικής διαδικασίας προσρόφησης πάνω σε επιφανειακά σωματίδια εδάφους και πολλών πιο αργών (χρονικά εξαρτώμενων) διαδικασιών, ορισμένες από τις οποίες οδηγούν στην εναπόθεση του φωσφόρου στο εσωτερικό των σωματιδίων. Αυτή η πιο αργή

διαδικασία ονομάζεται από πολλούς συγγραφείς 'αργή προσρόφηση', 'αργή αντίδραση', 'εναπόθεση', 'δέσμευση', 'κατακρήμνιση' ή 'διάχυση στερεής κατάστασης'. Οι γνώμες διαφέρουν για το βαθμό στον οποίο η διαδικασία είναι αντιστρεπτή [8].

Η διαφορά ανάμεσα στη γρήγορη και την αργή διαδικασία της προσρόφησης και μεταξύ της προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια και εσωτερικά αυτής είναι και στις δύο περιπτώσεις ακαθόριστη. Ο Addiscott και ο Thomas (2000) πρότειναν ότι αυτές οι διαδικασίες θα πρέπει να θεωρηθούν ως σειριακές. Η διαδικασία της πολλαπλής προσρόφησης περιπλέκει αυτό που συμβαίνει όταν προκύπτει εκρόφηση από αραίωση του στερεού διαλύματος [8]. Η ποσότητα του προσροφημένου υλικού που είναι διαθέσιμο για τη γρήγορη εκρόφηση από την επιφάνεια των θέσεων ρόφησης επηρεάζεται από το βαθμός στον οποίο η αργή εναπόθεση έχει προχωρήσει.

Ο φώσφορος που περιέχεται στο έδαφος, μπορεί να θεωρηθεί ότι περιέχεται σε ένα αριθμό 'δεξαμενών' ('pools'), που περιλαμβάνουν διαλυτό ανόργανο φώσφορο, ανόργανο φώσφορο προσροφημένο στις επιφανειακές θέσεις, ανόργανο φώσφορο προσροφημένο ή εναποθετημένο από πολλές αργές, χρονικά εξαρτώμενες διαδικασίες και μεγάλη ποσότητα οργανικού φωσφόρου (συμπεριλαμβανομένου του κατακρημνισθέντος φωσφόρου). Η ποσότητα του φωσφόρου σε κάθε 'δεξαμενή' ('pool'), σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή, εξαρτάται από το «ιστορικό» εφαρμογής των λιπασμάτων (δηλαδή τον τρόπο με τον οποίο έγινε ρίψη φωσφόρου σε προηγούμενα χρονικά διαστήματα), καθώς και από τον χρόνο που έχει περάσει από την τελευταία εφαρμογή. Ο όρος 'ασταθής φώσφορος' χρησιμοποιείται συχνά για να αναπαραστήσει τον κινητό (mobile) φώσφορο ο οποίος είναι διαθέσιμος (ή στιγμιαία γίνεται διαθέσιμος από αντιδράσεις οι οποίες έχουν γρήγορη κινητικότητα), σαν θρεπτικό για την ανάπτυξη των φυτών. 'Ασταθής φώσφορος' θεωρείται ο διαλυτός P καθώς επίσης και ο P που έχει προσροφηθεί στις επιφανειακές θέσεις (sites), αλλά όχι η μορφή του P που έχει αποθηκευτεί λόγω της αργής προσροφητικής διαδικασίας. Επίσης, η ικανότητα εξουδετέρωσης είναι συχνά χρησιμοποιούμενη σαν μία ένδειξη της ποσότητας του P που είναι προσροφημένη στις επιφανειακές θέσεις και η οποία θα εκροφηθεί στιγμιαία όταν θα συμβεί αραίωση. Η διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να γίνει ακόμα πιο περίπλοκη εάν εκτός από τις ανταγωνιστικές θέσεις προσρόφησης (sites) του στατικού εδαφικού πλαισίου, ληφθούν υπ' όψη και τα κινούμενα σωματίδια.

#### 4.2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την έκταση της ρόφησης

Οι φυσικοί και χημικοί μηχανισμοί της προσρόφησης του φωσφόρου στο έδαφος περιγράφονται σε διάφορες μελέτες. Ο βαθμός στον οποίο το έδαφος προσροφά το P, διαφέρει ανάλογα με τη σύσταση των εδαφών. Τείνει να είναι υψηλή σε εδάφη με υψηλά ποσοστά σωματιδίων μικρού μεγέθους (επομένως μεγάλη ειδική επιφάνεια), όπως ο πηλός. Η κοπριά (ή το διάλυμα πηλού) που προστίθενται στο έδαφος έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο καθώς και σε κολλοειδή σωματίδια, πάνω στα οποία ο φώσφορος προσροφάται. Τα κολλοειδή αυτά, που κατανέμονται με το όργωμα του εδάφους, παρέχουν

επιπρόσθετες θέσεις προσρόφησης. Λαμβάνοντας υπ' όψη τη χημεία, τα αργιλικά εδάφη που περιέχουν υψηλά ποσοστά οξειδίων του σιδήρου (Fe) ή αργιλίου (Al), έχουν υψηλή ικανότητα εξουδετέρωσης, όπως περιγράφεται από τους Bowden et al.(1997) [8]. Ένας άλλος σημαντικός, περιβαλλοντικός παράγοντας είναι το pH [23], ο οποίος έχει πολύ μεγάλη επιρροή στους μηχανισμούς ιοντισμού της προσρόφησης. Αυτό έχει σαν συνέπεια μία συμπεριφορά προσρόφησης στα αλκαλικά ασβεστολιθικά εδάφη, η οποία διαφέρει από αυτή των περισσότερων όξινων εδαφών [8].

#### 4.2.2 Η διαδικασία της γρήγορης προσρόφησης

Για να μοντελοποιηθεί η διαδικασία της γρήγορης προσρόφησης, χρησιμοποιούνται εξισώσεις ισόθερμων (όπως αυτές δίνονται στο σχετικό κεφάλαιο-κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>). Ο όρος 'μοντέλο' χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιβλιογραφία της προσρόφησης του φωσφόρου, για να περιγράψει την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε ισόθερμους ισορροπίας. Ο Barrow (1978) και άλλοι συγγραφείς, έχουν αναφερθεί σε εναλλακτικές ισόθερμους προσρόφησης του φωσφόρου [8].

Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός προσπαθειών προσαρμογής της ισόθερμου του Langmuir. Σε περιπτώσεις, όπου η προσρόφηση του P αναφέρεται σε συγκεκριμένα οξείδια των μετάλλων, όπου υπάρχει μία καθορισμένη τιμή  $Q_{\max}$  (μέγιστη προσρόφηση), η ισόθερμος αυτή προσομοιάζει πολύ καλά τις πειραματικές τιμές. Παρ' όλο που πολλοί ερευνητές, χρησιμοποίησαν την ισόθερμη αυτή για να περιγράψουν την προσρόφηση σε εδάφη, ο Barrow σύγκρινε την ισόθερμο του Langmuir με αυτή του Freundlich και συμπέρανε ότι η δεύτερη ήταν ανώτερη της πρώτης, αλλά και αυτή (η ισόθερμος του Freundlich) ήταν ικανοποιητική για ένα εύρος περιορισμένων συγκεντρώσεων. Πάνω σε αυτή την παρατήρηση του Barrow, οι Davey (1978) και Sibbesen(1981), ανακάλυψαν ότι τροποποιώντας την ισόθερμο του Freundlich μπορούσαν να προκύψουν βελτιωμένα αποτελέσματα [8].

#### 4.2.3 Η διαδικασία της αργής προσρόφησης

Παλαιότερες μελέτες, υπέθεταν ότι η προσρόφηση του P ήταν μία απλή αλλά μη-γραμμική διαδικασία, η οποία μπορούσε να αναπαρασταθεί από μία από τις γνωστές ισόθερμους ισορροπίας, με παραμέτρους που εκτιμούνταν από ένα εύρος πρότυπων τεχνικών. Η πιο συνηθισμένη τεχνική, περιλαμβάνει μετρήσεις μετά από μία σταθερή περίοδο (συνήθως 24 ωρών) επαφής του P και του προσροφητή. Ωστόσο, αυτές οι παράμετροι μεταβάλλονταν με τη μεταβολή του χρόνου και της θερμοκρασίας. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση του διαλυτού P (και της μορφής αυτού που είναι εύκολα διαθέσιμη σαν θρεπτικό συστατικό) με αύξηση του χρόνου από την αρχική επαφή (ή την εφαρμογή των λιπασμάτων στο έδαφος). Ο Lin et al.(1983a, 1983b) αναπαράστησε αυτό απλά, προσθέτοντας έναν χρονικά εξαρτώμενο όρο στις εξισώσεις των ισόθερμων. Εν τούτοις, αυτή η προσέγγιση κρίθηκε ότι δεν περιέγραφε επαρκώς τη διαδικασία της εκρόφησης που λαμβάνει χώρα με την αραιώση του διαλύματος.

#### 4.3. Προσρόφηση σε κινούμενα σωματίδια και κολλοειδή

Η μέχρι τώρα μελέτη προσρόφησης φωσφόρου, όπως έχει περιγραφεί σε όλες σχεδόν τις δημοσιεύσεις, αναφέρεται σε στατικά εδαφικά συστατικά. Όμως, ορισμένες μελέτες, κυρίως από την Β. Αμερική, αναφέρονται σε ιζήματα, τα οποία έχουν αποκολληθεί από το βασικό σώμα του εδάφους και κινούνται με επιφανειακή ροή, με άμεση συνέπεια τη ρύπανση των υδάτων αποδεκτών λόγω εισροής φωσφόρου [8].

##### 4.3.1 Προσρόφηση σε κολλοειδή σωματίδια που κινούνται διαμέσου του εδάφους

Η ιδέα ότι, ταυτόχρονα με τη επιφανειακή ροή του P, υπάρχει και μία σημαντική μεταφορά αυτού στους υδάτινους όγκους, μέσω της κίνησης σωματιδίων εδάφους το οποία φέρουν φορτίο φωσφόρου, προτάθηκε πρόσφατα. Πιο συγκεκριμένα, σωματίδια που κινούνται μέσω του εδάφους (κυρίως με μακροσκοπική ροή) τείνουν να μετατραπούν σε διαιρεμένα κολλοειδή, με πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια και με εκτενή προσροφητική επιφάνεια.

Τα κολλοειδή σωματίδια της αργίλου τίθενται σε κίνηση με επιφανειακή απορροή μέχρι να φτάσουν σε μεγαλύτερο πορώδες το οποίο τα οδηγεί στο εσωτερικό του εδαφικού πλαισίου και από εκεί σε κανάλια αποστράγγισης του νερού. Τα αποτελέσματα αυτά διαψεύδουν την ευρεία λανθασμένη αντίληψη, ότι ο φώσφορος ο οποίος μεταφέρεται με επιφανειακή απορροή μετά από ένα επεισόδιο βροχής, προσροφάται από τα συστατικά του στερεού εδάφους και δεν μεταφέρονται με το νερό. Συνεπώς τα κινούμενα συστατικά, αντιπροσωπεύουν την τρίτη φάση του ρύπου, μαζί με το διαλυτό P και τον προσροφημένο P από τα σωματίδια του εδάφους.

Η μοντελοποίηση της διαδικασίας μεταφοράς των ρυπογόνων κολλοειδών είναι βασισμένη σε ένα ακριβές μοντέλο που περιγράφει τη δυναμική των μεταφερόμενων κολλοειδών. Είναι γενικά αποδεκτό, ότι τα κολλοειδή μπορούν να παραχθούν από την αποκόλληση σωματιδίων χώματος από το στατικό εδαφικό σώμα. Η αποκόλληση αυτή, σύμφωνα με τον Jarvis et al. (1999), συμβαίνει περισσότερο από την επίδραση της βροχόπτωσης στην επιφάνεια του εδάφους, παρά από την εισροή αποβλήτων στους υπο-επιφανειακούς πόρους του εδάφους [24].

Δεν υπάρχουν αρκετά μοντέλα που να περιγράφουν αυτή τη διαδικασία. Το μόνο γνωστό μοντέλο είναι μία προσαρμογή του MACRO, το οποίο έχει περιγράψει ο Jarvis et al. (1999) [24].

##### 4.3.2 Προσρόφηση σε οργανικό υλικό

Παρ' όλο που υπάρχουν ενδείξεις ότι η μεταφορά του ανόργανου P σχετίζεται με την οργανική ύλη, ο μηχανισμός με τον οποίο γίνεται η προσρόφηση αυτού σε τέτοια υλικά δεν έχει κατανοηθεί πλήρως [8]. Ο μηχανισμός ιοντικής προσρόφησης πάνω σε οξείδια των μετάλλων, δεν φαίνεται να έχει εφαρμογή στην οργανική ύλη, εφ' όσον τα ανιόντα των φωσφορικών δεν μπορούν να

προσκολληθούν σε οργανικά κολλοειδή, λόγω του ότι έχουν και αυτά αρνητικό φορτίο. Η 'γεφύρωση των κατιόντων' η οποία περιλαμβάνει και άλλα συστατικά, παίζει σημαντικό ρόλο. Ο Gerke και ο Hermann(1992) μελέτησαν τη διαδικασία 'γεφύρωση' ('bridging') στην προσρόφηση των ορθοφωσφορικών σε χουμικά σύμπλοκα σιδήρου, και παρατήρησαν μεγάλη μείωση του βαθμού της προσρόφησης που συνδεόταν με την ποσότητα του προϋπάρχοντος σιδήρου [8].

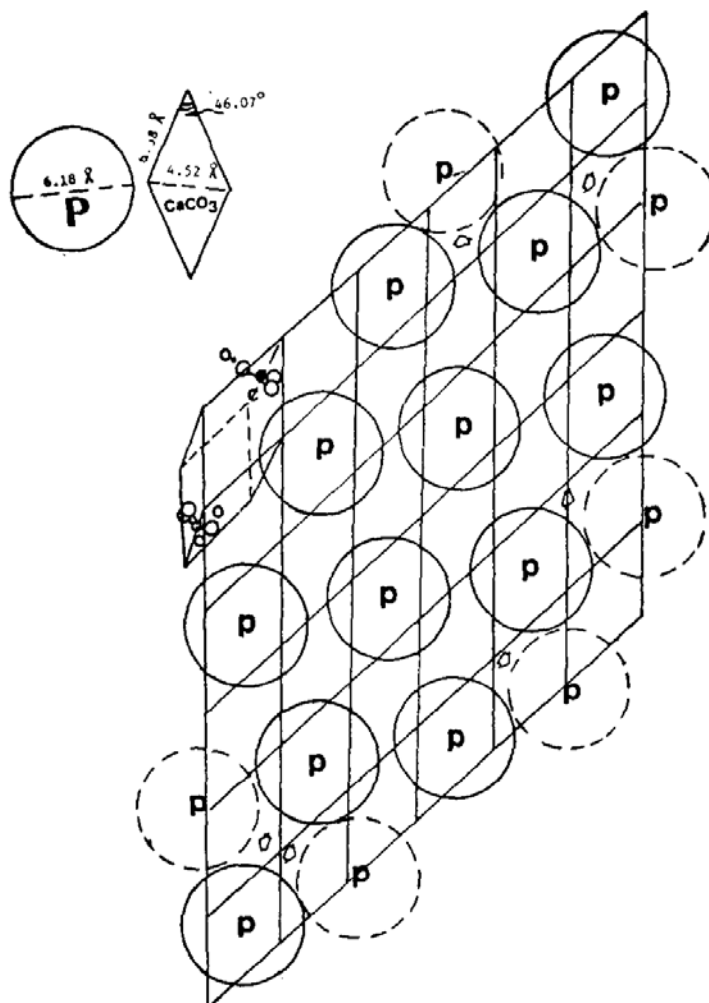
#### 4.4 Προσρόφηση φωσφορικών σε ασβεστολιθικά ιζήματα

Γενικά, η προσρόφηση των φωσφορικών έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές και για πολλά διαφορετικής σύστασης εδάφη. Παρ' όλα αυτά, όσον αφορά την προσρόφηση (γενικότερα, όχι μόνο των φωσφορικών) σε ασβεστολιθικά ιζήματα, η βιβλιογραφία ήταν πολύ περιορισμένη. Ο Zachara et al. αναφέρει ότι η προσρόφηση των ανόργανων ανιόντων στα ασβεστολιθικά ιζήματα δεν έχει ερευνηθεί εκτενώς [25].

Θεωρείτο ότι η προσρόφηση των ανιόντων και των κατιόντων πάνω σε ασβεστολιθικά ιζήματα, γίνεται με επιφανειακή ανταλλαγή μεταξύ των ειδών που βρίσκονται στην υδατική φάση και των ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{CO}_3^{2-}$  του εδάφους. Αυτή η υπόθεση, δεν έχει εκτιμηθεί με μοντελοποίηση, όπου η επίδραση τόσο των ειδών του διαλύματος όσο και οι αντιδράσεις της επιφάνειας μπορούν να καθοριστούν σε σχέση με το pH και τις συγκεντρώσεις των  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Σύμφωνα με τον M.K Wang et al., υπάρχει μία μέγιστη τιμή φωσφόρου που μπορεί να προσροφηθεί από τα ασβεστολιθικά ιζήματα και αυτή είναι 26 mg/kg. Η τιμή αυτή συγκρίθηκε με τιμές που βρέθηκαν από τη βιβλιογραφία (Core et al.(1953), Griffin and Jurinak (1973) Hamad et al.(1992) και Kuo and Lotse (1972)) και επαληθεύτηκε. Κατέληξαν λοιπόν στο συμπέρασμα ότι από τη συνολική επιφάνεια του ασβεστολιθικού ιζήματος, μόνο το 8 με 25% καλύπτεται από ανιόντα φωσφόρου, τα υπόλοιπα κατακρημνίζονται [26].

Η ανεπάρκεια κάλυψης όλης της επιφάνειας, μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι στην εσωτερική διάμετρος των μορίων του φωσφόρου, η οποία δημιουργεί απωθητικές δυνάμεις μεταξύ των προσροφημένων φωσφορικών της επιφάνειας και των ανθρακικών θέσεων. Η διάμετρος των φωσφορικών (θεωρώντας σφαιρικό σχήμα) είναι  $6.18 \text{ \AA}$ , η οποία είναι μεγαλύτερη της διαγώνιας απόστασης του ασβεστολιθικού κελιού ( $4.52 \text{ \AA}$ ) Αυτή η απλό γεωμετρικό μοντέλο διευκρινίζει γιατί μόνο το 1/4 ή το 1/8 της επιφάνειας του ασβεστολιθικού ιζήματος προσροφάει τα ανιόντα του φωσφόρου [26]. Στο παρακάτω σχήμα, φαίνεται το μοντέλο της προσρόφησης του φωσφόρου στη επιφάνεια του ασβεστίτη.



Εικόνα 10 Μοντέλο προσροφημένου P πάνω σε ασβεστολιθική επιφάνεια [26]



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup> – ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

### 5.1 Γεωγραφική Περιγραφή

Ο ποταμός Κράθις βρίσκεται στην Βόρεια Πελοπόννησο και πιο συγκεκριμένα στο Νομό Αχαΐας. Ο Νομός Αχαΐας διοικητικά ανήκει στην Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας μαζί με τους νομούς Αιτωλοακαρνανίας και Ηλείας και συνορεύει ανατολικά με το Νομό Κορινθίας, νότια με το Νομό Αρκαδίας, δυτικά με το Νομό Ηλείας και βρέχεται από τον Πατραϊκό κόλπο και στα βόρεια του έχει τον Κορινθιακό κόλπο. Τα όρια της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθι σχεδόν ταυτίζονται με τα όρια του δήμου Ακράτας. Η λεκάνη απορροής περιλαμβάνει τις εξής κοινότητες: Καλαμιάς, Βουτσίμου, Βαλιμής, Πλατάνου, Παραλίας Πλατάνου, Περιστέρας, Μεσορρουγίου, Ζαρούχλης, και Αγίας Βαρβάρας και μικρά τμήματα των κοινοτήτων Άνω Διακοπτού, Διακοπτού, Εξοχής, Περιθωρίου, Φενεού, Κλειτορίας, Κάτω Λουσών και Δήμου Καλαβρύτων.

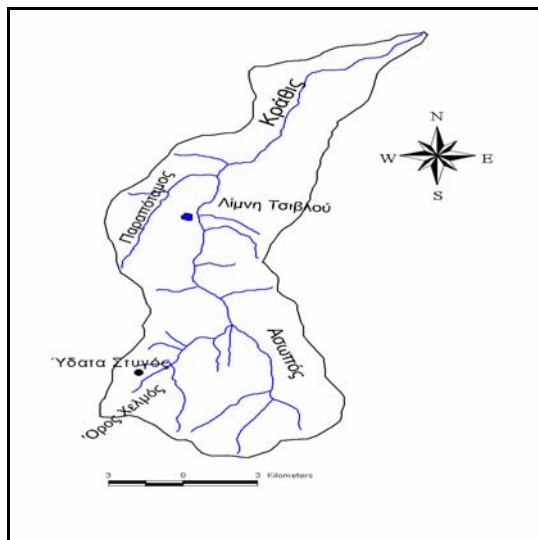


Εικόνα 11 Τοποθεσία του ποταμού Κράθι



Εικόνα 12 Νομός Αχαΐας

Ο ποταμός Κράθις πηγάζει από το Όρος Χελμός (ή Αροάνια) και ρέει από την κοιλάδα των Υδάτων της Στυγός. Οι πηγές του Κράθι ποταμού συναντώνται συγκεκριμένα σε υψόμετρο περίπου 1500m και το Όρος Χέλμος, με την «Ψηλή Κορφή», έχει υψόμετρο 2355m [17]. Στον ποταμό Κράθι συμβάλλουν δύο παραπόταμοι: ο ποταμός Ασωπός και ο ποταμός Παραπόταμος. Το συνολικό υδρογραφικό δίκτυο του ποταμού Κράθι (κυρίως ποτάμι, παραπόταμοι και εφήμερα υδατορεύματα) έχει μήκος 80Km, ενώ οι παραπόταμοι Ασωπός και Παραπόταμος έχουν μήκος 10.4Km και 9Km αντίστοιχα. Η έκταση της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθι είναι 149 Km<sup>2</sup> (εικόνα 13).



**Εικόνα 13 Λεκάνη απορροής ποταμού Κράθι [17]**

Τέλος, μία σημαντική επιφανειακή πηγή ύδατος της περιοχής, είναι η λίμνη του Τσιβλού, η οποία βρίσκεται σε υψόμετρο 50 m πάνω από τον ποταμό Κράθι. Η λίμνη δημιουργήθηκε το 1913 από μία μεγάλη κατολίσθηση. Η επιφάνεια της λίμνης είναι 0.1km<sup>2</sup>. Ο ποταμός Κράθις εκβάλλει στον Κορινθιακό κόλπο, ανατολικά του Διακοφτού[17].

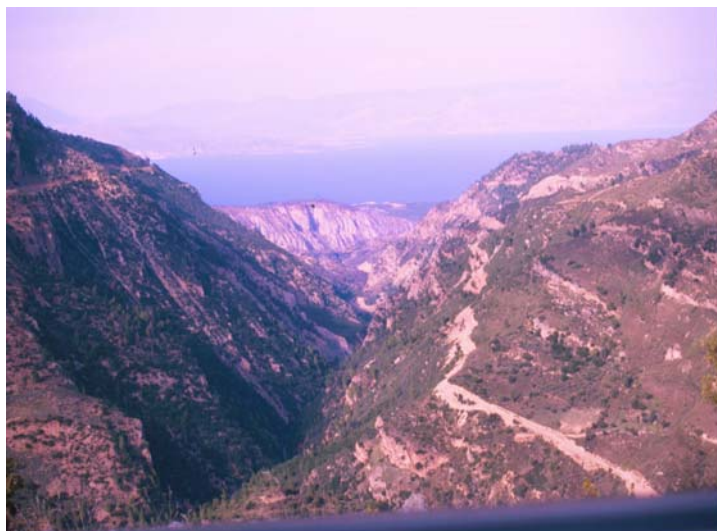


**Εικόνα 14 Λίμνη Τσιβλού**

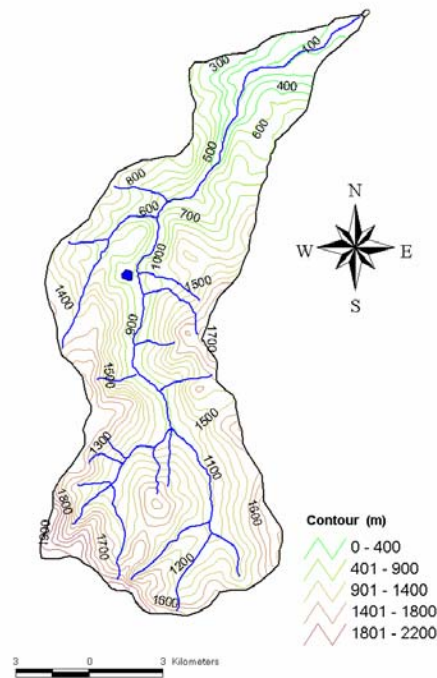
## 5.2 Έδαφος

### 5.2.1 Μορφολογικά Χαρακτηριστικά

Το μέσο υψόμετρο της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθι ανέρχεται σε 1091.62m και η μέση κλίση αυτής σε 32.90%. Το ποτάμι ρέει μέσα σε ένα βαθύ φαράγγι με πολυάριθμες μικρές πεδιάδες [28]. Το εδαφικό ανάγλυφο της περιοχής μελέτης είναι κατά κύριο λόγο ορεινό και καλύπτεται από πλούσια βλάστηση, την οποία διασχίζουν ποτάμια, χείμαρροι και ρέματα. Το κύριο όρος, το οποίο βρίσκεται μέσα στην περιοχή μελέτης, είναι το όρος Χελμός με υψόμετρο 2347m και οι γενικοί εδαφικοί σχηματισμοί διαμορφώνονται με απότομες κλειτύες και καταλήγουν σε μικρής έκτασης περιοχές με επίπεδο ανάγλυφο, τις οποίες διασχίζουν συνήθως τα ποτάμια Ασωπός και Κράθις, τα οποία πηγάζουν από τα βουνά και από τα βάθη των κοιλάδων [17].



**Εικόνα 15 Πανοραμική άποψη του ποταμού Κράθι**



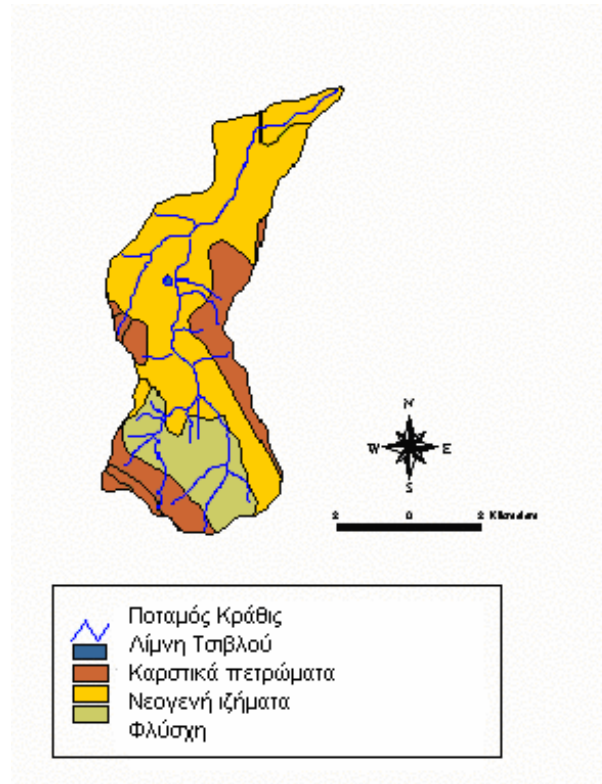
**Εικόνα 16 Τοπογραφικό ανάγλυφο της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθι Χάρτης ισοϋψών καμπύλων [17].**

### 5.2.2 Γεωλογική Δομή-Στρωματογραφία

Σύμφωνα με τις γεωλογικές χαρτογραφήσεις από το ΙΓΜΕ οι στρωματογραφικοί σχηματισμοί είναι:

- α) Προαλπική βάση
- β) Αλπικές σειρές
- γ) Μεταλπικά [9].

Η μορφολογία της περιοχής διαμορφώθηκε από ορογενετικές κινήσεις κατά το ανώτερο Πλειόκαινο. Η διάβρωση των μαζών αυτών είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό τυπικών εδαφών που εμφανίζονται στην περιοχή της Ακράτας και στον Αφορεσμένο κάμπο. Η διάβρωση ασβεστολιθικών και νεογενών ιζημάτων οδήγησε στο σχηματισμό του Φαραγγιού του ποταμού Κράθι [18]. Στην ευρύτερη περιοχή εμφανίζονται σχηματισμοί δύο γεωτεκτονικών ενοτήτων, της Ωλονού - Πίνδου και της Γαβρόβου – Τρίπολης [18,19].



**Εικόνα 17 Γεωλογικός χάρτης της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθι γεωλογικοί σχηματισμοί [17].**

Ειδικότερα, η λεκάνη απορροής του ποταμού Κράθι αποτελείται από:

- Σειρές Τυρού = 18%
- Ασβεστόλιθους (δολομίτες) = 22%
- Ιζήματα ηλικίας Πλειόκαινου – Πλειστόκαινου = 60% [18].

Επιπλέον, η λεκάνη απορροής του ποταμού Κράθι αποτελείται από ασβεστολιθικά πετρώματα σε ποσοστό 21.9%, από νεογενή, τεταρτογενή ιζήματα και αλουβιακά σε ποσοστό 59.9% και από φλύσχη σε ποσοστό 18.2% [17].

### 5.3 Κλίμα

Στην περιοχή του ποταμού υπάρχει μόνο ένας βροχομετρικός σταθμός που λειτουργεί μέχρι σήμερα και δύο ακόμα που δεν λειτουργούν εδώ και μερικά χρόνια. Στην περιοχή της Αιγιαλίας (η περιοχή που συνορεύει με την Ακράτα) υπάρχουν πολυάριθμοι βροχομετρικοί και μετεωρολογικοί σταθμοί.

Το κλίμα της περιοχής της Αιγιαλίας είναι ήπιο-Μεσογειακό Ηπειρωτικό, ημι-υγρό χωρίς μεγάλες διακυμάνσεις στη θερμοκρασία, παρουσιάζει ξηρά καλοκαίρια και υγρούς χειμώνες, όπου η ακτογραμμή χαρακτηρίζεται σαν περιοχή με υγρό κλίμα.

Σύμφωνα με τα μετεωρολογικά δεδομένα από το σταθμό του Αιγίου, οι πιο κρύοι μήνες είναι ο Ιανουάριος-Φεβρουάριος (10,2°C), ενώ ο Ιούλιος-Αύγουστος θεωρούνται οι πιο ζεστοί μήνες του έτους (27,0-27,2°C) [18].

Χωρίζοντας την περιοχή ανάλογα με το ανάγλυφό τους (πεδινή, ημι-βουνώδης και βουνώδης), η ετήσια βροχόπτωση σε κάθε μία έχει εκτιμηθεί όπως παρουσιάζεται παρακάτω:

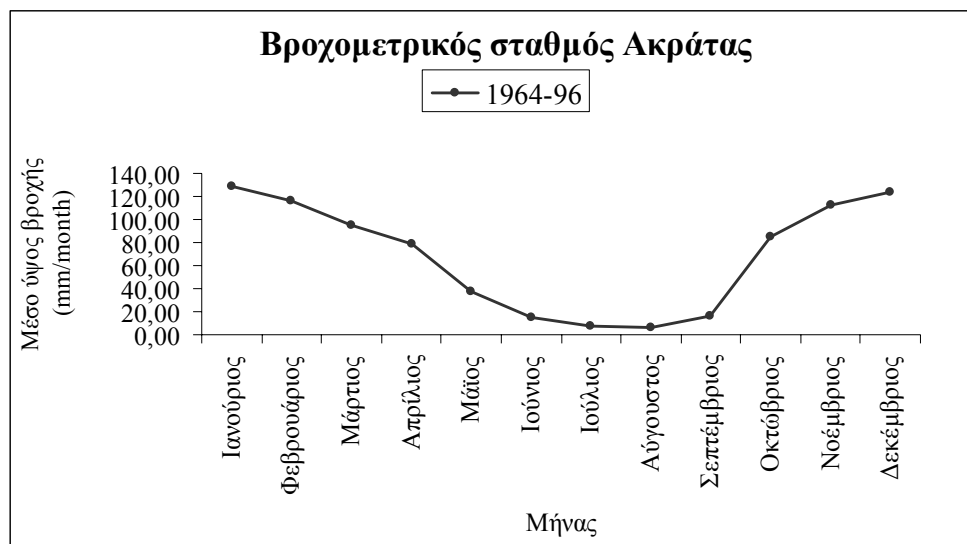
- ο Πεδινή=600mm
- ο Ημι-βουνώδης= 700-800mm
- ο Βουνώδης=>1000mm

Δεδομένα βροχοπτώσεων που υπολογίστηκαν από το σταθμό της Ακράτας, δείχνουν μεγάλες διαφορές βροχόπτωσης μεταξύ των περιόδων βροχής(Οκτώβριος-Απρίλιος) και ξηρασίας(Μάιος-Σεπτέμβριος):

	Άθροισμα(mm)	%Total
<b>Οκτώβριος-Απρίλιος</b>	704,80	90,20
<b>Μάϊος-Σεπτέμβριος</b>	76,53	9,80

**Πίνακας 2 Κατανομή των βροχοπτώσεων**  
(Δεδ.:Υπουργείο Περιβάλλοντος, Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων)[20]

Όπως φαίνεται, περίπου 90%(705mm) της συνολικής βροχόπτωσης συμβαίνει τους μήνες μεταξύ του Οκτωβρίου και του Απριλίου.



**Διάγραμμα 1 Μέσο μηνιαίο ύψος βροχής του σταθμού Ακράτας για τη χρονική περίοδο 1964-1996 [17]**

Η πραγματική εξατμισοδιαπνοή στην περιοχή του Κράθι, σύμφωνα με το Υπουργείο Ανάπτυξης (2003), είναι το 43% των κατακρημνίσεων [18].



#### 5.4 Υδρολογία

Για την υδρολογική μελέτη της περιοχής, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από τη μελέτη 'Υδροηλεκτρικός σταθμός του Τσιβλού- Μελέτη Περιβαλλοντικών επιπτώσεων'[21]. Αυτά τα δεδομένα αφορούν διαφορετικές μετρήσεις στο φράγμα του Κράθι που εκτελούνται από τη Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού για την περίοδο 1961-1967.

Η μέση ετήσια ροή κατά τη διάρκεια των ετών 61/62 μέχρι 66/67 στη λίμνη του Τσιβλού έχει υπολογιστεί στα  $6,9 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ . Η περιοχή του ποταμού, μέχρι εκείνο το σημείο, καλύπτει περιοχή έκτασης  $79 \text{ km}^2$  [22].

Εάν η μέση ετήσια ροή στη λίμνη του Τσιβλού είναι ομαλοποιημένη στη περιοχή του ποταμού το αποτέλεσμα είναι  $877 \text{ mm/year}$  απορροή. Για να υπάρχει σύγκριση με τη βροχόπτωση υπολογίστηκε και η μέση ετήσια βροχόπτωση από δεδομένα του σταθμού της Ζαρούχλας (μερικά χιλιόμετρα μακριά της λίμνης) για τα έτη 74/75 μέχρι 93/94 και το αποτέλεσμα ήταν  $1167 \text{ mm/year}$ .

Ένα μικρό φράγμα είναι κατασκευασμένο περίπου 500m κατά το ρεύμα του ποταμού, στη λίμνη του Τσιβλού. Υδρολογικά, το φράγμα δεν επηρεάζει την κατάσταση του ύδατος γιατί το νερό χωρίζεται από τη φυσική του πηγή για 2km και μετά επιστρέφει στο ποτάμι. Ο σταθμός λειτουργεί όταν η απορροή του ποταμού κυμαίνεται μεταξύ του 0,6 και  $3 \text{ m}^3/\text{sec}$ . Αν η απορροή είναι μικρότερη, το νερό περνάει ελεύθερα μέσα από το φράγμα για να παραμένει σταθερή η ροή κατά τους ξηρούς μήνες. Για απορροή  $> 3 \text{ m}^3/\text{sec}$  το νερό επίσης περνάει ελεύθερα μέσα από το φράγμα [21].



**Εικόνα 18 Μικρό Υδροηλεκτρικό φράγμα της λίμνης Τσιβλού**

## 5.5 Ανθρώπινες δραστηριότητες και Επιδράσεις

### 5.5.1 Χρήσεις Γης

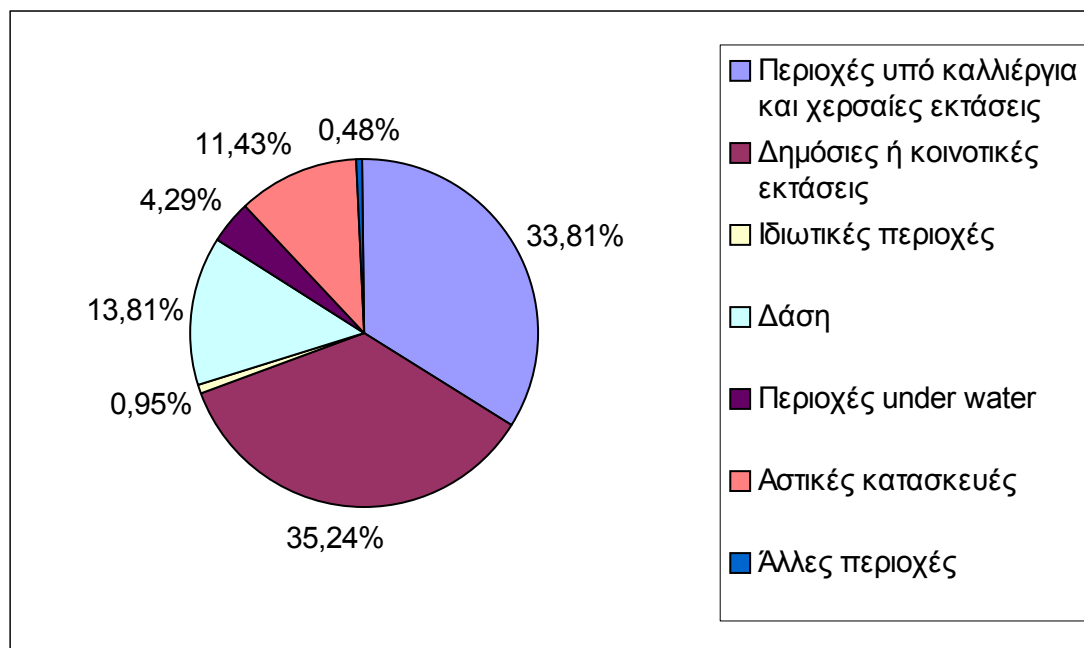
Ο δήμος της Ακράτας ανήκει στο Νομό της Αχαΐας(Δυτική Ελλάδα). Αποτελείται από δύο υπο- δήμους(Ακράτα και Νονακρίδα) και έξι κοινότητες: Άμπελος, Βαλίμι, Βούτσιμος, Καλαμίας, ακτή Πλατάνου και Πλάτανος.

#### Χρήσεις Γης

Κατά τη διάρκεια της προηγούμενης απογραφής(1991), η Γενική Γραμματεία της Εθνικής Στατιστικής Υπηρεσίας της Ελλάδας, απέγραψε τις χρήσεις γης της κοινότητας της Ακράτας. Αυτές περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα [18]:

Χρήσεις Γης	Επιφάνεια(Km2)
Ημι-βραχώδες	
Συνολική Περιοχή	21,0
Περιοχές υπό καλλιέργεια και χερσαίες εκτάσεις	7,1
Δημόσιες ή κοινοτικές εκτάσεις	7,4
Ιδιωτικές περιοχές	0,2
Δάση	2,9
Περιοχές under water	0,9
Αστικές κατασκευές	2,4
Άλλες περιοχές	0,1

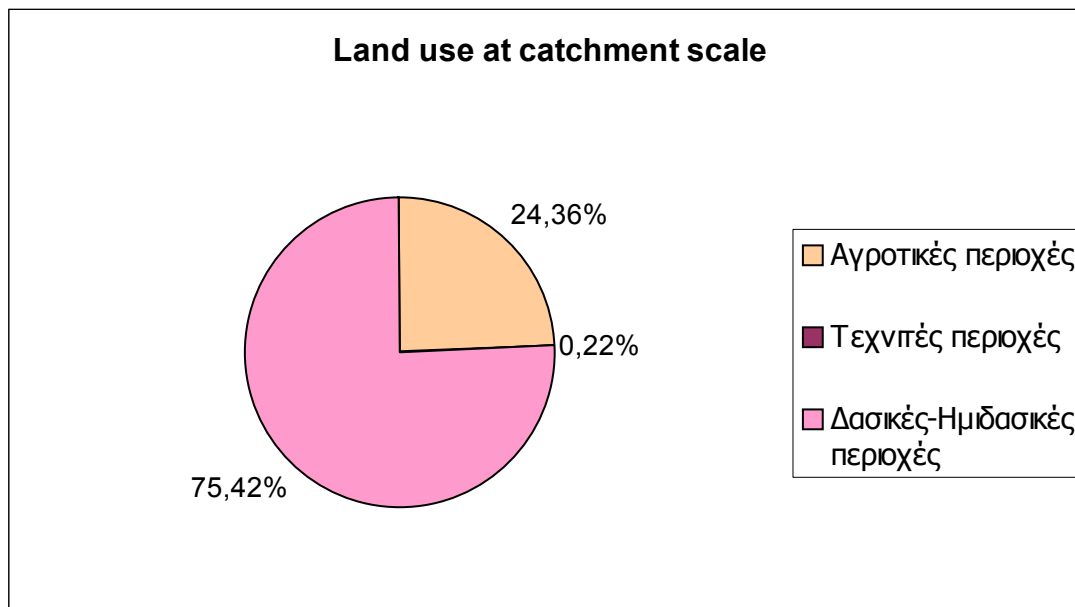
Πίνακας 3 Χρήσεις Γης [18]



Διάγραμμα 2 Χρήσεις Γης του Δήμου Ακράτας[18]

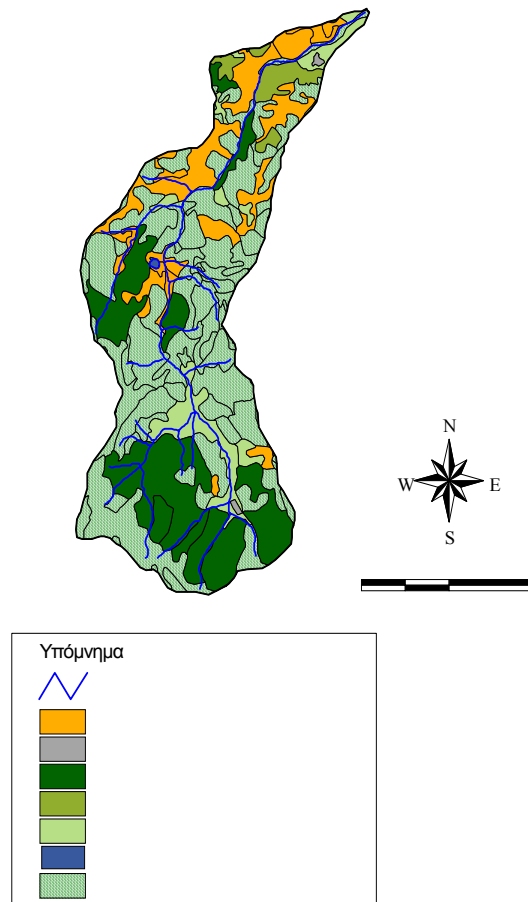


Από τα δεδομένα της CORINE (1992), μία εκτίμηση της χρήσης γης στο Δήμο Νέας Ακράτας, παρουσιάζεται στον παραπάνω διάγραμμα. Οι περισσότερες από τις καλλιεργήσιμες περιοχές βρίσκονται κοντά στον ποταμό Κράθι, ενώ το δάσος καλύπτει τις ορεινές περιοχές [18].



**Διάγραμμα 3 Χρήσεις Γης στον στην περιοχή του Κράθι ποταμού [18]**

Είναι φανερό ότι, τα δάση καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος της περιοχής του ποταμού Κράθι (75,42%), ενώ οι καλλιεργήσιμες περιοχές διατηρούν το επαρκές ποσοστό του 24,36% [18].



**Εικόνα 19 Χρήσεις γης της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθι.**

Η περιοχή του ποταμού δεν είναι βιομηχανική και οι περισσότεροι άνθρωποι ασχολούνται με τα αγροτικά ή με τον τουρισμό, κυρίως την εποχή του καλοκαιριού.

Η πυκνότητα του πληθυσμού έχει υπολογιστεί να είναι περίπου 47 κάτοικοι ανά  $\text{km}^2$ , το οποίο είναι χαμηλότερο, συγκριτικά με την πυκνότητα όλου του Νομού της Ακράτας (92 κάτοικοι ανά  $\text{km}^2$ ) [18].

### 5.5.2 Επιφανειακά φορτία

Τα επιφανειακά φορτία από τα οποία επιβαρύνεται η λεκάνη απορροής του ποταμού Κράθι προέρχονται από τη γεωργία και την κτηνοτροφία. Σχετικά με τη γεωργία η μη ορθολογική χρήση λιπασμάτων έχει ως αποτέλεσμα η ποσότητα των λιπασμάτων που δεν απορροφάται από τα φυτά να καταλήγει τελικά στον επιφανειακό και στον υπόγειο υδάτινο αποδέκτη. Ταυτόχρονα, η κτηνοτροφική δραστηριότητα επιβαρύνει το έδαφος με φορτία που προέρχονται από την κοπριά και τις εκκρίσεις των ζώων [17].

### 5.5.3 Υγρά Απόβλητα

Οι οικισμοί που βρίσκονται εντός της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθι δε διαθέτουν αποχετευτικό δίκτυο και επιπλέον τα απόβλητα αυτών δεν καταλήγουν σε κάποια μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Οι κατοικίες εξυπηρετούνται από σηπτικούς βόθρους, αλλά η ελληνική πραγματικότητα της μη ορθής περιβαλλοντικής πρακτικής με τους απορροφητικούς στην πραγματικότητα βόθρους παρουσιάζεται απειλητική τόσο για τον επιφανειακό αποδέκτη όσο και τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα [17].

### 5.5.4 Στερεά Απόβλητα

Τα απορρίμματα προκαλούν ρύπανση τόσο των επιφανειακών όσο και των υπόγειων υδροφόρων στρωμάτων όταν διατίθενται παράνομα και χωρίς προηγούμενη επεξεργασία. Είναι χαρακτηριστικό ότι σε όλη την περιοχή μελέτης δε λειτουργεί ούτε ένας χώρος κατάλληλος για διάθεση στερεών απορριμμάτων (Χώρος Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων-ΧΥΤΑ). Τα στερεά απόβλητα καταλήγουν σε παράνομες χωματερές, μία από τις οποίες είναι αυτή που βρίσκεται εντός δασικής έκτασης πλησίον του χωριού Βούτσιμο (Εικόνα 20) και στην οποία απορρίπτονται τα σκουπίδια της πόλης Ακράτας και του χωριού Βούτσιμο. Στη συγκεκριμένη χωματερή τα απορρίμματα καίγονται χωρίς καμία παραπέρα διαχειριστική ενέργεια για τη συλλογή των στραγγισμάτων ή την στεγανοποίηση της περιοχής. Αξιοσημείωτο είναι ακόμη ότι στην ίδια χωματερή καταλήγουν και τα υγρά απόβλητα της πόλης Ακράτας.



**Εικόνα 20 Άποψη παράνομης χωματερής πλησίον του χωριού Βούτσιμο [18].**

Όλες οι λοιπές Κοινότητες διαθέτουν τα απορρίμματα τους είτε σε μικρούς χώρους που έχουν ονομάσει χωματερές, είτε παράνομα σε όλους τους δυνατούς χώρους: σε πλαγιές, ρέματα, χείμαρρους, ορεινές εκτάσεις, ακτές, δασικές εκτάσεις κλπ., δημιουργώντας όπως είναι φυσικό, σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον, τα οικοσυστήματα και τη δημόσια υγεία [17].

#### 5.5.5 Ιχθυοτροφείο

Στην περιοχή του χωριού Περιστέρα, υπάρχει ένα ιχθυοτροφείο, το οποίο δεν επιβαρύνει την περιοχή με σημαντικά φορτία.

#### 5.5.6 Εκμετάλλευση Υπογείου Υδροφορέα

Στη λεκάνη απορροής του ποταμού Κράθι γίνεται υπεράντληση του υπογείου υδροφορέα για λόγους ύδρευσης και άρδευσης. Το αποτέλεσμα αυτή της υπεράντλησης είναι η πτώση στάθμης της πιεζομετρικής γραμμής του υδροφορέα και κατά συνέπεια την υφαλμύριση της παράκτια ζώνη.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup> – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

### 6.1 Γενικά

Στόχος της παρούσας διπλωματικής, ήταν να υπολογίσουμε την προσροφητική ικανότητα των μικρόκοκκων ιζημάτων του Κράθι σε διάφορες θερμοκρασίες και σε διαφορετικά pH. Οι θερμοκρασίες που επιλέγηκαν ήταν οι 20 °C, δηλαδή η μέση θερμοκρασία του εδάφους και 40 °C. Τα pH στα οποία διεξάχθηκαν τα πειράματα ήταν 6.5, 7.5 και 8.5 το φυσικό pH του εδάφους.

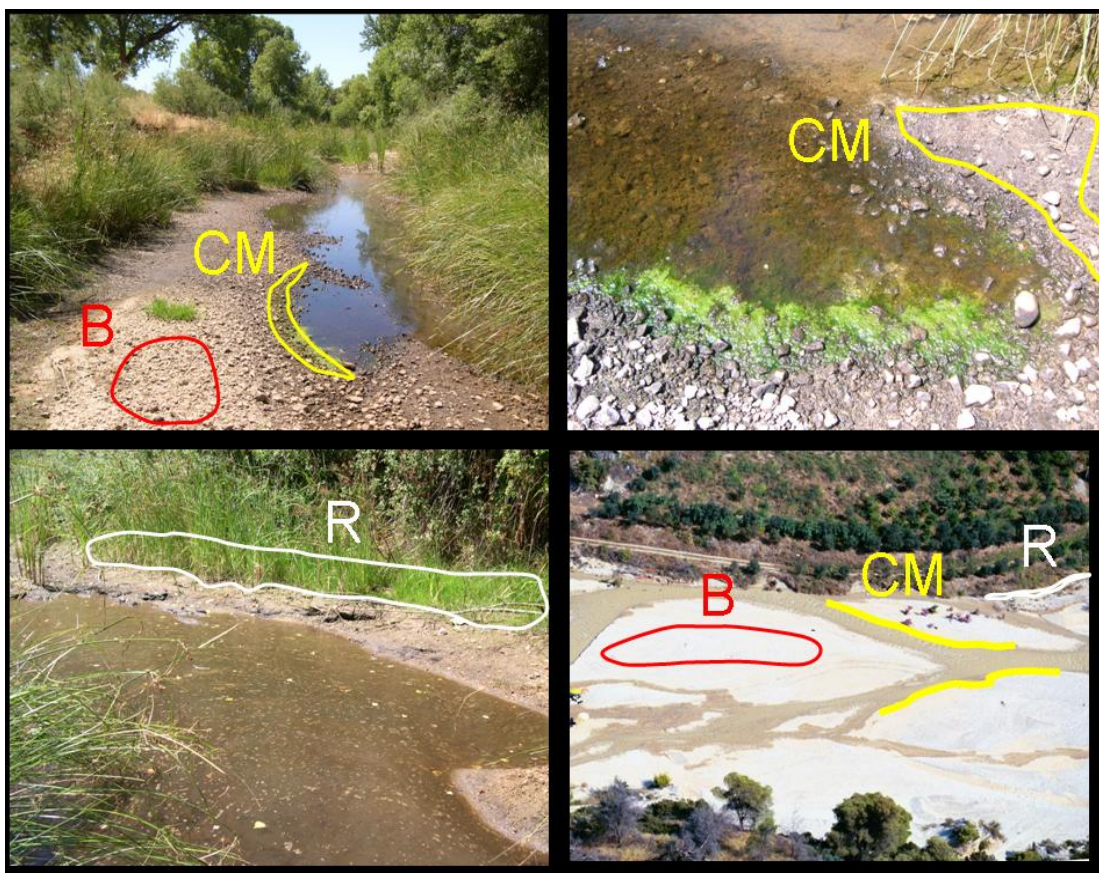
Τα πειράματα που διεξήχθησαν ήταν δύο ειδών, κινητικά πειράματα και πειράματα ισορροπίας.

Στα κινητικά πειράματα, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στο χρονικό διάστημα που χρειάζεται για να φτάσει η προσρόφηση σε κατάσταση ισορροπίας. Γι' αυτό το λόγο οι μετρήσεις των δειγμάτων γίνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ενώ στα πειράματα ισορροπίας το ζητούμενο είναι το ποσοστό της προσρόφησης για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις φωσφορικών.

### 6.2 Δειγματοληψία




#### 6.2.1 Δειγματοληψία Ιζήματος

##### 6.2.1.1 Συνήθη σημεία δειγματοληψίας



Εικόνα 21 Περιοχή Δειγματοληψίας

Όπως φαίνεται από την παραπάνω εικόνα, τα σημεία από τα οποία γίνονται δειγματοληψία είναι τα εξής:

-  Από το περιθώριο (margin) του υγρού καναλιού (CM)
-  Από την περιοχή της στεγνής άμμου ή αμμοχάλικων (B)
-  Από το περιθώριο της παρόχθιας ζώνης (R)

### 1. Περιθώριο του υγρού καναλιού (CM)

Τα δείγματα πρέπει να παίρνονται από μία στενή λωρίδα(περίπου 30 cm πλάτους) προσκείμενη στην ακτή. Πριν τη δειγματοληψία απομακρύνεται το υψηλότερο στρώμα (περίπου 2 cm) της περιοχής δειγματοληψίας.

### 2. Ξηρό αμμοχάλικο και άμμος (B)

Τα δείγματα πρέπει να παίρνονται από το πάνω μέρος του εδάφους. Πριν τη δειγματοληψία πρέπει να αφαιρείται κατά 2cm το υψηλότερο σημείο του σημείου αυτού με φτυάρι.

### 3. Περιοχή της παράκτιας ζώνης

Απομακρύνονται αρχικά τα φυτά(π.χ. τα χόρτα) σε βάθος περίπου 3cm. Εκτός από ρίζες ή θραύσματα ριζών πρέπει να απομακρυνθούν επίσης σπόροι και υλικά από φυτά[29].

### 6.2.1.2 Διαδικασία δειγματοληψίας

Σε κάθε σημείο δειγματοληψίας πρέπει να συλλεχθούν 5 δείγματα τυχαία. Όπου είναι δυνατό πρέπει να λαμβάνονται δείγματα από διαφορετικές περιοχές. Είναι προτιμότερο να συλλεχθούν δείγματα από 5 διαφορετικές περιοχές παρά 5 δείγματα από την ίδια περιοχή [31].

Η παρούσα διπλωματική εργασία, αναφέρεται σε εδάφη που βρίσκονται εντός του περιθωρίου του υγρού καναλιού (CM).

### 6.3 Διεκπεραίωση Δειγματοληψίας

Κάθε δείγμα κοσκινίζεται ξεχωριστά στο πεδίο χρησιμοποιώντας κόσκινο διαμέτρου 2 mm. Τα δείγματα μπορούν μετά να αποθηκευτούν μαζί, δημιουργώντας ένα σύνθετο δείγμα.

Τα ιζήματα ξηραίνονται στους 40° C σε κλίβανο (στο σκοτάδι). Η διαδικασία της ξήρανσης επιταχύνεται, χρησιμοποιώντας επίπεδους δίσκους και αναποδογυρίζοντας τα ιζήματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Η ξήρανση συνεχίζεται μέχρι το βάρος να παραμείνει σταθερό [30].



## 6.4 Χαρακτηρισμός ιζήματος

### 6.4.1 pH

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μέθοδο 9045A της EPA και είναι ηλεκτρομετρική διαδικασία που έχει γίνει αποδεκτή για την μέτρηση του pH σε ασβεστολιθικά και μη εδάφη.

Το pH είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου και καθορίζεται ποτενσιομετρικά κάνοντας χρήση είτε συνδυασμού ενός ηλεκτροδίου αναφοράς και ενός ενδεικτικού ηλεκτροδίου είτε ενός συνδυαστικού ηλεκτροδίου. Το ενδεικτικό ηλεκτρόδιο είναι συνήθως ένα γυάλινο ηλεκτρόδιο και η ηλεκτροκινητική δύναμη που παράγεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια μεταβάλλεται γραμμικά με το pH. Τυπικά, το pH -μετρο βαθμονομείται ποτενσιομετρικά με χρήση δύο διαλυμάτων αναφοράς με γνωστές τιμές pH.

Δείγματα με πολύ χαμηλό ή πολύ υψηλό pH μπορεί να δίνουν λανθασμένες ενδείξεις στο pH -μετρο. Για δείγματα με πραγματικό pH μεγαλύτερο του 10, το μετρούμενο pH μπορεί να είναι πιο χαμηλό από το πραγματικό. Το λάθος αυτό μπορεί να διορθωθεί με χρήση ενός low sodium error ηλεκτροδίου. Σε διαλύματα ισχυρών οξέων με πραγματικό pH μικρότερο από 1, το μετρούμενο pH μπορεί να είναι πιο υψηλό από το πραγματικό.

Θερμοκρασιακές διακυμάνσεις μπορεί να προκαλέσουν σφάλματα στις μετρήσεις.

Σφάλματα θα υπάρξουν όταν υπάρχουν επικαλύψεις πάνω στο ηλεκτρόδιο. Σε αυτήν την περίπτωση το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να καθαρίζεται σε ultrasonic bath.

#### ⇒ Προετοιμασία δείγματος και μέτρηση pH για καρστικά εδάφη.

Προσθέτουμε 10gr δείγματος εδάφους σε πλαστικό φιαλίδιο 200mL και προσθέτουμε 20mL από το διάλυμα 0,01M  $\text{CaCl}_2$ . Αναδεύουμε το διάλυμα για 30 λεπτά. Αναδεύουμε το διάλυμα για 30 λεπτά. Βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο μέσα στο αιώρημα πάνω από το ίζημα, μετράμε το pH του δείγματος. Πρόκειται για το pH μετρούμενο σε 0.01M  $\text{CaCl}_2$ .

#### ⇒ Έλεγχος ποιότητας

Από κάθε δείγμα εδάφους παίρνουμε 2 μετρήσεις pH. Δηλαδή από το ίδιο δείγμα εδάφους φτιάχνουμε 2 πλαστικά φιαλίδια. Αν οι τιμές του pH προκύπτουν παραπλήσιες παίρνουμε τον μέσο όρο τους. Κάθε 10 μετρήσεις θα πρέπει να γίνεται έλεγχος του πεχάμετρου με τα διαλύματα αναφοράς. Τα ηλεκτρόδια θα πρέπει να πλένονται με απιονισμένο νερό πολύ καλά μεταξύ των μετρήσεων.

### 6.4.2 Πυκνότητα

Σκοπός της μεθόδου αυτής είναι ο προσδιορισμός της υγρής και ξηρής πυκνότητας, του ποσοστού κενών, του πορώδους και της ειδικής βαρύτητας ενός ακατέργαστους κοκκώδους υλικού. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στις ογκομετρικές και βαρυτικές σχέσεις (Bowles, 1986). Ο όγκος, το βάρος του ξηρού και υγρού δείγματος εδάφους μετρούνται. Από αυτές τις παραμέτρους υπολογίζονται η πυκνότητα, το πορώδες, και το ποσοστό των κενών.

Η απαραίτητη ποσότητα υγρού εδαφικού δείγματος (όπως αυτό πάρθηκε από το πεδίο και αποθηκεύτηκε σε άζωτο στους 4°C), ξηραίνεται στους 60°C σε ένα φούρνο για 24 ώρες και κοσκινίζεται μέσω ενός κόσκινου 2mm. Το κλάσμα κάτω από 2mm ομογενοποιείται με χρήση 4 δίσκων όπως περιγράφεται παρακάτω, ενώ το κλάσμα πάνω από 2mm απορρίπτεται. (Παρατήρηση: Η ξήρανση μπορεί να γίνει και στους 110°C με κίνδυνο όμως σε εδάφη με υψηλό ποσοστό οργανικών αυτά να εξατμιστούν με την θερμοκρασία). Ένα τμήμα από το κλάσμα εδάφους κάτω από 2mm τοποθετείται σε ένα 12" x 8" ρηχό δίσκο και χειρονακτικά αναμειγνύεται πολλές φορές. Αφού δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο στρώμα, το χώμα χωρίζεται σε τέσσερα ίσα μέρη δημιουργώντας δύο γραμμές κάθετες μεταξύ τους. Τα απέναντι τεταρτημόρια μεταφέρονται σε άλλο δίσκο στον οποίο επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία τέσσερις φορές. Τα δείγματα εδάφους από τα απέναντι τεταρτημόρια του τέταρτου δίσκου αποθηκεύονται σε μπουκάλια πλυμένα με οξύ για περαιτέρω χρήση. (Παρατήρηση: Η παραπάνω διαδικασία ακολουθείται κατά κύριο λόγο όταν τα δείγματα είναι πολύ μεγάλα σε ποσότητα. Η ομογενοποίηση μπορεί να γίνει και μόνο χειρονακτικά ανακατεύοντας πολύ καλά το δείγμα και φροντίζοντας έτσι ώστε να μην υπάρχουν συσσωματώματα εδάφους).

#### ⇒ Διαδικασία

Βαθμονομούμε ένα beaker σε γνωστό όγκο (200,100 ή 50mL) προσθέτοντας νερό το οποίο έχουμε μετρήσει πριν σε ογκομετρική φιάλη. Ζυγίζουμε το beaker και καταγράφουμε το ξηρό βάρος του. Γεμίζουμε το beaker με έδαφος μέχρι τον όγκο που επιθυμούμε. Συνήθως τα 200mL είναι μεγάλος όγκος και καθιστά τις μετρήσεις χρονοβόρες. Ζυγίζουμε και καταγράφουμε το ξηρό βάρος του εδάφους. Προσθέτουμε νερό βρύσης στο beaker προσεκτικά ώστε να αποφευχθεί η συσώρευση νερού στην επιφάνεια του χώματος ή η παγίδευση αέρα μέσα στο έδαφος. Όταν επέλθει κορεσμός, γεμίσουν δηλαδή όλα τα κενά του εδάφους με νερό, σταματάμε να προσθέτουμε νερό. Πρακτικά, σταματάμε όταν δούμε το νερό να έχει καλύψει όλη την επιφάνεια του χώματος που είναι εμφανής από το beaker, και δεν απαιτούμε να είναι γεμάτοι νερό οι πόροι του χώματος γιατί σε αυτήν την περίπτωση το δείγμα γίνεται υπερκορεσμένο. Καταγράφουμε τον όγκο του νερού που απαιτήθηκε για τον κορεσμό του δείγματος. Ζυγίζουμε και καταγράφουμε το υγρό βάρος του δείγματος

#### ⇒ Υπολογισμοί

$$\text{Ξηρή πυκνότητα} = \frac{M_{\text{dry soil}}}{V_{\text{beaker}}} \% = \frac{M_{\text{dry soil+beaker}} - M_{\text{beaker}}}{V_{\text{beaker}}} \%$$



$$\text{Υγρή πυκνότητα} = \frac{M_{\text{wet soil}}}{V_{\text{beaker}}} \% = \frac{M_{\text{wet soil+beaker}} - M_{\text{beaker}}}{V_{\text{beaker}}} \%$$

$$\text{Πορώδες} = \frac{V_{\text{water added}}}{V_{\text{beaker}}} \%$$

$$\text{Ποσοστό πόρων} = \frac{V_{\text{water added}}}{V_{\text{beaker}} - V_{\text{water added}}} \%$$

#### 6.4.3 Προσδιορισμός Ορυκτολογικής Σύστασης

Η ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ.

#### 6.4.4 Προσδιορισμός ποσοστού άνθρακα

Για τον υπολογισμό του ποσοστού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος CHN.

#### 6.4.5 Προσδιορισμός του ισοδύναμου σημείου με τιτλοδότηση

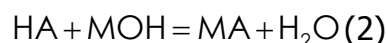
Ο όρος τιτλοδότηση υποδηλώνει τον υπολογισμό του όγκου ενός αντιδρώντος διαλύματος το οποίο θα είναι στοιχειομετρικά ισοδύναμο με ένα γνωστό όγκο κάποιου άλλου διαλύματος. Δηλαδή, υπολογίζεται ο όγκος ενός τιτλοδότη που απαιτείται για να έχουμε ισοδύναμες ποσότητες οξέως και βάσεως μέσα στο διάλυμα.

Το pH του διαλύματος στο οποίο υπάρχουν οι ισοδύναμες ποσότητες ονομάζεται *ισοδύναμο σημείο*, και οι ισοδύναμες ποσότητες υπολογίζονται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$N_{\text{οξύ}} V_{\text{οξύ}} = N_{\text{βάση}} V_{\text{β.αση}} \quad (1)$$

όπου N είναι η κανονικότητα και V ο όγκος του διαλύματος και του διαλύτη. Η συμπεριφορά του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο είναι διαφορετική από τα άλλα σημεία. Συνήθως, η αλλαγή του pH σε αυτό το σημείο είναι πιο αισθητή. Το σημείο στο οποίο η αλλαγή αυτή τελειώνει ονομάζεται *σημείο τελειωμού* ή (*end point*). Το σημείο τελειωμού της τιτλοδότησης είναι πλησίον του ισοδύναμου σημείου αλλά όχι και το ίδιο. Το ισοδύναμο σημείο είναι το θεωρητικό σημείο ισοδυναμίας και το σημείο τελειωμού είναι το πρακτικό [32].

Για τον υπολογισμό του ισοδύναμου σημείου, θα θεωρηθεί ότι υπάρχει ένα ασθενές οξύ και μία ισχυρή βάση και η αντίδραση είναι η ακόλουθη:



Από την ισοστάθμιση του φορτίου:  $[H^+] + [M^+] = [OH^-] + [A^-]$  (3)

Εάν οριστεί  $C_a$  την συγκέντρωση του οξέος

$C_b$  την συγκέντρωση της βάσης  $[M^+]$ , και

$$f = \frac{C_a}{C_b} \text{ το ισοδύναμο κλάσμα (equivalent fraction)} (4)$$

Η εξίσωση (3) μετατρέπεται:  $C_b = [M^+] = [A^-] + [OH^-] - [H^+]$

Αντικαθιστώντας στο ισοδύναμο κλάσμα (4):

$$f = \frac{[A^-]}{C_a} + \frac{[OH^-] - [H^+]}{C_a}$$

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{C_a} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

$$\text{Τελικά: } f = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} + \frac{[OH^-] - [H^+]}{C_a}$$

Όμοιες εξισώσεις δημιουργούνται για την τιτλοδότηση με ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ:

$$g = \frac{C_a}{C_b} \text{ και } C_a = [HA^-] + [H^+] - [OH^-]$$

$$\text{Επομένως: } g = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}$$

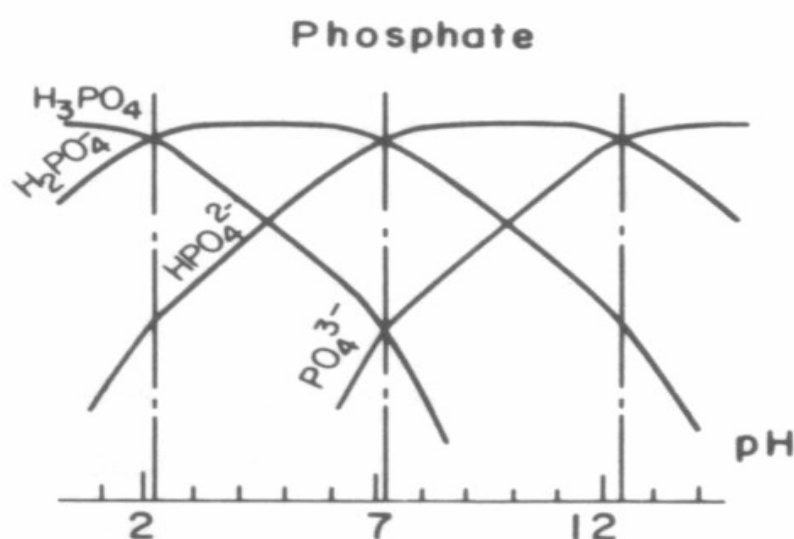
Διαπιστώνεται ότι  $g + f = 1$

Υποθέτοντας ότι η τιτλοδότηση ξεκινάει με καθαρό HA σε διάλυμα τότε  $f=0$ , η συνθήκη των πρωτονίων θα είναι  $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$  και στο σημείο όπου ισχύει η συνθήκη αυτή είναι το ισοδύναμο σημείο #1. Αν θεωρηθεί ότι το διάλυμα είναι καθαρό MA, τότε το  $f=1$  και η συνθήκη των πρωτονίων θα είναι  $[HA] + [H^+] = [OH^-]$  και το ισοδύναμο σημείο φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα σαν σημείο #2. Το ισοδύναμο σημείο #3 είναι το σημείο όπου  $[HA] + [H^+] = [OH^-] \rightarrow pH = pK_a$  και το  $f=g=0,5$  (σημείο αλλαγής της κυρτότητας) [32].

Συγκεκριμένα, τα φωσφορικά έχουν σταθερά οξύτητας (acidity constant) κοντά στο 7. Αυτό φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί. Το διάγραμμα έχει κατασκευαστεί χρησιμοποιώντας τις σταθερές οξύτητας για ιοντική ισχύ  $10^{-3}$ . Οι τιμές των σταθερών αυτών φαίνονται στον πίνακα (4)[33]

Reactions	-logK	
	I=0	I=0.5M
$H_2O = H^+ + OH^-$	14.00	13.89
$H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+$	2.15	1.87
$H_2PO_4^- = HPO_4^{2-} + H^+$	7.20	6.72
$HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H^+$	12.35	11.89

Πίνακας 4 Πίνακας αντιδράσεων φωσφορικών



Εικόνα 22 Διάγραμμα Log C-pHγια τα φωσφορικά οξέα [33]

Χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών τιτλοδοτήσεις. Η μία στηρίχθηκε στην πτώση του pH του διαλύματος, με τη χρήση HCl συγκεντρώσεως 1.2M, ενώ δευτέρα στην αύξηση αυτού με τη χρήση NaOH συγκεντρώσεως 1.0N.

#### Τιτλοδότηση με HCl

Η προετοιμασία του πειράματος γίνεται σε ογκομετρική φιάλη και τηρούνται οι αναλογίες των προηγούμενων πειραμάτων, δηλαδή, 5 gr και 100 ml διαλύματος  $NaNO_3$  0.1 M. Η επιλογή της ογκομετρικής έγινε με σκοπό να αποφευχθούν τυχόν προβλήματα εφ' όσον η ποσότητα του διαλύματος HCl που θα προστεθεί στο δείγμα παραμένει άγνωστη μέχρι το τέλος της διαδικασίας.

Αρχικά μετρείται η τιμή του pH, προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα HCl και το δείγμα τοποθετείται για ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα όπου αναδεύεται στις 300 στροφές ανά λεπτό και σε μηδενική θερμοκρασία. Αυτή η διαδικασία ακολουθείται για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα, μέχρις ότου η τιμή του pH να φτάσει σε μία αρκετά χαμηλή τιμή (2.5-3) και το πείραμα να λάβει τέλος.

### Τιτλοδότηση με NaOH

Αυτή η μέθοδος τιτλοδότησης εδάφους βασίζεται στη μέθοδο που ανέπτυξε ο Sobek (Sobek et al., 1978) και χρησιμοποιείται από τη California Regional Water Control Board. Σε αυτή τη μέθοδο η ποσότητα εξουδετέρωσης της βάσης από το έδαφος βρίσκεται ύστερα από επεξεργασία αυτού με γνωστή ποσότητα περίσσειας οξέος. Το δείγμα και το οξύ θερμαίνονται για να αυξηθεί το διάλυμα πυριτικό αργίλιο, να διασφαλιστεί ότι ο ολικός άνθρακας έχει μετρηθεί και να αφαιρεθεί οποιοδήποτε μέταλλο μπορεί να επηρεάσει το pH. Η ικανότητα εξουδετέρωσης καθορίζεται από την ποσότητα του οξέως που δεν έχει καταναλωθεί κατά την τιτλοδότηση με τη βάση. Επειδή το έδαφος έχει τοποθετηθεί σε δριμύ όξινο περιβάλλον πριν την τιτλοδότηση, τα αποτελέσματα της μεθόδου υπολογίζουν την ικανότητα του εδάφους να εξουδετερώνει την εισροή ενός οξέος για μεγάλη κλίμακα χρόνου. Αυτά τα αποτελέσματα είναι πολύ σημαντικά για να καθοριστεί πόσο καλά το έδαφος διατηρεί την τιμή του pH σε περίπτωση όξινης βροχής της οποίας η διάρκεια είναι αρκετά μεγάλη.

Η μέθοδος της τιτλοδότησης βασίζεται σε πέντε βήματα. Αρχικά, ζυγίζονται 2 gr χώματος, στο οποίο έχει προηγηθεί κοσκίνισμα στα 2mm, και τοποθετείται σε κωνική φιάλη των 250 ml. Προστίθενται 90 ml HCl 0.1M. Η φιάλη ζεσταίνεται μέχρι το σημείο βρασμού ανακατεύοντας κάθε 5 λεπτά. Η διαδικασία αυτή διαρκεί 15 λεπτά.

Στη συνέχεια, προστίθεται απιονισμένο νερό μέχρι τα 125 ml, βράζεται το μίγμα για 1 λεπτό και αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Η τιτλοδότηση γίνεται με βάση, NaOH 0.1N, μέχρι να ξεπεραστεί η τιμή του φυσικού pH του χώματος(που στην προκειμένη περίπτωση είναι 8.5-9.0).

## 6.5 Πειράματα Προσρόφησης

### 6.5.1 Υλικά και μέθοδοι

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε όλα τα πειράματα προσρόφησης είναι υδατικό διάλυμα  $\text{NaNO}_3$  συγκέντρωσης 0,1M, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ώστε να προστεθεί στο διάλυμα ιοντική ισχύς, HCl συγκέντρωσης 1,2M, NaOH συγκέντρωσης 1,0 N, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σαν 'τιτλοδότες' ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή του pH και γνωστές συγκεντρώσεις διαλύματος  $\text{PO}_4$  από πρότυπο πυκνό διάλυμα φωσφορικού φωσφόρου ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) 1000mg/lit. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια διαλείποντος έργου (Batch reactors) πλήρους ανάδευσης.

Παρασκευή Ηλεκτρολύτη

Για την παρασκευή του  $\text{NaNO}_3$  χρησιμοποιήθηκε σκόνη νιτρικού νατρίου, μοριακού βάρους 85,01 mol/gr και το οποίο διαλύθηκε σε υπερκάθαρο νερό. Αναλυτικότερα, για τα 1000ml διαλύματος:

$$0,1 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} * 85,01 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} = 8,501 \frac{\text{gr}}{\text{lt}} \text{NaNO}_3 \text{ θα τοποθετηθούν στο διάλυμα}$$

Σε κάθε πείραμα, ανάλογα με τα αντιδραστήρια παρασκευαζόταν και η κατάλληλη ποσότητα διαλύματος  $\text{NaNO}_3$ .

Παρασκευή HCl και NaOH

Το διάλυμα του HCl παρασκευάστηκε σύμφωνα με το νόμο της αραιώσης ( $C_1V_1=C_2V_2$ ) από διάλυμα πυκνού υδροχλωρικού οξέος 37%. Η αραιώση δηλαδή, που πρέπει να επιτευχθεί είναι 1:10.

Παρασκευή πυκνού διαλύματος φωσφορικού φωσφόρου ( $\text{PO}_4\text{-P}$ )

Για την Παρασκευή του πυκνού διαλύματος φωσφορικού φωσφόρου ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) χρησιμοποιήθηκε η επίσημη μέθοδος ελέγχου νερών και αποβλήτων (Standard Methods for the examination of water and wastewater). Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, σε ογκομετρική 1L τοποθετούνται 4.396 gr άνυδρου μονοβασικού φωσφορικού καλίου,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , το οποίο έχει ξηραθεί για μία ώρα περίπου στους  $105^\circ \text{C}$ . Στη συνέχεια γίνεται διάλυση με υπερκάθαρο νερό μέχρι το σημάδι της ογκομετρικής. Το διάλυμα αυτό πρέπει να παρασκευάζεται κάθε μήνα.

**6.5.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ**

Τα κινητικά πειράματα διεξήχθησαν σε δύο θερμοκρασίες και σε μία τιμή του pH(6.5). Για πιο έγκυρα αποτελέσματα των πειραμάτων, δημιουργήθηκαν διπλότυπα (duplicates).

Σε αντιδραστήρια των 100 ml τοποθετήθηκε, αρχικά, ποσότητα χώματος 5 gr και προστέθηκε διάλυμα  $\text{NaNO}_3$  0,1M μέχρι να ανέλθει στον επιθυμητό όγκο των 100 ml. Στη συνέχεια προστέθηκε ικανή ποσότητα HCl συγκέντρωσης 1,2M, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή του pH και τοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα ελεγχόταν η τιμή του pH προκειμένου να διαπιστωθεί ότι έχει φτάσει στην κατάλληλη τιμή. Όταν διαπιστώθηκε ότι έχει επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή του pH τότε στα δείγματα τοποθετήθηκε η κατάλληλη συγκέντρωση φωσφορικού φωσφόρου από το πρότυπο διάλυμα. Η συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε για τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία ήταν 1.0 mg/lt.

Μετά την προσθήκη της ποσότητας φωσφορικού φωσφόρου τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα στις 200 στροφές ανά λεπτό. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονισθεί ότι επειδή η προσρόφηση γίνεται σε συγκεκριμένη τιμή pH, έπρεπε ανά τακτά χρονικά διαστήματα να παίρνεται η τιμή αυτού και να προσαρμόζεται στην επιθυμητή εάν κρινόταν απαραίτητο (η μέθοδος της προσαρμογής του pH αναφέρεται παρακάτω).

Στα κινητικά πειράματα, όπως αναφέρθηκε, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην προσροφητική ικανότητα του εδάφους όπως αυτή εμφανίζεται σε σύγκριση με το χρόνο. Με αυτό το σκοπό, θεωρήθηκε αναγκαίο να λαμβάνονται δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα, και να μετρείται η ποσότητα του φωσφορικού φωσφόρου που έχει παραμείνει στο διάλυμα. Η μέτρηση αυτή γίνεται με φασματοφωτόμετρο, η λειτουργία του οποίου αναφέρεται παρακάτω.

### 6.5.3 Μεθοδολογία πειραμάτων ισορροπίας(Equilibrium studies)

Στα πειράματα ισορροπίας το ζητούμενο είναι να υπολογιστεί η προσροφητική ικανότητα του εδάφους. Συνεπώς, η πειραματική διαδικασία στηρίζεται στις συγκεντρώσεις των φωσφορικών που έχουν απομείνει στο διάλυμα μετά από ένα καθορισμένο χρονικό όριο. Το χρονικό αυτό όριο έχει υπολογιστεί ήδη από τα κινητικά πειράματα.

Τα πειράματα ισορροπίας διεξήχθησαν σε δύο θερμοκρασίες (20 °C και 40 °C) και σε τρία διαφορετικά pH(6.5, 7.5 και 8.5). Για αξιοπιστία των αποτελεσμάτων δημιουργήθηκαν διπλές δειγμάτων.

Η αρχική διαδικασία των πειραμάτων αυτών είναι παρόμοια με αυτή των κινητικών πειραμάτων. Δηλαδή, τοποθετούνται στα αντιδραστήρια 5 gr χώματος, 100 ml διαλύματος  $\text{NaNO}_3$  0.1M και κάποια ποσότητα HCl προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή του pH. Τα δείγματα αναδεύονται στις 200στροφές ανά λεπτό και ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονται οι τιμές του pH. Όταν αυτό προσεγγίσει την τιμή στην οποία θα πραγματοποιηθεί το πείραμα (με απόκλιση  $\pm 0.2$ ) τότε προστίθενται στα διάλυμα καθορισμένες συγκεντρώσεις φωσφορικού φωσφόρου από το πρότυπο διάλυμα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής:

0.1 mg/lit, 0.3 mg/lit, 0.6 mg/lit, 0.8 mg/lit, 1.0 mg/lit, 2.0 mg/lit, 3.0 mg/lit και 4.0 mg/lit. Σε κάποιες περιπτώσεις τα αποτελέσματα που ελήφθησαν δεν ήταν ικανοποιητικά με αποτέλεσμα να χρειαστεί να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, όπως:

5.0 mg/lit, 6.0 mg/lit, 8.0 mg/lit.

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα για τέσσερις(4) ημέρες (Το χρονικό διάστημα ανάδευσης προήλθε από τα κινητικά πειράματα που είχαν προηγηθεί) και εν συνεχεία μετρήθηκε η εναπομένουσα ποσότητα φωσφορικών στο διάλυμα με τη βοήθεια του φασματοφωτομέτρου.

Μετά τη μέτρηση αυτή είναι πλέον πολύ εύκολο να υπολογιστεί η ποσότητα του φωσφορικού φωσφόρου που προσροφήθηκε από το έδαφος, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$q = \frac{C_o - C_T}{m}$$

όπου  $C_o$  είναι η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών που προστέθηκαν στο διάλυμα,  $C_T$  είναι η συγκέντρωση που παραμένει στο διάλυμα και  $m$  είναι η μάζα του χώματος που προστέθηκε στα αντιδραστήρια, δηλαδή 5 gr.

#### 6.5.4 Έλεγχος του pH

Η τιμή του pH είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος των πειραμάτων και για αυτό το λόγο πρέπει να διατηρείται σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια αυτών. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι ο έλεγχος του pH έχει πρωταρχική σημασία και πρέπει να γίνεται πολύ συχνά έτσι, ώστε να μην υπάρχουν μεταβολές στην τιμή αυτού.

Στην περίπτωση που διαπιστωθεί ότι η τιμή διαφέρει από την επιθυμητή τότε θα πρέπει στο διάλυμα να προστεθεί οξύ (HCl συγκεντρώσεως 1.2M) ή βάση (NaOH συγκεντρώσεως 1.0N) ανάλογα με τον αν υπερβαίνει ή είναι χαμηλότερης αυτής

#### 6.6 Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων

##### 6.6.1 Φασματοφωτόμετρο

Τα φασματοφωτόμετρα χρησιμοποιούνται στη μελέτη της απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος. Οι διάφορες ενώσεις απορροφούν ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος και η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης, σύμφωνα με το νόμο Lambert-Beer.

Στο φασματοφωτόμετρο χρησιμοποιείται μία μικρού εύρους δέσμη κυμάτων (μονοχρωματική ακτινοβολία) που παράγεται από φίλτρα ή μονοχρωμάτορες (πρίσμα ή φράγμα).



**Εικόνα 23 Φασματοφωτόμετρο της εταιρίας Hach που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις των φωσφορικών**

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι της εταιρίας Hach, και είναι απλής δέσμης. Μία δέσμη από την πηγή εισέρχεται στο μονοχρωμάτορα, οποίος είναι πρίσμα ή φράγμα, όπου και διαχωρίζεται. Η ακτινοβολία περνά κατόπιν από την κυψελίδα και εισέρχεται στον ανιχνευτή [13].

### 6.6.2 Αναδευτήρες

#### α)μηχανικοί

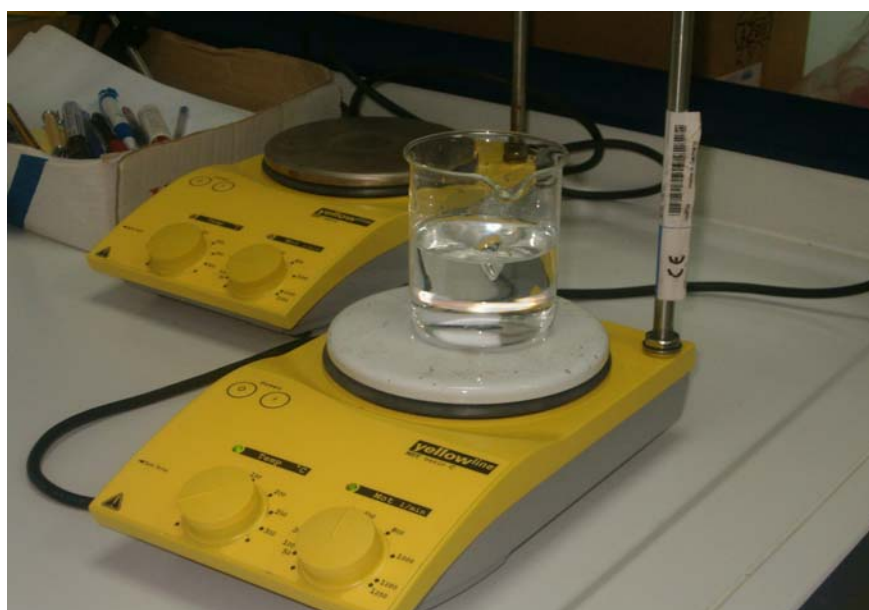
Για την συνεχή ανάδευση των αντιδραστών batch, χρησιμοποιήθηκε μηχανικός αναδευτήρας.



**Εικόνα 24 Μηχανικός αναδευτήρας, εντός του επωαστικού κλιβάνου**

#### β)μαγνητικοί

Οι μαγνητικοί αναδευτήρες, είναι της εταιρίας Yellowline και χρησιμοποιήθηκαν κυρίως στα πειράματα της τιτλοδότησης.



**Εικόνα 25 Μαγνητικός αναδευτήρα**



### 6.6.3 Αντιδραστήρια φωσφορικών



**Εικόνα 26 Αντιδραστήρια φωσφορικών της εταιρίας Hach**

Για τον υπολογισμό των φωσφορικών, χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια της εταιρίας Hach. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η PhosVer® 3, η οποία είναι εγκεκριμένη από την USEPA, για την ανάλυση των νερών, των υγρών αποβλήτων και του θαλασσινού νερού. Το μέγεθος του δείγματος είναι 5ml και οι τιμές των φωσφορικών που μπορεί να ανιχνευτούν με τη μέθοδο είναι 5.00 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$  ή 1,6 mg/LP.

### 6.6.4 pHmeter

Για τον υπολογισμό του pH χρησιμοποιήθηκε φορητό pH-μετρο της εταιρίας ORION.



**Εικόνα 27 Φορητό pHμετρο της εταιρίας ORION**

Το όργανο αυτό διαθέτει ένα ηλεκτροχημικό αισθητήρα που περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόδιο μέτρησης με μεμβράνη υάλου και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η

ηλεκτρική τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι 0 mV όταν το pH είναι 7. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά του pH από το 7 τόσο μεγαλύτερη γίνεται και η διαφορά τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το pH-μετρο χρησιμοποιεί αυτό το σήμα για να υπολογίσει το pH [13].

## 6.7 Έλεγχος Ποιότητας- Έλεγχος Αξιοπιστίας

### 6.7.1 Βαθμονόμηση οργάνων

Το όργανο πρέπει να βαθμονομείται καθημερινά ή μια φορά κάθε 24 ώρες. Κάθε φορά το όργανο πρέπει να βαθμονομείται με τουλάχιστον τρία πρότυπα βαθμονόμησης. Η ώρα και η ημερομηνία της βαθμονόμησης πρέπει να καταγράφονται στο αρχείο όπου κρατούνται τα δεδομένα των αναλύσεων. Τα πρότυπα βαθμονόμησης προετοιμάζονται με σταδιακή αρραίωση ενός πρότυπου διαλύματος κατά την διάρκεια της ανάλυσης.

**Εναλλακτικά:** Κάθε φορά που χρησιμοποιείται το όργανο (συσκευή ανάλυσης Hach) πρέπει να αναλύονται αρχικά πρότυπα επαλήθευσης (Initial Verification Standard). Το ISV περιέχει μια γνωστή συγκέντρωση πρότυπης ουσίας και λαμβάνεται από ανεξάρτητη πηγή. Η ISV ανάκτηση πρέπει να είναι μεταξύ 90% και 110%. Εάν δεν είναι, η πηγή του σφάλματος πρέπει να βρεθεί και να διορθωθεί. Ένα ISV πρέπει να αναλυθεί πριν από την ανάλυση των δειγμάτων. Το ISV επίσης χρησιμεύει ως δείγμα για εργαστηριακό έλεγχο (laboratory control sample).

### 6.7.2 Αρχική επαλήθευση βαθμονόμησης και συνεχής επαλήθευση βαθμονόμησης

**Αρχική επαλήθευση βαθμονόμησης:** Αφότου έχει βαθμονομηθεί η συσκευή ανάλυσης, η ακρίβεια της βαθμονόμησης θα επαληθευτεί με την ανάλυση ενός εξωτερικού QC δείγματος.

**Συνεχής επαλήθευση βαθμονόμησης:** Για να εξασφαλιστεί η ακρίβεια της βαθμονόμησης κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, ένα εξωτερικό QC δείγμα πρέπει να αναλυθεί με συχνότητα 10%.

### 6.7.3 Αρχική βαθμονόμησης τυφλού δείγματος, συνεχής βαθμονόμηση τυφλού διαλύματος και προετοιμασία ανάλυσης τυφλού διαλύματος

Αρχική βαθμονόμηση με *τυφλό διάλυμα* και συνεχής βαθμονόμηση με *τυφλό διάλυμα*: Από το σύνολο των δειγμάτων πρέπει να αναλυθεί ένα τυφλό διάλυμα βαθμονόμησης, στο μήκος κύματος που χρησιμοποιείται στην ανάλυση, αμέσως μετά από κάθε αρχική και συνεχή επαλήθευση βαθμονόμησης, με συχνότητα 10%. Το τυφλό πρέπει να αναλυθεί στην αρχή της ανάλυσης, πριν από οποιοδήποτε άλλο δείγμα και μετά από το τελευταίο δείγμα που αναλύεται.

**Προετοιμασία του τυφλού διαλύματος:** Τουλάχιστον ένα τυφλό διάλυμα που θα περιέχει απιονισμένο νερό πρέπει να προετοιμαστεί και να αναλυθεί με κάθε ομάδα δειγμάτων (Sample Delivery Group, SDG), ή με κάθε batch (ομάδα δειγμάτων που προετοιμάζονται συγχρόνως) δείγματα που αναλύονται.

#### 6.7.4 Ανάκτηση Spike δειγμάτων

Η spike ανάλυση δειγμάτων παρέχει πληροφορίες για την επίδραση της μήτρας (**matrix**) των δειγμάτων στη μεθοδολογία μέτρησης. Τουλάχιστον μια spike ανάλυση δειγμάτων πρέπει να πραγματοποιηθεί σε κάθε ομάδα με παρόμοιο τύπο δειγμάτων (συνήθως κάθε 10 δείγματα) και εύρος συγκέντρωσης ή για κάθε SDG.

$$R = \frac{C_s - C}{S} \times 100 \text{ όπου,}$$

$C_s$ : η συγκέντρωση του spike δείγματος μετά την ανάλυση

$C$ : η συγκέντρωση του αρχικού δείγματος μετά την ανάλυση

$S$ : ισοδύναμο συγκέντρωσης του προστιθέμενου spike.

Το spike πρέπει να αυξήσει τη συγκέντρωση της χημικής ένωσης που μελετάται στο spiked δείγμα κατά περίπου 50% με 200%. Ο όγκος του spike δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερος από 1% του όγκου των δειγμάτων. Η ανάκτηση του spike πρέπει να είναι μέσα στο εύρος του 75% με 125%. Εάν η ανάκτηση του spike είναι εκτός του  $\pm 25\%$ , το πρόβλημα πρέπει να ερευνηθεί και να καθοριστεί η πιθανή αιτία.

Αν υπάρχει υποψία για παρεμβολή μέτρησης από τη μήτρα (matrix interference is suspected), ένα δεύτερο aliquot δείγμα πρέπει να γίνει spike για να επιβεβαιώσει την ανάκτηση του spike. Αν η ανάκτηση του spike είναι ακόμα εκτός του  $\pm 25\%$ , τότε αυτό το δείγμα και οποιοδήποτε δείγμα παρόμοιας σύνθεσης πρέπει να ποσοτικοποιηθεί με τη μέθοδο της τυποποιημένης προσθήκης standard υπό τον όρο ότι τα αποτελέσματα είναι μέσα στο 10% του επιπέδου ενδιαφέροντος.

#### 6.7.5 Διπλή Ανάλυση δειγμάτων

Ένα διπλό δείγμα πρέπει να αναλυθεί σε κάθε SDG (κάθε 10 δείγματα). Η σχετική διαφορά επί τοις εκατό (RPD) για κάθε συστατικό υπολογίζεται ως εξής:

$$RPD = \frac{(C - CD)}{(C + CD)/2} \times 100 \text{ όπου:}$$

$C$ : η συγκέντρωση του δείγματος που αναλύθηκε,

$CD$ : η συγκέντρωση του αντιγράφου του δείγματος

Ένα όριο ελέγχου 20% για το RPD θα χρησιμοποιηθεί για τα αρχικά και διπλά δείγματα.

#### 6.7.6 Όριο ανίχνευσης μεθόδου

Το MDL υπολογίζεται από επτά επαναληπτικές αναλύσεις ενός δείγματος με μια συγκέντρωση που υπερβαίνει πέντε φορές το ονομαστικό όριο ανίχνευσης.

Το MDL υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$MDL = t S$  όπου,

$t$  (= 3.143) είναι η τιμή Student για ένα 99% επίπεδο εμπιστοσύνης, με  $n = 7$ , και  $S$  είναι η σταθερή τυπική απόκλιση των επαναληπτικών δειγμάτων.

Στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Πολυτεχνείου Κρήτης το όργανο που χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις είναι το Hack spectrophotometer DR/2010.

Με τη βοήθεια του παραπάνω οργάνου γίνονται οι αναλύσεις για:

- ⇒ TP (PhosVer3 with Acid Persulfate Digestion, 8190)
- ⇒ DIP (PhosVer3 Method, 8048)
- ⇒ TN (TNT Persulfate Digestion Method, 10071)
- ⇒ NO<sub>2</sub>-N (Diazotization{Chromotropic Acid})
- ⇒ NO<sub>3</sub>-N (Calcium Reduction Method, 8039)
- ⇒ NH<sub>4</sub>-N (Salicylate Method, 10023)

#### 6.8 Υπολογιστικό μοντέλο MINEQL+

Το μοντέλο MINEQL+ είναι ένα υπολογιστικό μοντέλο χημικής ισορροπίας. Τρέχει σε λειτουργικά συστήματα DOS με Windows, και περιλαμβάνει ένα διαχειριστή βάσης δεδομένων για γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων. Η ισχύς του προγράμματος έγκειται στην αλληλεπιδραστική του είσοδο και έξοδο των δεδομένων, καθιστώντας απλή τη διαδικασία σχεδιασμού δεδομένων πεδίου και/ ή εργαστηριακών αποτελεσμάτων ταυτόχρονα με αποτελέσματα του μοντέλου για σύγκριση.

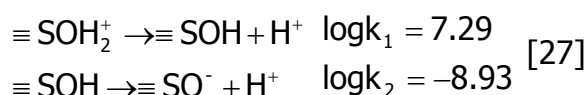
Το MINEQL+ περιλαμβάνει το μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης δύο στρωμάτων των Dzombak και Morel μαζί με άλλα σημαντικά θερμοδυναμικά δεδομένα σχετικά με τα ένυδρα σιδηρούχα οξείδια (HFO). Το μοντέλο δύο στρωμάτων αποτελεί μία σύνθεση του διστρωματικού μοντέλου διάχυσης και της επιφανειακής καθίζησης (επιφανειακή κατακρήμνιση) ή της συν – καθίζησης σε υψηλές πυκνότητες προσρόφησης από του Farley et. al. και τους Dzombak και Morel.

Το πιο εκτεταμένο στοιχείο του MINEQL+ είναι η θερμοδυναμική του βάση δεδομένων. Η βάση αυτή μπορεί να τροποποιηθεί και ο χρήστης μπορεί να δημιουργήσει τη δική του βάση (Tableau) [9].

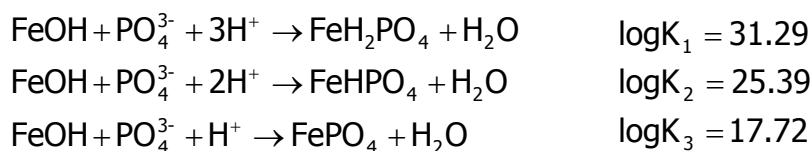
## 6.9 Μεθοδολογία

Η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη βοήθεια του MINEQL+, θα γίνει σε τρία στάδια. Αρχικά το μοντέλο εμφανίζει τον πίνακα επιλογής των συστατικών (components). Ανάλογα με τα ανιόντα και τα κατιόντα του διαλύματος, επιλέγονται τα εξής συστατικά:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , X, PSIO, PSIB και  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  που είναι προεπιλεγμένα από το μοντέλο. Το συστατικό X είναι υποκαταστάτης του calcite, το οποίο μοντελοποιεί τη συμπλοκοποίηση των διαλυτών φωσφορικών. Τα PSIO, PSIB είναι το δυναμικό στα δύο επίπεδα από την επιφάνεια και αναφέρονται στην κατανομή των φορτίων από την επιφάνεια του δείγματος και είναι παράμετροι του μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης (Triple Layer Model).

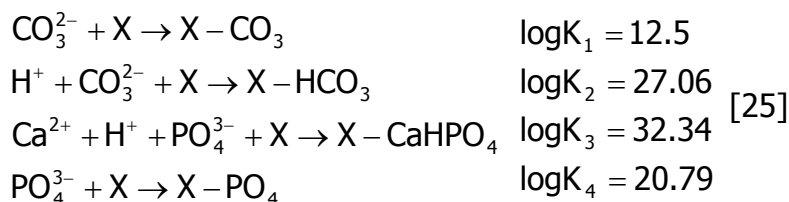
Το δεύτερο βήμα είναι η δημιουργία της θερμοδυναμικής βάσης (Tableau). Εκτός από τις αντιδράσεις, που δημιουργούνται από τη θερμοδυναμική βάση δεδομένων που είναι αποθηκευμένη μέσα στο σύστημα, θα πρέπει να συμπεριληφθούν και οι παρακάτω αντιδράσεις:



Όπου είναι οι αντιδράσεις των οξειδίων των μετάλλων. Για τη μοντελοποίηση, στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερές αντιδράσεων των οξειδίων του σιδήρου, οι οποίες είναι:



Οι αντιδράσεις, σύμφωνα με τις οποίες γίνεται η συμπλοκοποίηση πάνω στον calcite:



Στη συνέχεια, εισάγονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των συστατικών:

Για  $pH=6.5$ :

PSIO	$10^{-5}$
PSIB	$10^{-5}$
SOH	$7 \cdot 10^{-6}$
$Ca^{2+}$	$10^{-7}$
$Cl^{-}$	$10^{-8}$
$Na^{+}$	$10^{-1}$
$NO_3^{-}$	$10^{-1}$
$PO_4^{3-}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$
X	$10^{-5}$

Οι τιμές που εισήχθησαν στον πίνακα, προήλθαν κυρίως από τα αποτελέσματα των πειραμάτων, καθώς και από τις αναλύσεις του ιζήματος (όπως δίνονται στο κεφάλαιο 7- Αποτελέσματα).

Για  $pH=7.5$ :

PSIO	$10^{-5}$
PSIB	$10^{-5}$
SOH	$8 \cdot 10^{-6}$
$Ca^{2+}$	$10^{-7}$
$Cl^{-}$	$10^{-8}$
$Na^{+}$	$10^{-1}$
$NO_3^{-}$	$10^{-1}$
$PO_4^{3-}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$
X	$10^{-5}$

Για  $pH=8.5$ :

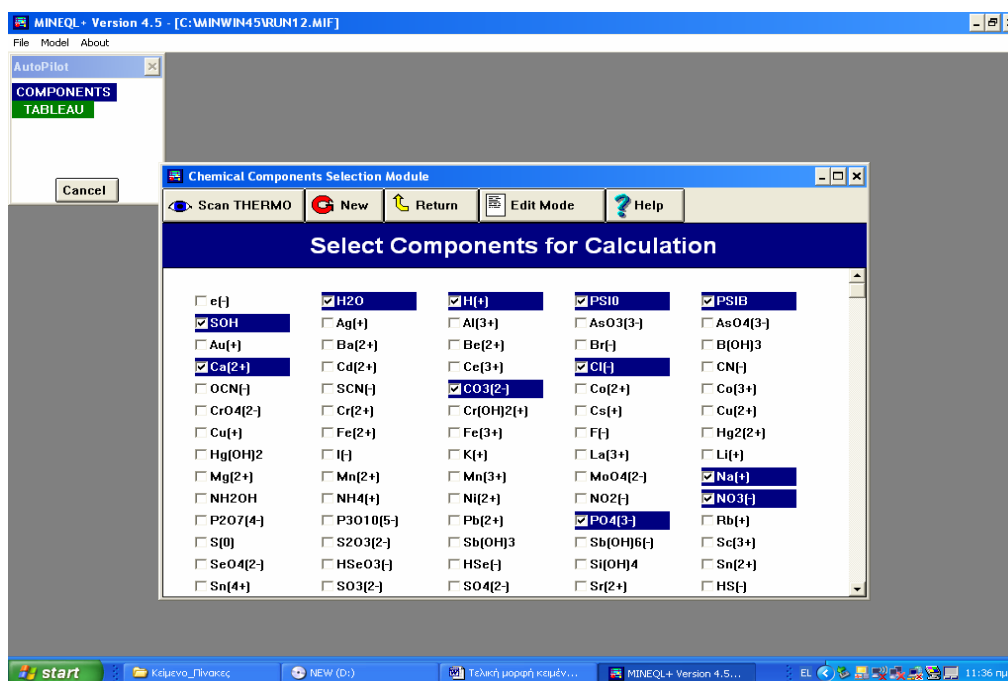
PSIO	$10^{-5}$
PSIB	$10^{-5}$
SOH	$2 \cdot 10^{-5}$
$Ca^{2+}$	$10^{-7}$
$Cl^{-}$	$10^{-8}$
$Na^{+}$	$10^{-1}$
$NO_3^{-}$	$10^{-1}$
$PO_4^{3-}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$

X	$10^{-5}$
---	-----------

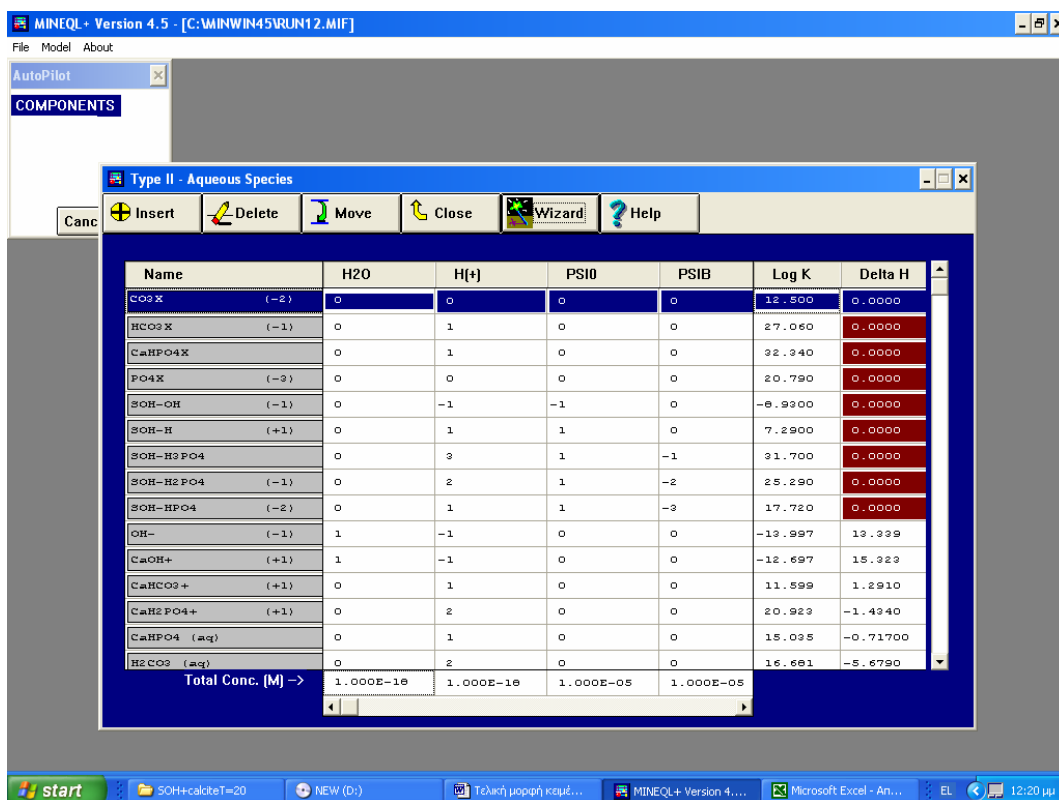
Για την εύρεση της προσρόφησης κάθε χημικού είδους, των ανιόντων φωσφόρου στο διάλυμα, σε σχέση με τη συγκέντρωση ισορροπίας εφαρμόστηκε η διαδικασία της τιτλοδότησης για τη συγκέντρωση. Τα όρια τιμών της συγκέντρωσης ήταν από  $3.1 \cdot 10^{-6}$  M μέχρι  $1.25 \cdot 10^{-4}$  M.

Στη συνέχεια, το μοντέλο δίνει τη δυνατότητα να εισαχθούν δεδομένα, όπως αυτά του pH και του  $\text{CO}_2$ .

Κατόπιν, στο τρίτο βήμα γίνεται η διόρθωση της θερμοκρασίας, της ιοντικής ισχύ και εισάγεται το μοντέλο με το οποίο θα προσομοιαστούν. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το triple Layer Model (surface area= 6.5, solid concentration=100g/lit,  $C_1=8.86 \cdot 10^{-1} \text{F/m}^2$  και  $C_2=1.48 \cdot 10^{-1} \text{F/m}^2$ ).



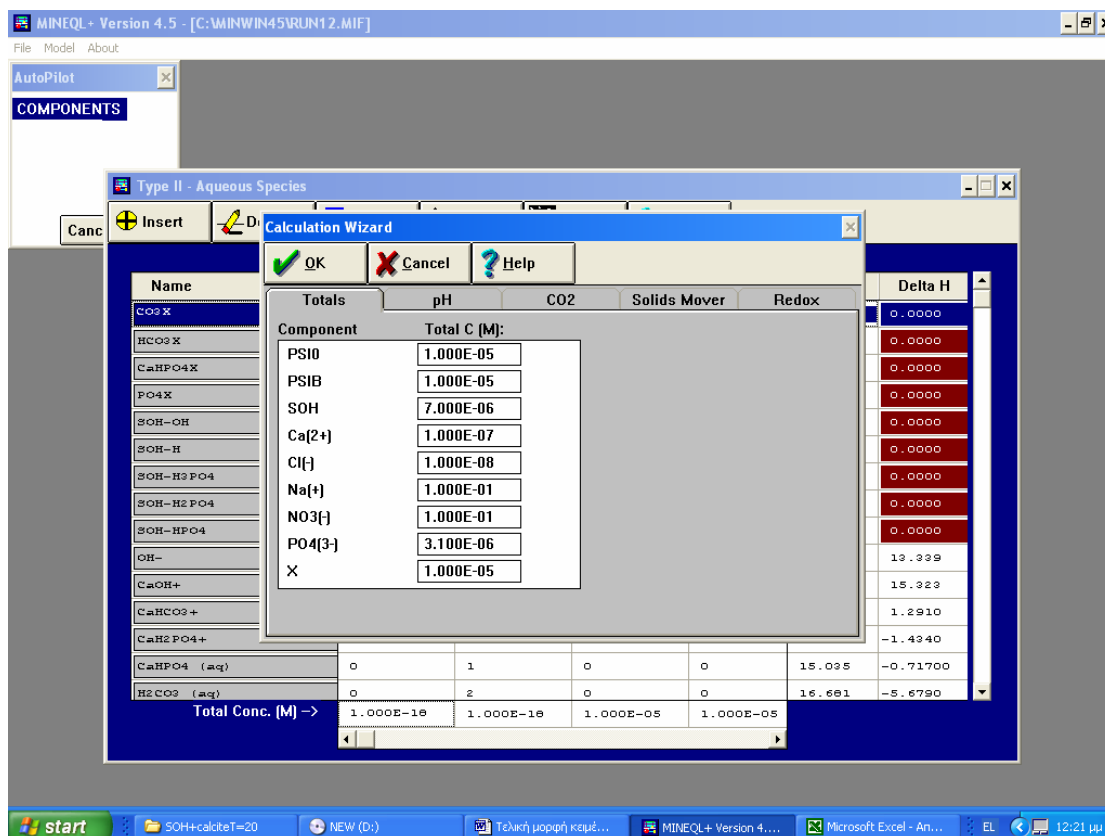
Εικόνα 28 Πίνακας εισαγωγής συστατικών



**Type II - Aqueous Species**

Name	H2O	H(+)	PSI0	PSIB	Log K	Delta H
CO2 X (-2)	0	0	0	0	12.500	0.0000
HCO3 X (-1)	0	1	0	0	27.060	0.0000
CaHPO4 X	0	1	0	0	92.340	0.0000
PO4 X (-2)	0	0	0	0	20.790	0.0000
SOH-OH (-1)	0	-1	-1	0	-6.990	0.0000
SOH-H (+1)	0	1	1	0	7.290	0.0000
SOH-H3 PO4	0	3	1	-1	31.700	0.0000
SOH-H2 PO4 (-1)	0	2	1	-2	25.290	0.0000
SOH-HPO4 (-2)	0	1	1	-3	17.720	0.0000
OH- (-1)	1	-1	0	0	-13.997	13.339
CaOH+ (+1)	1	-1	0	0	-12.697	15.323
CaHCO3+ (+1)	0	1	0	0	11.599	1.2910
CaH2 PO4+ (+1)	0	2	0	0	20.923	-1.4340
CaHPO4 (aq)	0	1	0	0	15.095	-0.71700
H2 CO2 (aq)	0	2	0	0	16.681	-5.6790
<b>Total Conc. [M] →</b>	<b>1.000E-10</b>	<b>1.000E-10</b>	<b>1.000E-05</b>	<b>1.000E-05</b>		

Εικόνα 29 Tableau και θερμοδυναμικά δεδομένα



**Calculation Wizard**

Totals pH CO2 Solids Mover Redox

Component Total C [M]:

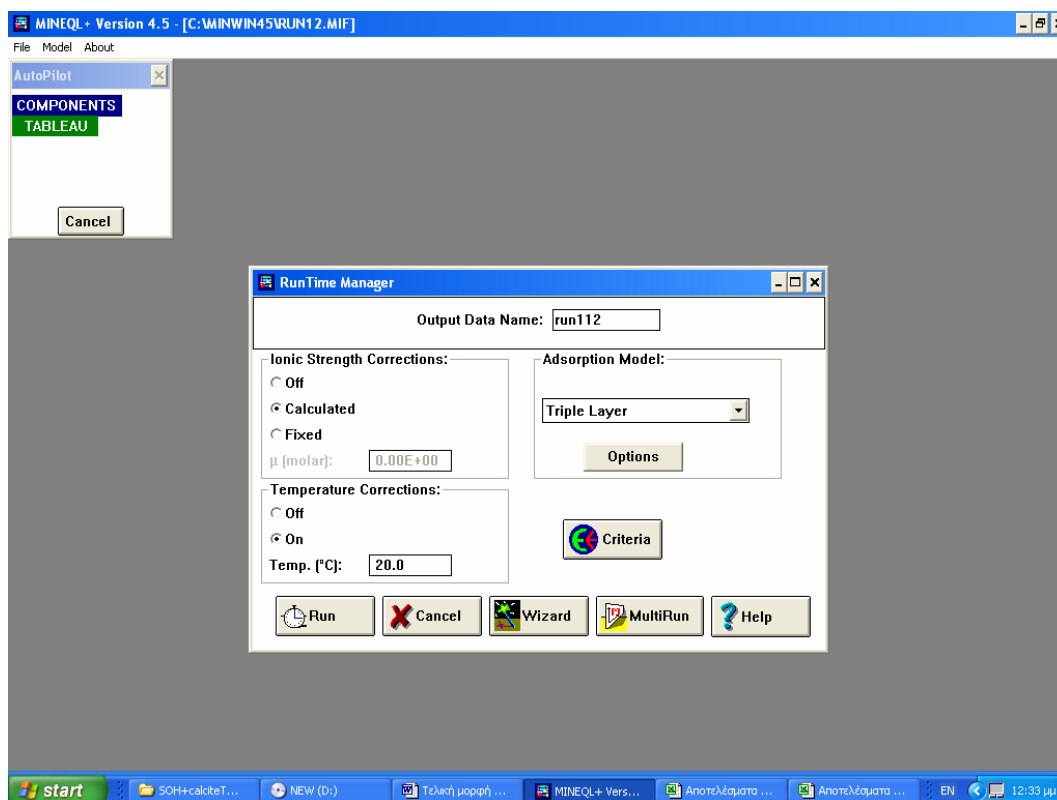
PSI0	1.000E-05
PSIB	1.000E-05
SOH	7.000E-06
Ca(2+)	1.000E-07
Cl(-)	1.000E-08
Na(+)	1.000E-01
NO3(-)	1.000E-01
PO4(3-)	3.100E-06
X	1.000E-05

**Type II - Aqueous Species**

Name	H2O	H(+)	PSI0	PSIB	Log K	Delta H
CO2 X	0	0	0	0	12.500	0.0000
HCO3 X	0	1	0	0	27.060	0.0000
CaHPO4 X	0	1	0	0	92.340	0.0000
PO4 X	0	0	0	0	20.790	0.0000
SOH-OH	0	-1	-1	0	-6.990	0.0000
SOH-H	0	1	1	0	7.290	0.0000
SOH-H3 PO4	0	3	1	-1	31.700	0.0000
SOH-H2 PO4	0	2	1	-2	25.290	0.0000
SOH-HPO4	0	1	1	-3	17.720	0.0000
OH-	1	-1	0	0	-13.997	13.339
CaOH+	1	-1	0	0	-12.697	15.323
CaHCO3+	0	1	0	0	11.599	1.2910
CaH2 PO4+	0	2	0	0	20.923	-1.4340
CaHPO4 (aq)	0	1	0	0	15.095	-0.71700
H2 CO2 (aq)	0	2	0	0	16.681	-5.6790
<b>Total Conc. [M] →</b>	<b>1.000E-10</b>	<b>1.000E-10</b>	<b>1.000E-05</b>	<b>1.000E-05</b>		

Εικόνα 30 Εισαγωγή αρχικών συγκεντρώσεων





**Εικόνα 31** Εισαγωγή θερμοκρασίας και μοντέλου με το οποίο θα 'τρέξει' τα δεδομένα

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup> –ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 7.1 Χαρακτηρισμός ιζημάτων

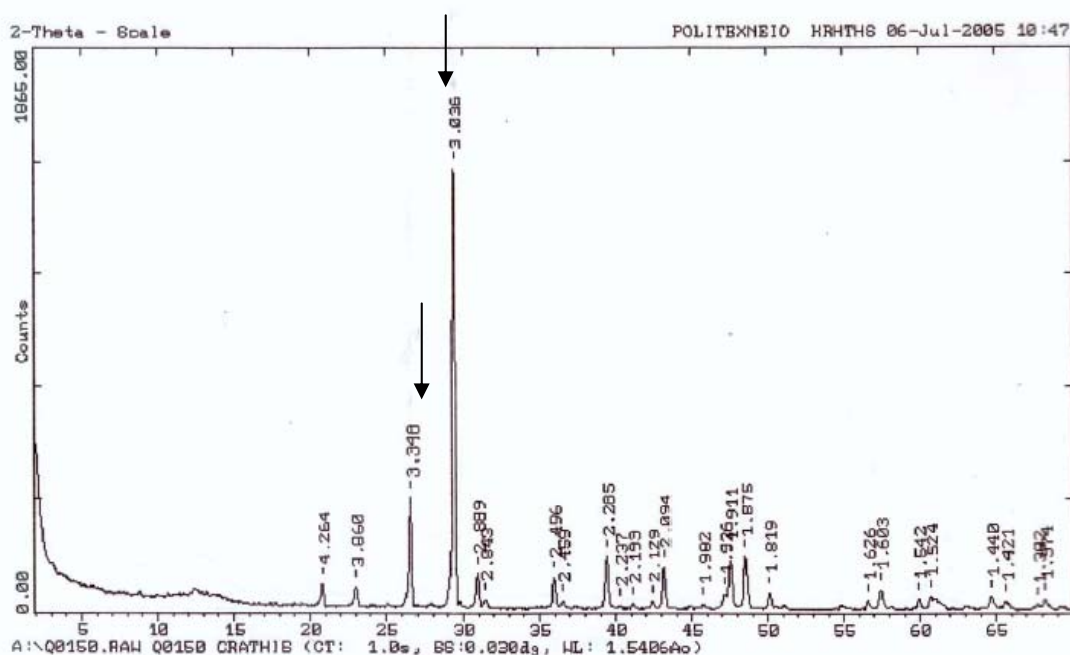
Τα αποτελέσματα της μεθοδολογίας, που δόθηκε στο κεφάλαιο 6, δίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

pH	8.5
Πυκνότητα (g/ml)	1.3
Πορώδες (%)	32.5

Πίνακας 5 Χαρακτηριστικά ιζήματος, περιοχής CM του Κράθι

### 7.2 Ορυκτολογική Σύσταση

Από την ορυκτολογική σύσταση που έγινε, βρέθηκε ότι τα κυρία ορυκτά των ιζημάτων είναι 1) ο ασβεστίτης και 2) Τα οξειδία του πυριτίου. Παρακάτω, παρατίθεται το αναλυτικό διάγραμμα, πάνω στο οποίο είναι εμφανή τα κύρια ορυκτά.



Εικόνα 32 Αποτελέσματα ανάλυσης XRD

### 7.3 Προσδιορισμός του ποσοστού άνθρακα

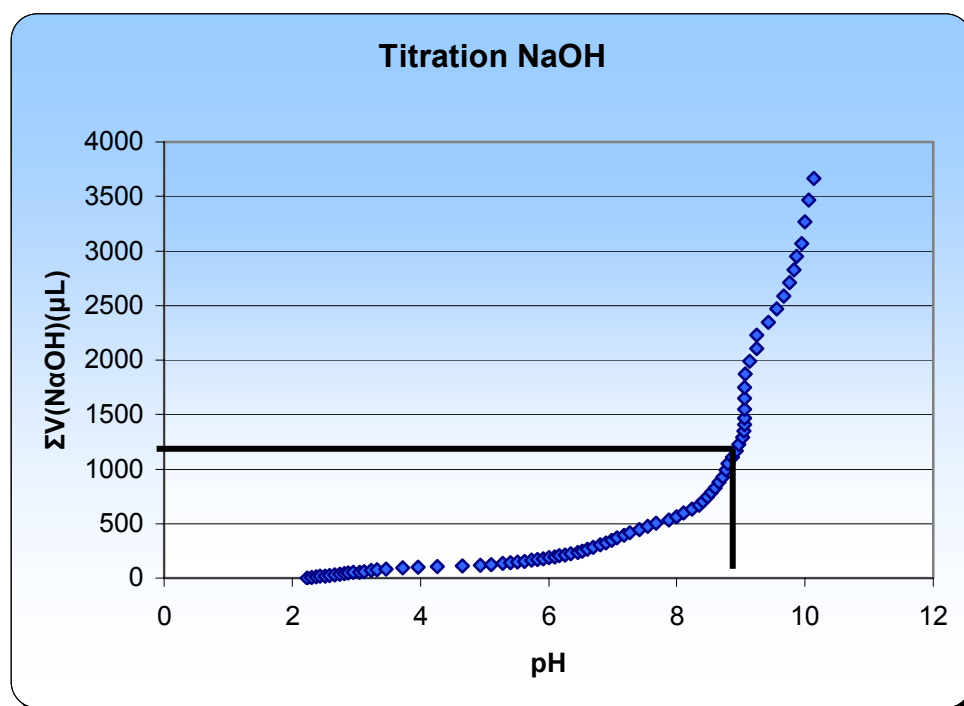
Τα αποτελέσματα της μεθόδου CHN, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Στοιχείο	Ποσοστό(%)
C	8.63
H	0.08
N	0.09

Πίνακας 6 Αποτελέσματα μεθόδου CHN

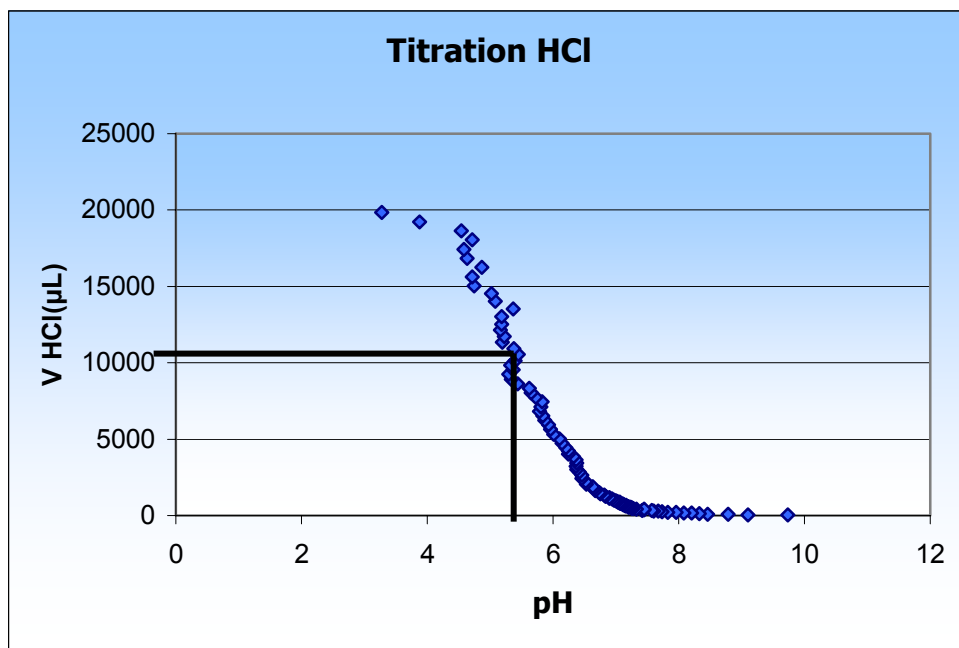
### 7.4 Αποτελέσματα πειραμάτων τιτλοδότησης

α) Τιτλοδότηση με NaOH



Διάγραμμα 4 Τιτλοδότηση δείγματος με καυστικό νάτριο

β) Τιτλοδότηση με HCl



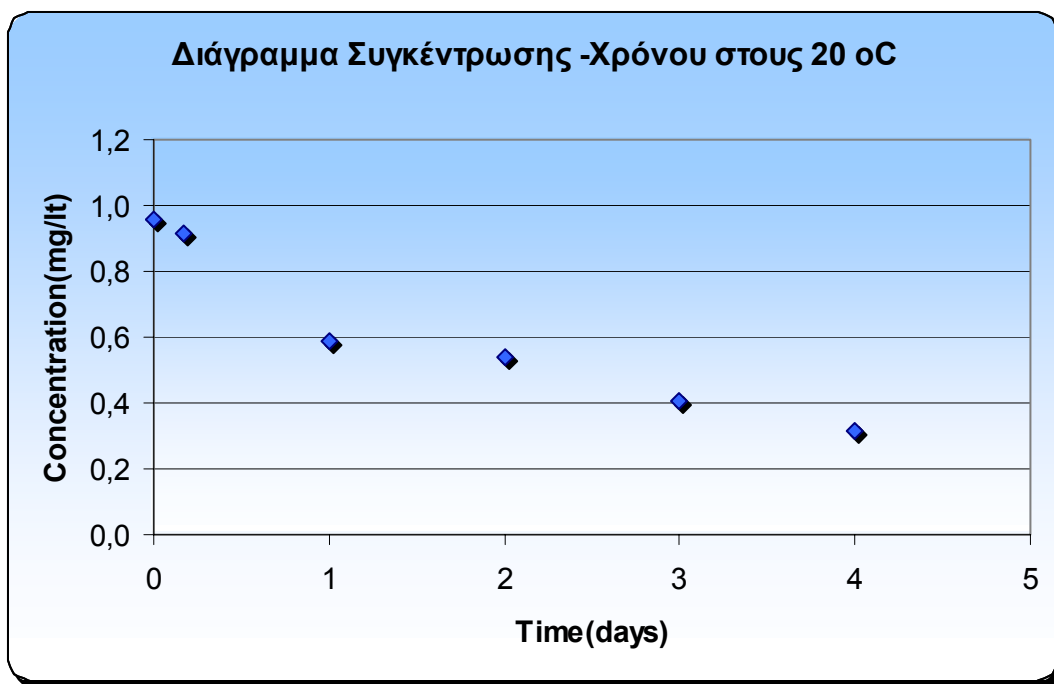
**Διάγραμμα 5 Τιτλοδότηση δείγματος με υδροχλωρικό οξύ.**

Από τα διαγράμματα παρατηρείται ότι υπάρχει μόνο ένα σημείο αλλαγής της κυρτότητας των καμπυλών τιτλοδότησης. Αυτό το γεγονός, μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι τα ιζήματα έχουν πολύ μικρό ποσοστό οργανικών ουσιών (σχεδόν αμελητέο). Γι' αυτό το λόγο στη μοντελοποίηση, δεν θα χρησιμοποιηθούν αντιδράσεις συμπλοκοποίησης με οργανική ύλη.

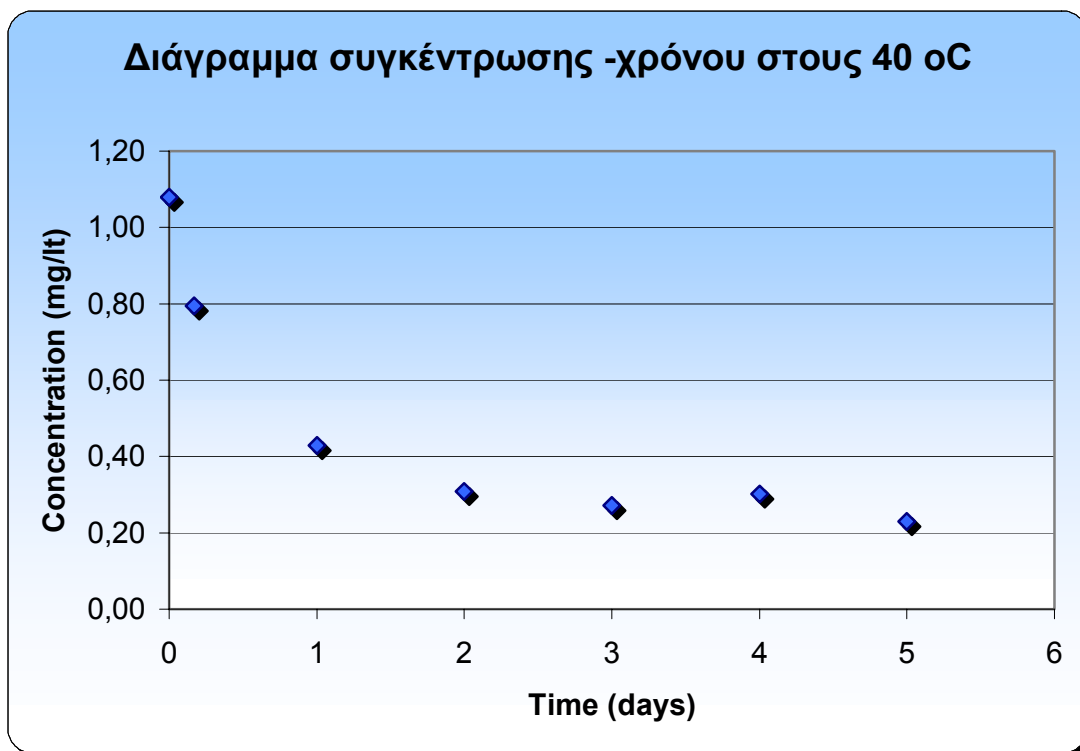
### 7.5 Κινητικά πειράματα

Πρέπει να τονισθεί το γεγονός ότι τα κινητικά πειράματα διεξήχθησαν για pH, 6.5. Τα αποτελέσματα της μεθόδου δίνονται στα παρακάτω διαγράμματα

### ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ- ΧΡΟΝΟΥ



**Διάγραμμα 6** Πειραματικά αποτελέσματα συγκέντρωσης- χρόνου για το κινητικό πείραμα στους 20 °C.



**Διάγραμμα 7** Πειραματικά αποτελέσματα συγκέντρωσης-χρόνου για το κινητικό πείραμα στους 40 °C.

Από τη σύγκριση των δύο διαγραμμάτων εξάγεται το συμπέρασμα ότι η ταχύτητα των αντιδράσεων αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Πράγματι, στο κινητικό πείραμα των 40 °C παρατηρείται ότι η συγκέντρωση

των εναπομενόντων φωσφορικών στο διάλυμα, φτάνει σε σταθερή κατάσταση (steady state) γρηγορότερα από ότι στους 20 °C.

Επίσης, αυτό που μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί από τα διαγράμματα είναι ότι ακολουθείται κινητική πρώτου ( $1^{ου}$ ) βαθμού. Σύμφωνα με τις αντιδράσεις  $1^{ου}$  βαθμού, που δίνονται παρακάτω, μπορούν να υπολογιστούν η κινητική σταθερά,  $k$  και ο χρόνος ημίσειας ζωής,  $t_{1/2}$ .

Η κινητική σταθερά (ή σταθερά ρυθμού ταχύτητας της αντίδρασης),  $K$ , είναι απλά μία σταθερά αναλογίας ανάμεσα στο ρυθμό της ταχύτητας της αντίδρασης και της συγκέντρωσης των αντιδρώντων στην έκφραση του νόμου της δράσης των μαζών. Η σταθερά του ρυθμού ταχύτητας έχει τις δικές της μονάδες που είναι απαραίτητες για να μετατρέψει την έκφραση του νόμου της δράσης των μαζών σε ρυθμό ταχύτητας της αντίδρασης. Για την κινητική  $1^{ης}$  τάξης οι μονάδες της  $K$  είναι αντίστροφες του χρόνου [ $T^{-1}$ ] (Schnoor).

Χρόνος ημίσειας ζωής είναι ο χρόνος που απαιτείται έτσι, ώστε να μετατραπεί η μισή ποσότητα του αντιδρώντος (Μηχανική χημικών διεργασιών).

Η εξίσωση του ρυθμού πρώτης τάξης δίνεται από την εξίσωση:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

Αν η αρχική συνθήκη είναι  $C_A = C_{A0}$ , τότε η ολοκλήρωση δίνεται :

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k_1 t \quad (1)$$

Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η γραμμική σχέση ανάμεσα στο  $\ln C_A / (C_{A0})$  και το  $t$  υποδεικνύουν την κινητική σταθερά της  $1^{ης}$  τάξης. Ο χρόνος ημίσειας ζωής δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} k_1 t_{1/2} &= -\ln \frac{1}{2} \Leftrightarrow \\ t_{1/2} &= -\frac{1}{k_1} \ln 2 \end{aligned} \quad (2)$$

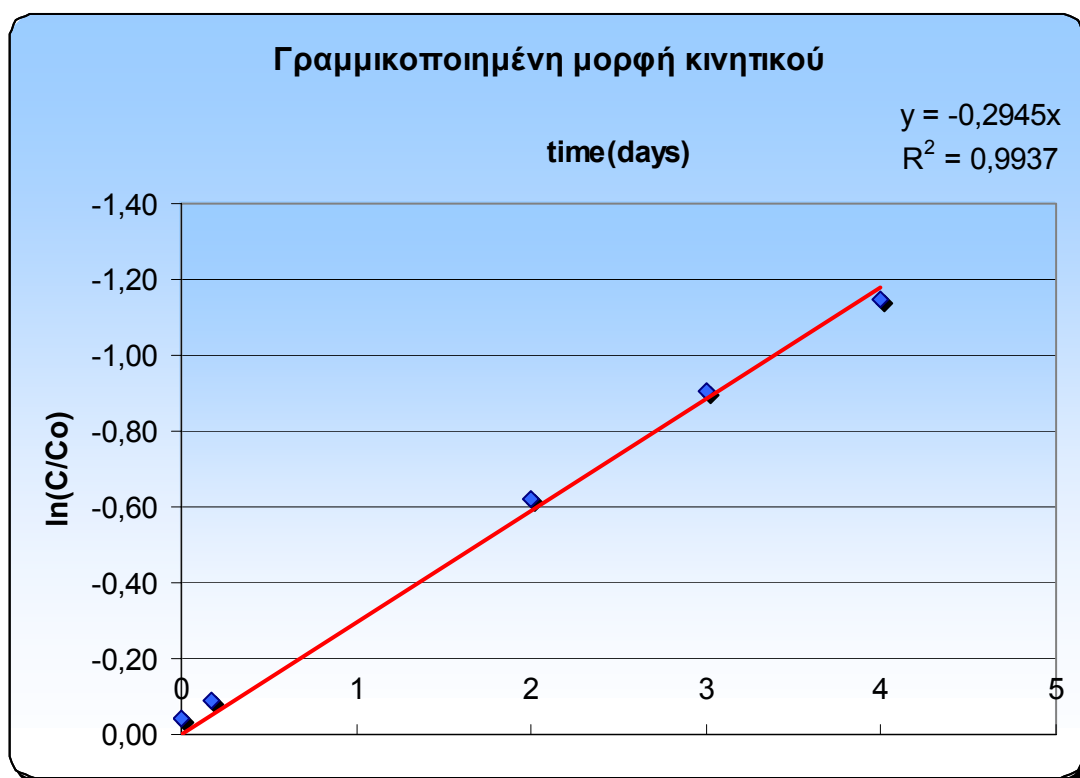
Οι εξισώσεις (1) και (2) υποδηλώνουν ότι για μία αντίδραση πρώτης τάξης ο χρόνος ημίσειας ζωής και το κλάσμα του αντιδρώντος, που απομένει, είναι ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση (Μηχανική χημικών διεργασιών).

Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις και τα αποτελέσματα των πειραμάτων, μπορούν να υπολογιστούν οι κινητικές σταθερές και οι χρόνοι ημίσειας ζωής στις δύο θερμοκρασίες.

### Κινητική Σταθερά

#### *α) Θερμοκρασία 20 °C*

Ο υπολογισμός της κινητικής σταθεράς γίνεται γραμμικοποιώντας τα πειραματικά αποτελέσματα. Το διάγραμμα που προέκυψε δίνεται παρακάτω :



**Διάγραμμα 8 Γραμμικοποιημένη μορφή κινητικού πειράματος στους 20 °C.**

Όπως παρατηρείται από την εξίσωση, η τιμή της κινητικής σταθεράς  $K$  είναι  $K = -0,2945$ , ενώ ο χρόνος ημίσειας ζωής υπολογίζεται:

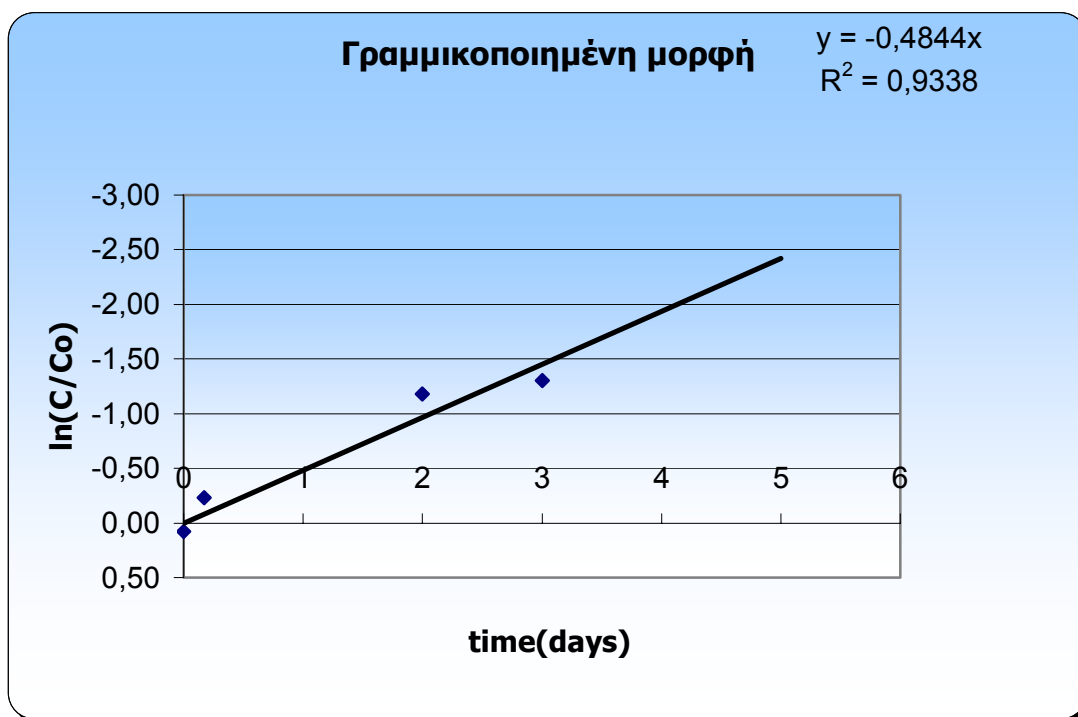
$$t_{1/2} = -\frac{1}{K} \ln 2 \Leftrightarrow$$

$$t_{1/2} = -\frac{1}{0,2945} \ln 2 \Leftrightarrow$$

$$t_{1/2} = 2,35 \text{ days}$$

### *β) Θερμοκρασία 40 °C*

Από τα πειραματικά δεδομένα, δημιουργείται η γραμμικοποιημένη μορφή των αποτελεσμάτων, όπως δίνεται παρακάτω:



**Διάγραμμα 9 Γραμμικοποιημένη μορφή κινητικού πειράματος στους 40 °C**

Στη θερμοκρασία των 40 °C, η τιμή της κινητικής σταθεράς δίνεται να είναι  $K = -0,4844$  και η τιμή της ημίσειας ζωής υπολογίζεται:

$$t_{1/2} = -\frac{1}{K} \ln 2 \Leftrightarrow$$

$$t_{1/2} = -\frac{1}{0,297} \ln 2 \Leftrightarrow$$

$$t_{1/2} = 1,43 \text{ days}$$

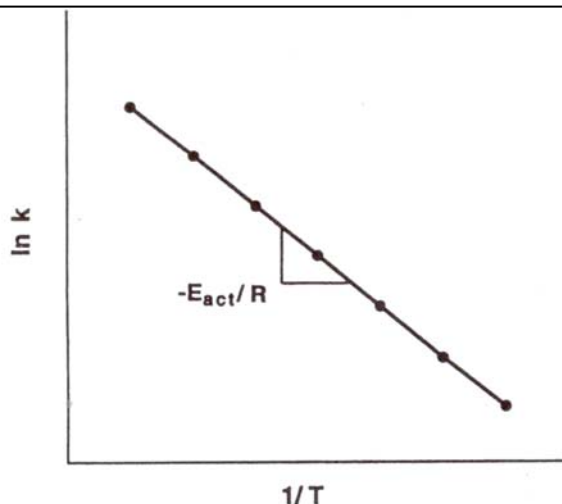
Παρατηρείται ότι, ο χρόνος ημίσειας ζωής στους 40 °C είναι σχεδόν ο μισός από αυτόν στους 20 °C. Η παρατήρηση αυτή αποδεικνύει την προλεγόμενα θεώρηση.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ταχύτητες των αντιδράσεων αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ο Svante Arrhenius προσδιόρισε τη σχέση ανάμεσα στη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης (ή κινητικής σταθεράς) και της θερμοκρασίας:

$$k = A e^{\frac{-E_{act}}{RT}} \quad (3)$$

όπου A είναι μία σταθερά που είναι χαρακτηριστική της αντίδρασης,  $E_{act}$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης ( $\text{J mol}^{-1}$  ή  $\text{cal mol}^{-1}$ ), T είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε βαθμούς K, και R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ( $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ή  $1,987 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίζεται από διάγραμμα του  $\ln K$  ως προς  $1/T$ , όπου ταυτίζεται με την κλίση της ευθείας γραμμής (Schnoor).





Σε πολλές περιπτώσεις, είναι επιθυμητό να μετατρέπεται μία σταθερά ταχύτητας από μία γνωστή θερμοκρασία ή θερμοκρασία αναφοράς σε μία δεύτερη θερμοκρασία. Σε αυτή την περίπτωση, η εξίσωση (3) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε δύο θερμοκρασίες, δίνοντας:

$$\frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \exp\left(\frac{E_{act}}{RT_2} - \frac{E_{act}}{RT_1}\right) \Leftrightarrow \quad (4)$$

$$K_{T_1} = K_{T_2} \exp\left(\frac{E_{act}}{RT_1 T_2} (T_1 - T_2)\right)$$

Για θερμοκρασίες από 0-40°C ο συντελεστής  $\frac{E_{act}}{RT_1 T_2}$  μπορεί να θεωρηθεί σταθερός, οπότε προκύπτει η απλοποιημένη μορφή της εξίσωσης (4):

$$K_{T_1} = K_{T_2} \Theta^{(T_1 - T_2)} \quad (5)$$

$$\text{ή } K_T = K_{20} \Theta^{(T - 20)} \quad (6)$$

όπου  $\Theta$  είναι ένας συντελεστής σταθεράς της θερμοκρασίας μεγαλύτερος από ένα και συνήθως εντός των ορίων 1,0-1,1 και  $K_{20}$  είναι η σταθερά ταχύτητας στη θερμοκρασία αναφοράς των 20 °C. Οποιαδήποτε από τις δύο εξισώσεις είναι αποδεκτή και κάθε μία έχει ως αποτέλεσμα μία εκθετική αύξηση στην ταχύτητα της αντίδρασης με τη θερμοκρασία (Schnoor).

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (6) τις κινητικές σταθερές που υπολογίστηκαν από τα πειράματα, έχουμε:

$$K_{20} = 0,2945$$

$$K_{40} = 0,4844$$

Συνεπώς,

$$K_{40} = K_{20} \Theta^{(40-20)} \Leftrightarrow$$

$$\Theta = \sqrt[20]{\frac{K_{40}}{K_{20}}} \Leftrightarrow$$

$$\Theta = 1,08$$

Ο συντελεστής σταθεράς θερμοκρασίας, παρατηρείται ότι βρίσκεται εντός των ορίων που έχει θέσει η βιβλιογραφία.

### 7.6 Πειράματα ισορροπίας

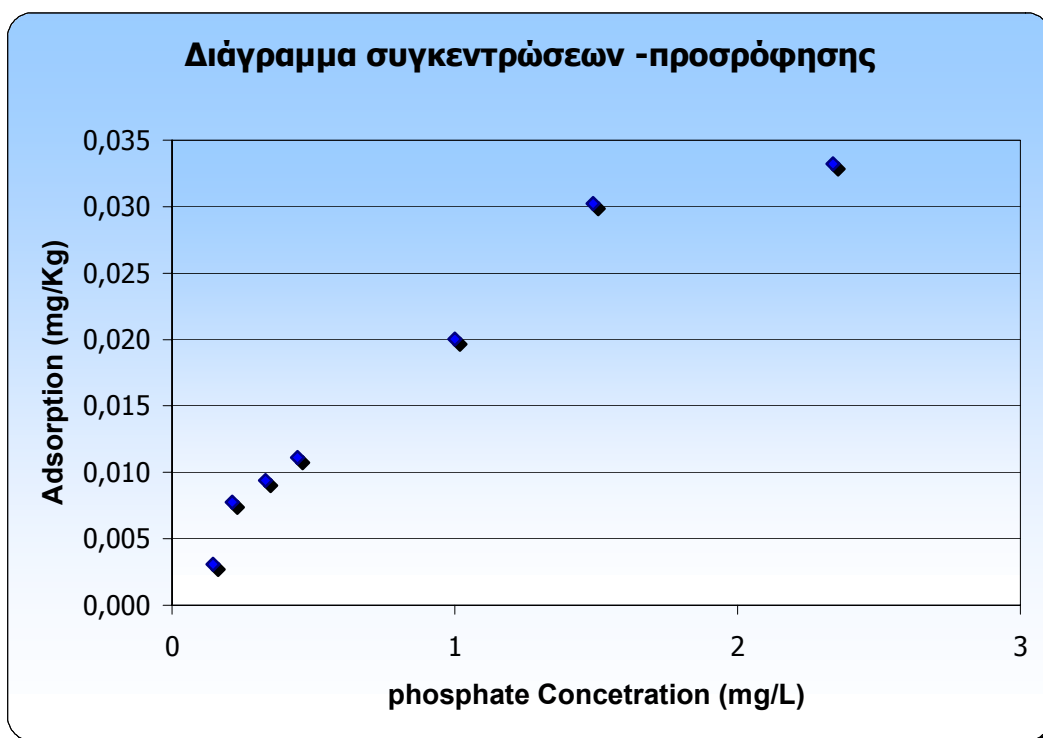
Το πρώτο βήμα για την ανάλυση των εργαστηριακών αποτελεσμάτων των πειραμάτων ισορροπίας, είναι ο υπολογισμός της προσρόφησης των φωσφορικών ως προς τη συγκέντρωση αυτών στην κατάσταση ισορροπίας. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των φωσφορικών που έχουν απομείνει στο διάλυμα, έγινε με βάση τη πρότυπη καμπύλη των φωσφορικών που δίνεται στο παρακάτω (αποτελέσματα QAQC), ενώ η προσροφητική ικανότητα του εδάφους δίνεται από την εξίσωση:

$$q = \frac{C_o - C_T}{m}$$

όπου  $C_o$  είναι η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών που προστέθηκαν στο διάλυμα,  $C_T$  είναι η συγκέντρωση που παραμένει στο διάλυμα και  $m$  είναι η μάζα του χώματος που προστέθηκε στα αντιδραστήρια, δηλαδή 5 gr. Σύμφωνα με τους παραπάνω υπολογισμούς και με βάση τα εργαστηριακά αποτελέσματα, δίνονται τα κάτωθι διαγράμματα:

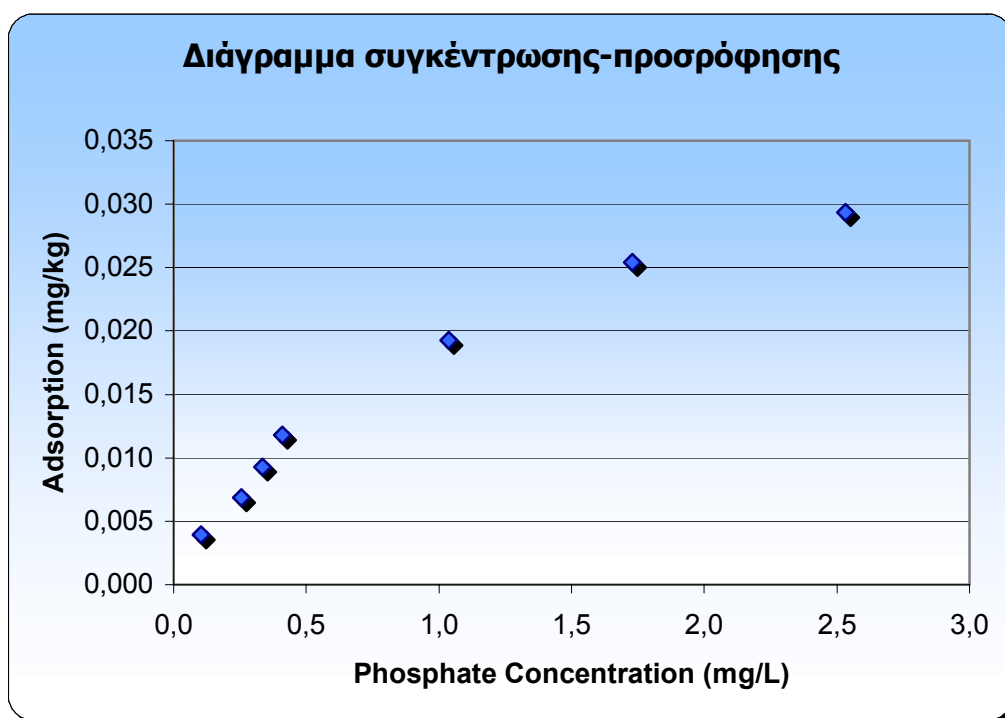
### **Θερμοκρασία 20°C**

a) pH=6.5



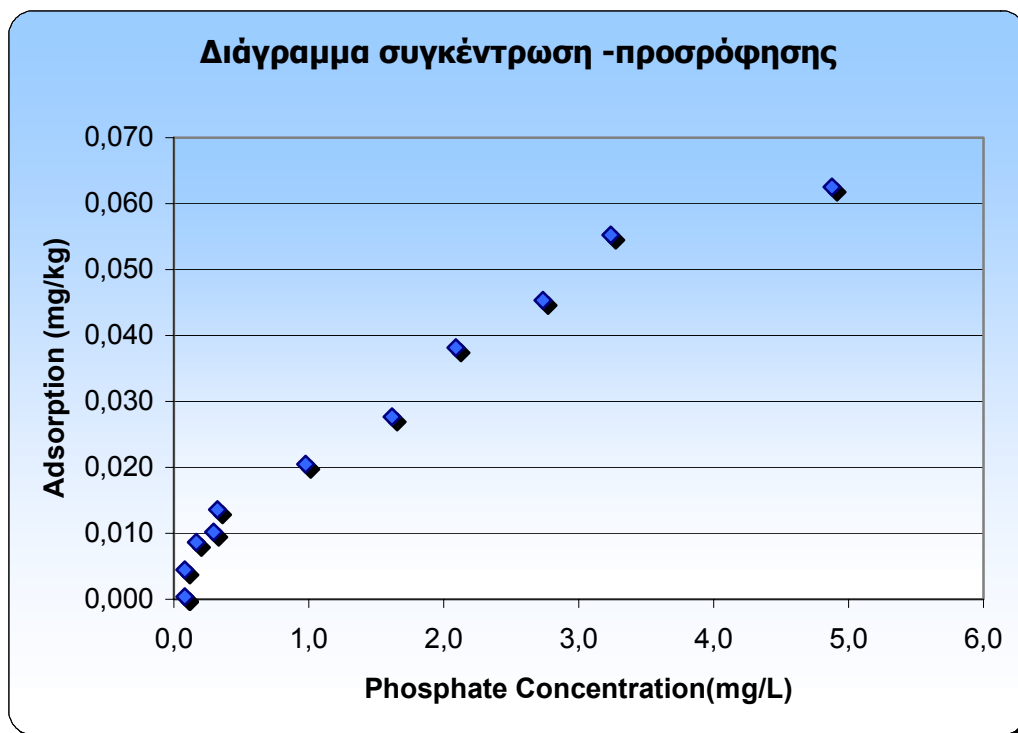
**Διάγραμμα 10** Διάγραμμα συγκεντρώσεως- προσρόφησης σε θερμοκρασία 20 °C και pH =6.5

b) pH=7.5



**Διάγραμμα 11** Διάγραμμα συγκεντρώσεως- προσρόφησης σε θερμοκρασία 20 °C και pH =7.5

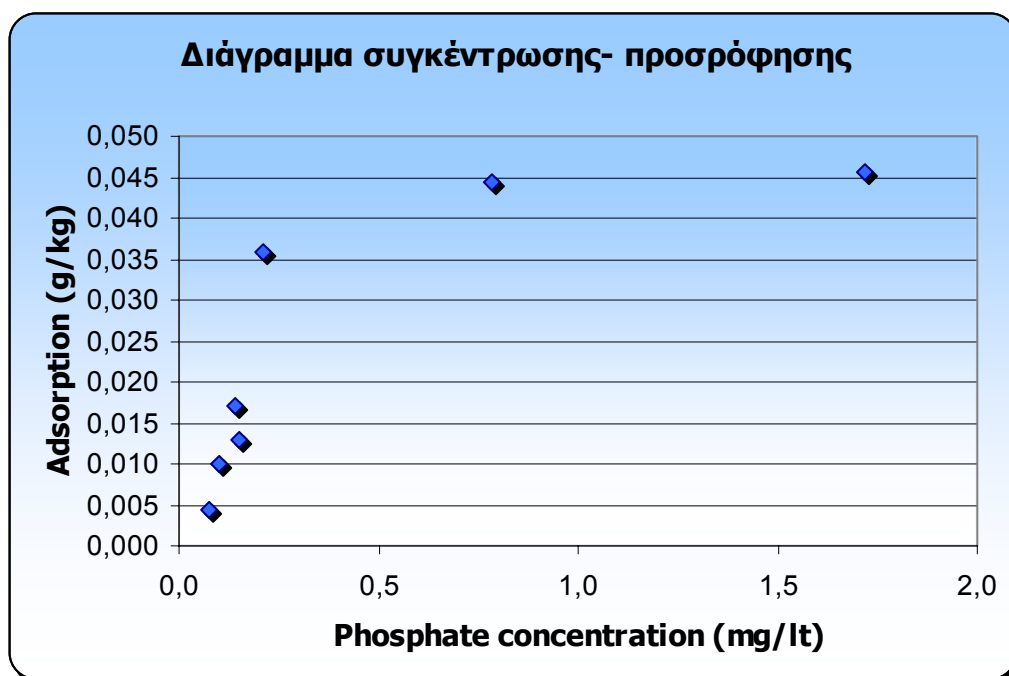
c) pH=8.5



**Διάγραμμα 12** Διάγραμμα συγκέντρωσης- προσρόφησης σε θερμοκρασία 20 °C και pH =8.5

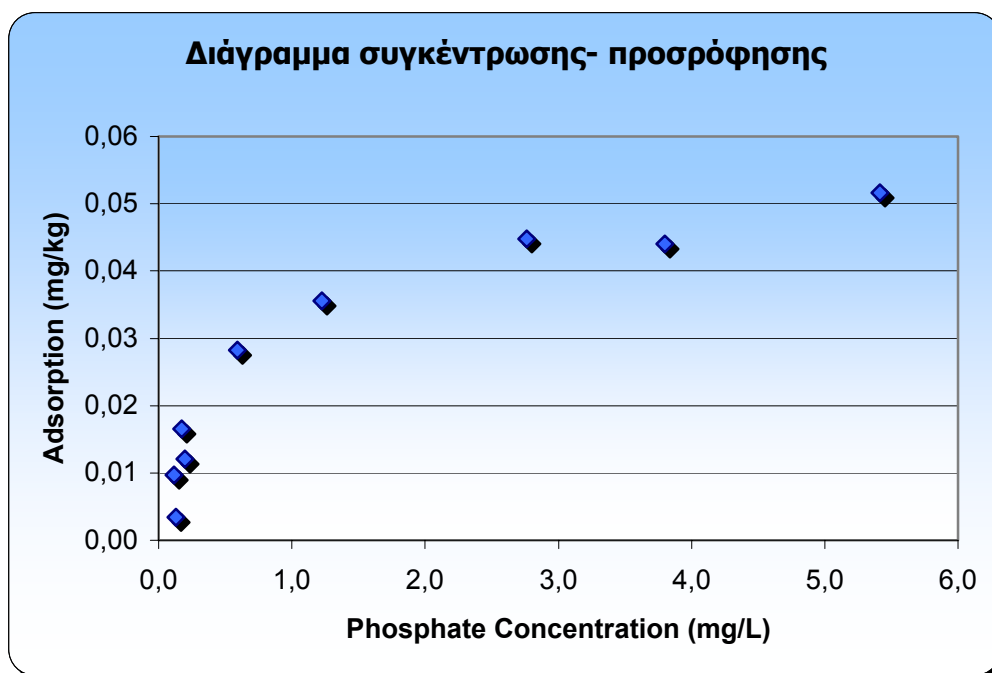
**Θερμοκρασία 40 °C**

α) pH=6.5



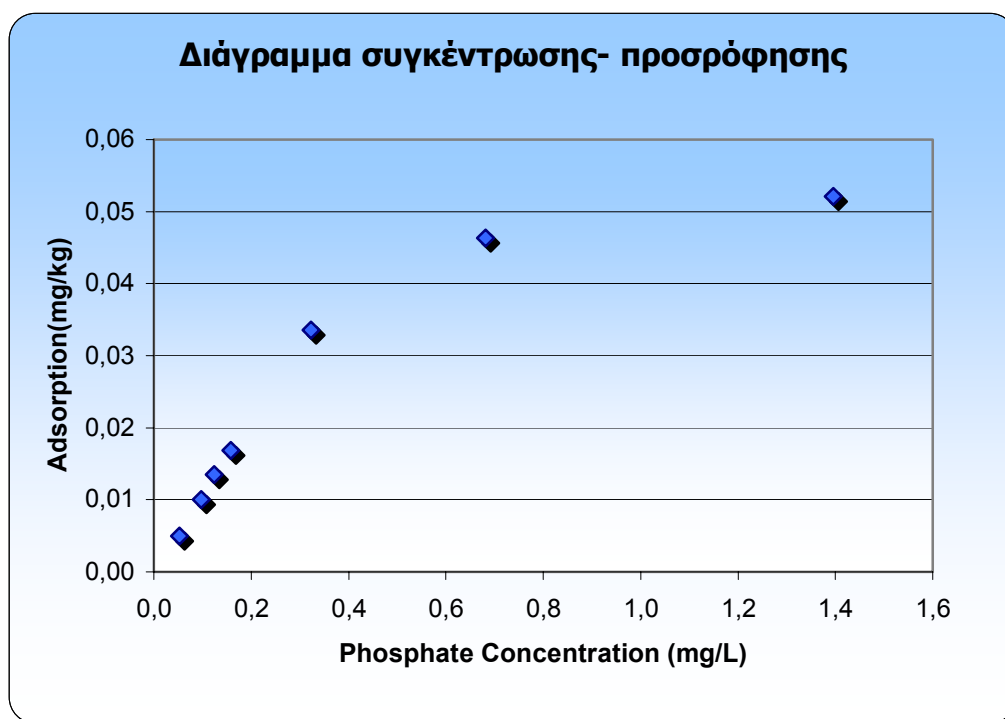
**Διάγραμμα 13** Διάγραμμα συγκέντρωσης- προσρόφησης σε θερμοκρασία 40 °C και pH =6.5

β) pH=7.5



**Διάγραμμα 14** Διάγραμμα συγκέντρωσης- προσρόφησης σε θερμοκρασία 40 °C και pH =7.5

c) pH=8.5



**Διάγραμμα 15** Διάγραμμα συγκέντρωσης- προσρόφησης σε θερμοκρασία 40 °C και pH =8.5

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζεται η δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσης της στην επιφάνεια

του προσροφητή. Από αυτά είναι εμφανές, ότι η προσρόφηση αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των φωσφορικών στο διάλυμα.

Προκειμένου να διευκρινιστεί η ισόθερμος που προσομοιάζει καλύτερα τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι γραμμικοποιημένες μορφές των εξισώσεων της προσρόφησης, όπως αυτές δίνονται στο σχετικό κεφάλαιο.

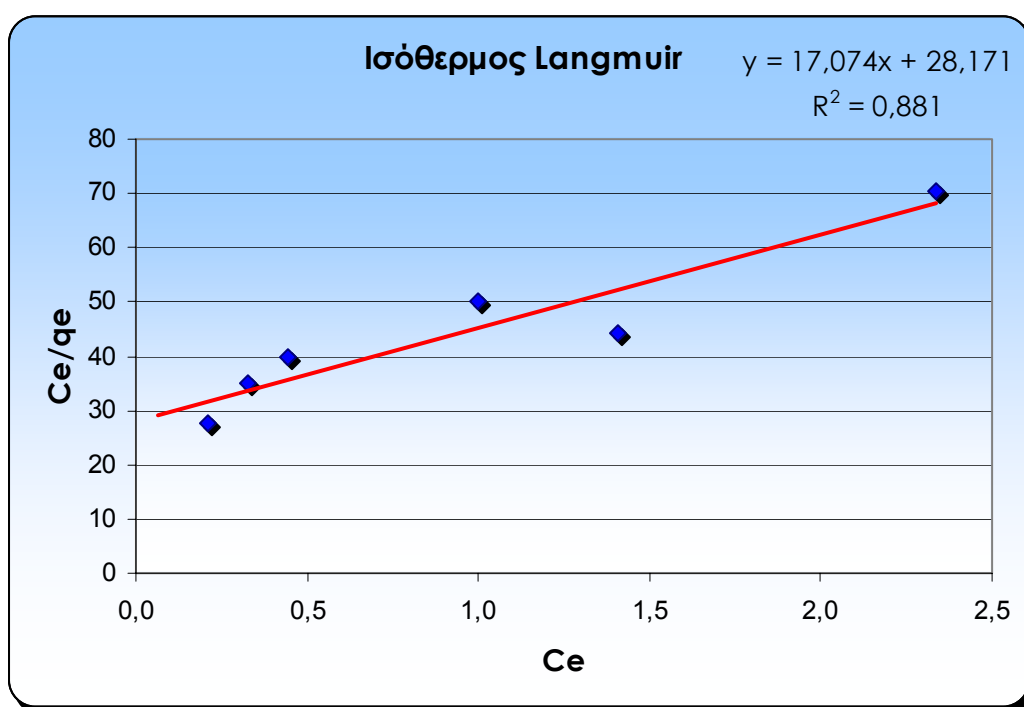
Τα διαγράμματα δίνονται στη γραμμικοποιημένη μορφή τους έτσι, ώστε να υπολογιστούν οι διάφορες παράμετροι των εξισώσεων.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στα διαγράμματα που ακολουθούν:

### **Θερμοκρασία 20°C**

α) pH=6.5

#### **Ισόθερμος Langmuir**



**Διάγραμμα 16 Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμου Langmuir στους 20 °C και pH =6.5**

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης του Langmuir παριστάνεται από την εξίσωση (5-7):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b C_e} + \frac{1}{q_{\max}}$$

$$\text{ή } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

Σύμφωνα με το διάγραμμα και τις εξισώσεις που δόθηκαν υπολογίζονται, η μέγιστη τιμή της προσρόφησης,  $q_{\max}$ , και η σταθερά που συσχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης,  $b$ .

Συνεπώς,

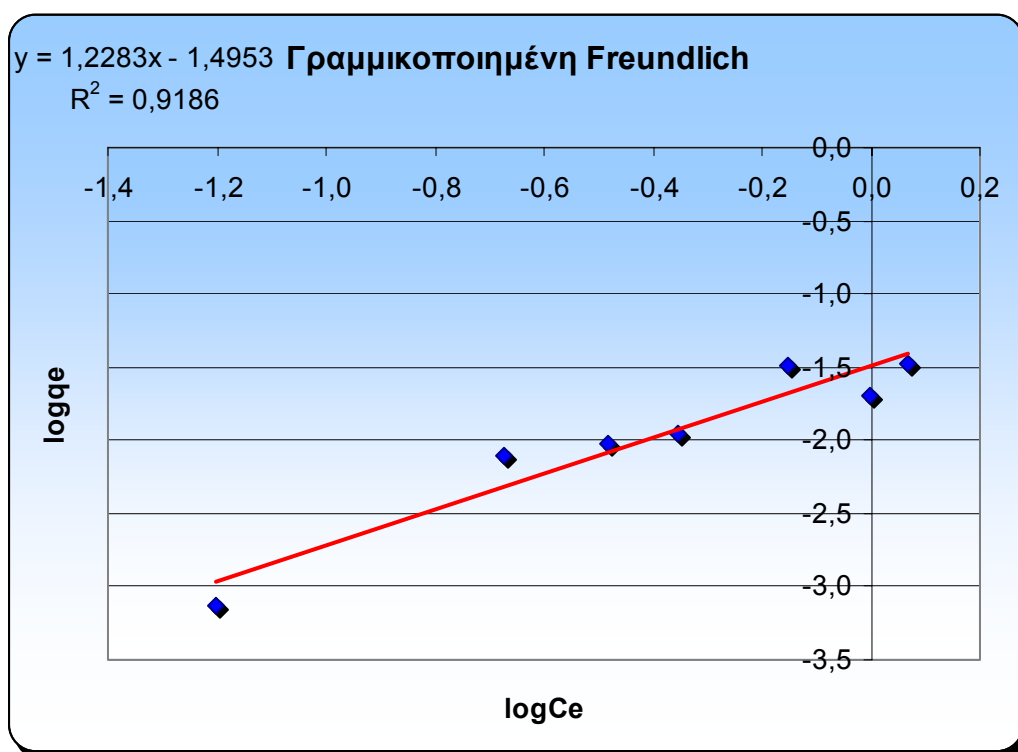
$$\frac{1}{a_{\max}} = 17,074 \Leftrightarrow \text{και}$$

$$a_{\max} = 0,058$$

$$\frac{1}{a_{\max} \cdot b} = 28,171 \Leftrightarrow$$

$$b = 0,61$$

Ισόθερμος Freundlich



**Διάγραμμα 17** Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμου Freundlich στους 20 °C και pH =6.5

Η γραμμικοποιημένη μορφή του Freundlich δίνεται από την εξίσωση(5-8):

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5-8)$$

Συνεπώς, για τον υπολογισμό της σταθεράς της προσροφητικής ικανότητας του εδάφους,  $K$ , και τη σταθερά της προσρόφησης,  $n$ , χρησιμοποιούνται τα δεδομένα του διαγράμματος:

$$\log k = 1,4953 \Leftrightarrow$$

$$k = 10^{1,4953} \Leftrightarrow$$

$$k = 31,28$$

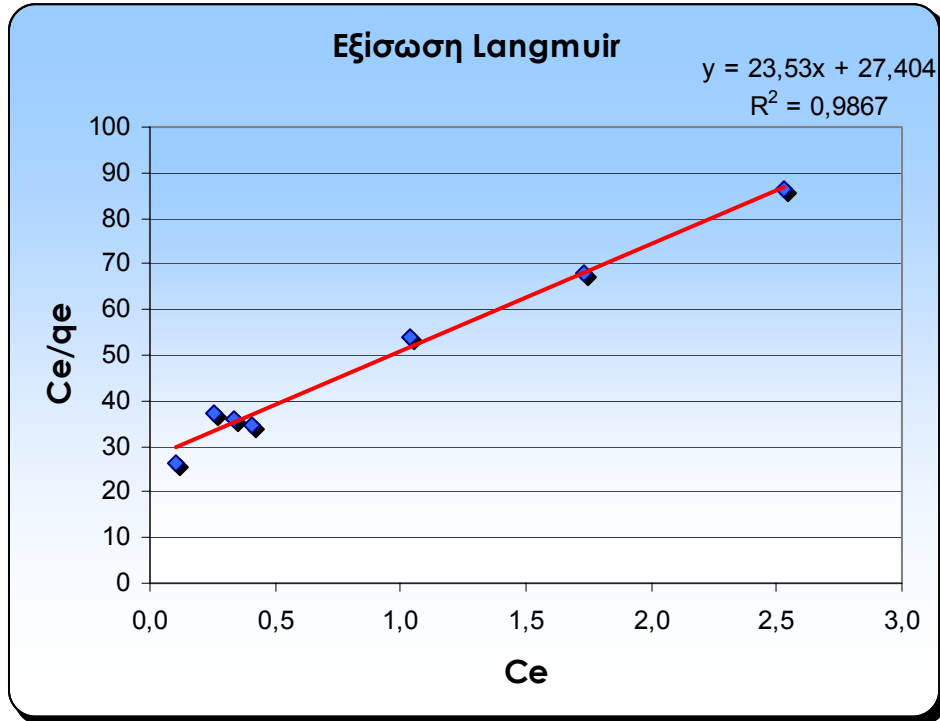
και

$$\frac{1}{n} = 1,2283 \Leftrightarrow$$

$$n = 0,81$$

b) pH=7.5

Ισόθερμος Langmuir



**Διάγραμμα 18** Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμου Langmuir στους 20 °C και pH =7.5

Από τα πειραματικά δεδομένα διεξάγονται τα εξής αποτελέσματα:

$$\frac{1}{a_{\max}} = 23,53 \Leftrightarrow$$

και

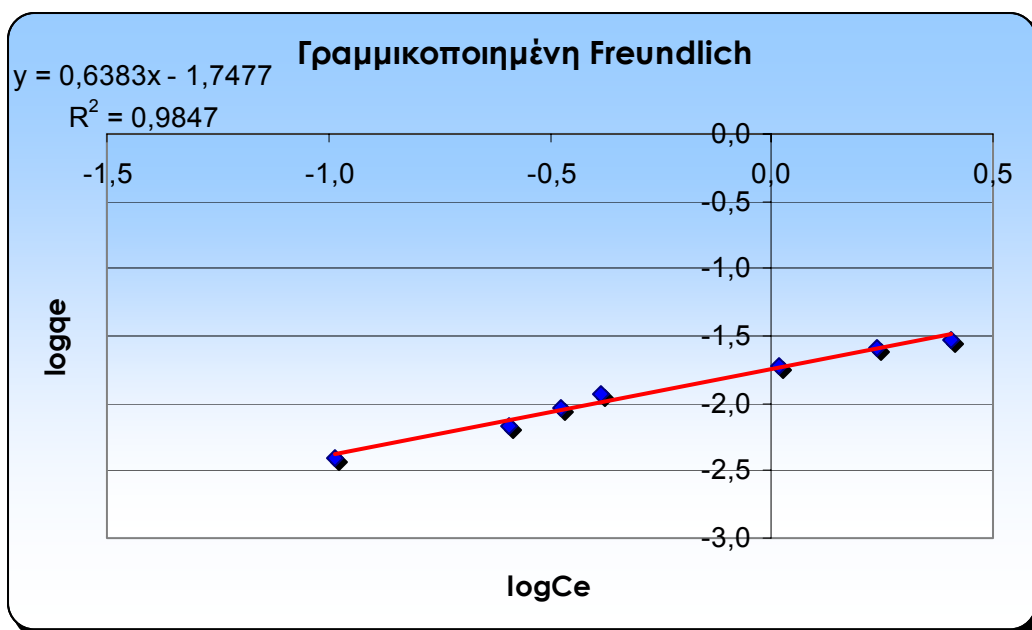
$$a_{\max} = 0,042$$

$$\frac{1}{a_{\max}b} = 27,404 \Leftrightarrow$$

$$b = 0,85$$

Ισόθερμος Freundlich





**Διάγραμμα 19** Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμου Freundlich στους 20 °C και pH =7.5

$$\log k = 1,7477 \Leftrightarrow$$

$$k = 10^{1,7477} \Leftrightarrow$$

$$k = 55,94$$

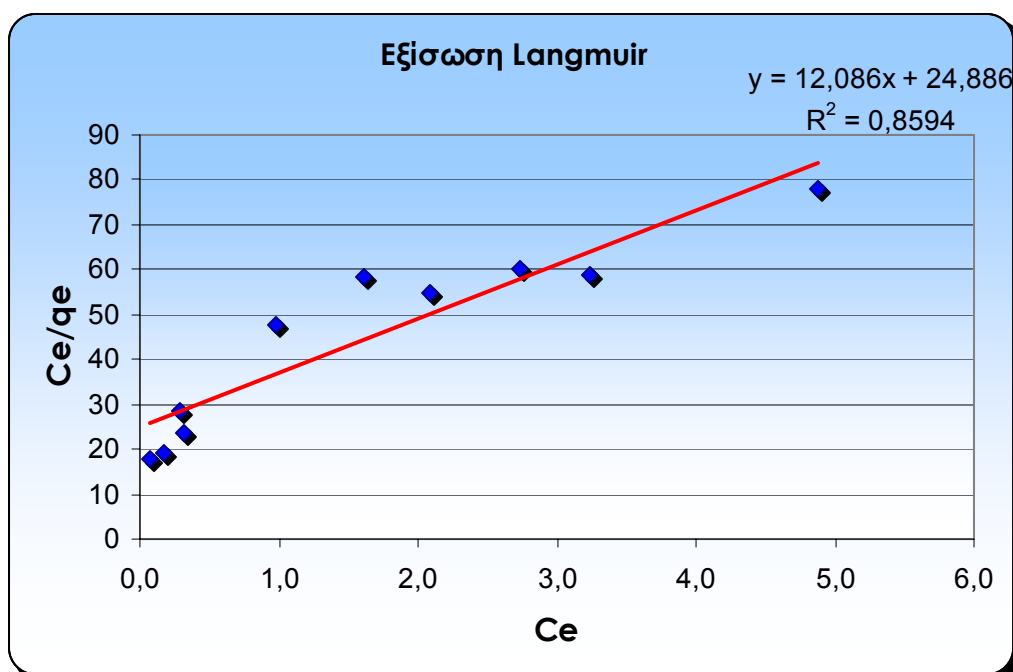
και

$$\frac{1}{n} = 0,6383 \Leftrightarrow$$

$$n = 1,57$$

c) pH=8.5

Ισόθερμος Langmuir



**Διάγραμμα 20** Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμου Langmuir στους 20 °C και pH =8.5

$$\frac{1}{a_{\max}} = 12,086 \Leftrightarrow$$

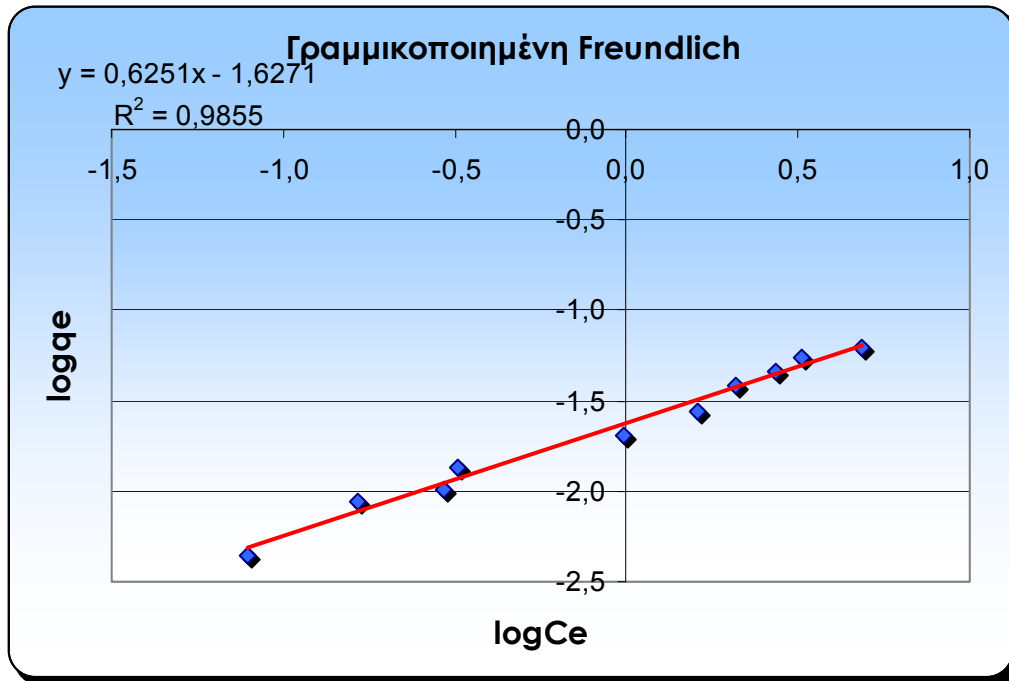
$$a_{\max} = 0,082$$

και

$$\frac{1}{a_{\max} b} = 24,886 \Leftrightarrow$$

$$b = 0,49$$

### Ισόθερμος Freundlich



**Διάγραμμα 21** Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμου Freundlich στους 20 °C και pH =8.5

$$\log k = 1,6271 \Leftrightarrow$$

$$k = 10^{1,6271} \Leftrightarrow$$

$$k = 42,37$$

και

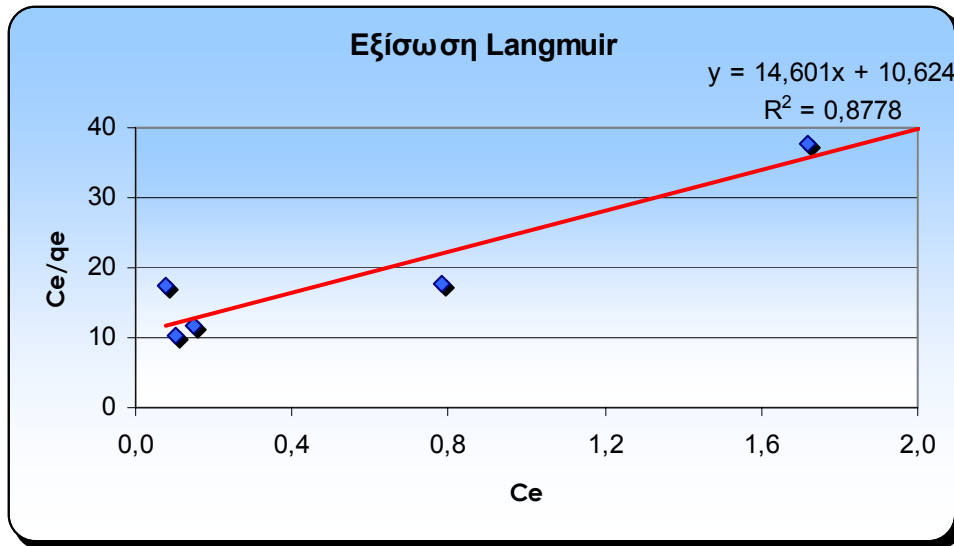
$$\frac{1}{n} = 0,6251 \Leftrightarrow$$

$$n = 1,59$$

**Θερμοκρασία 40°C**

a) pH=6.5

*Ισόθερμος Langmuir*



**Διάγραμμα 22** Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμου Langmuir στους 40 °C και pH =6.5

$$\frac{1}{q_{\max}} = 14,601 \Leftrightarrow$$

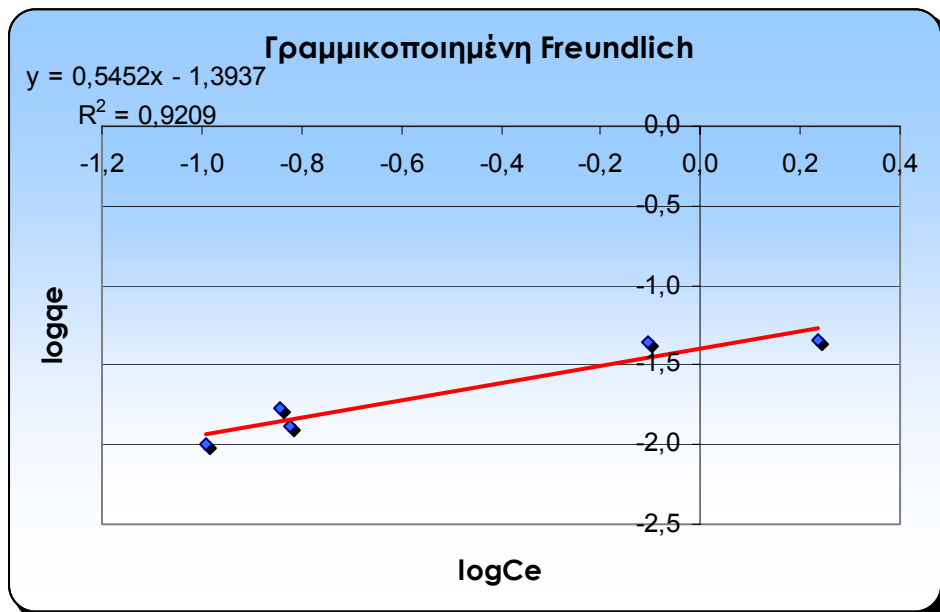
$$q_{\max} = 0,068$$

και

$$\frac{1}{q_{\max} b} = 10,624 \Leftrightarrow$$

$$b = 1,37$$

*Ισόθερμος Freundlich*



**Διάγραμμα 23** Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμου Freundlich στους 40 °C και pH =6.5

$$\log k = 1,3937 \Leftrightarrow$$

$$k = 10^{1,3937} \Leftrightarrow$$

$$k = 24,76$$

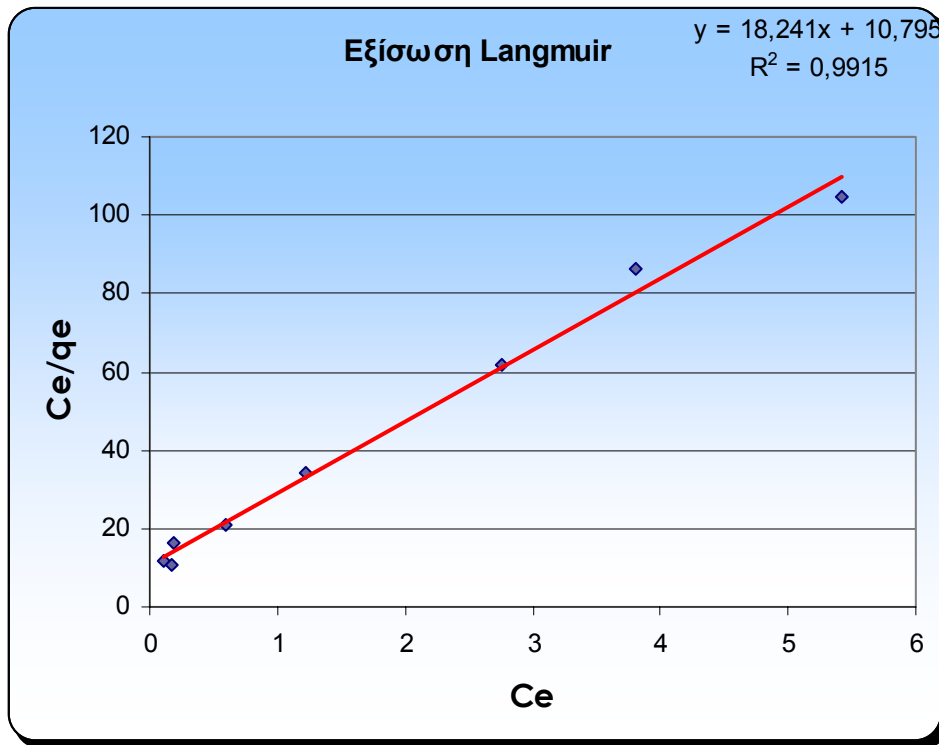
και

$$\frac{1}{n} = 0,5452 \Leftrightarrow$$

$$n = 1,83$$

b) pH=7.5

*Ισόθερμος Langmuir*



**Διάγραμμα 24** Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμου Langmuir στους 40 °C και pH =7.5

$$\frac{1}{q_{\max}} = 18,241 \Leftrightarrow$$

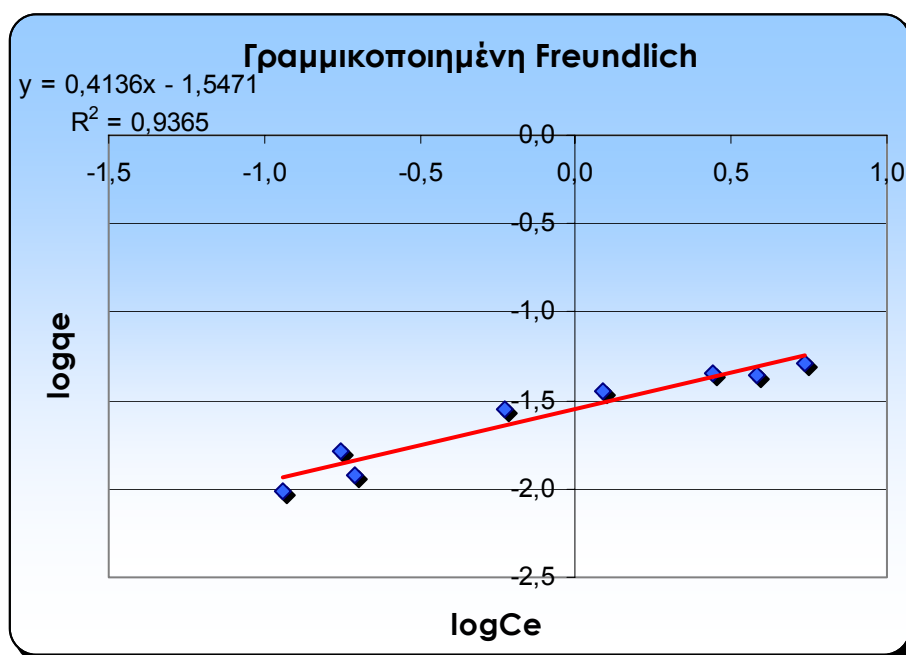
$$q_{\max} = 0,055$$

και

$$\frac{1}{q_{\max} b} = 10,795 \Leftrightarrow$$

$$b = 1,69$$

### Ισόθερμος Freundlich



**Διάγραμμα 25** Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμου Freundlich στους 40 °C και pH =7.5

$$\log k = 1,5471 \Leftrightarrow$$

$$k = 10^{1,5471} \Leftrightarrow$$

$$k = 35,25$$

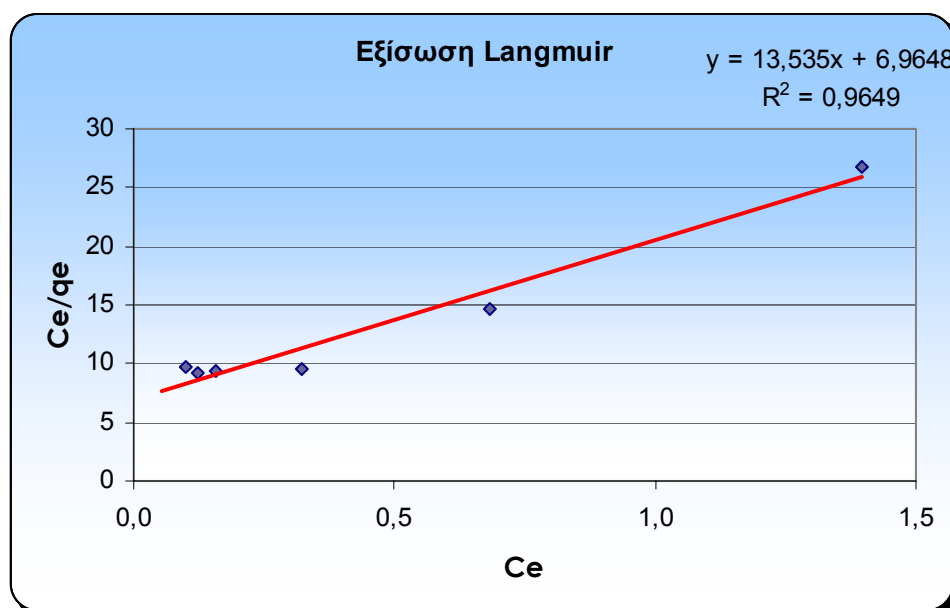
και

$$\frac{1}{n} = 0,4136 \Leftrightarrow$$

$$n = 2,42$$

c) pH=8.5

### Ισόθερμος Langmuir



**Διάγραμμα 26** Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμου Langmuir στους 40 °C και pH =8.5

$$\frac{1}{a_{\max}} = 13,5354 \Leftrightarrow$$

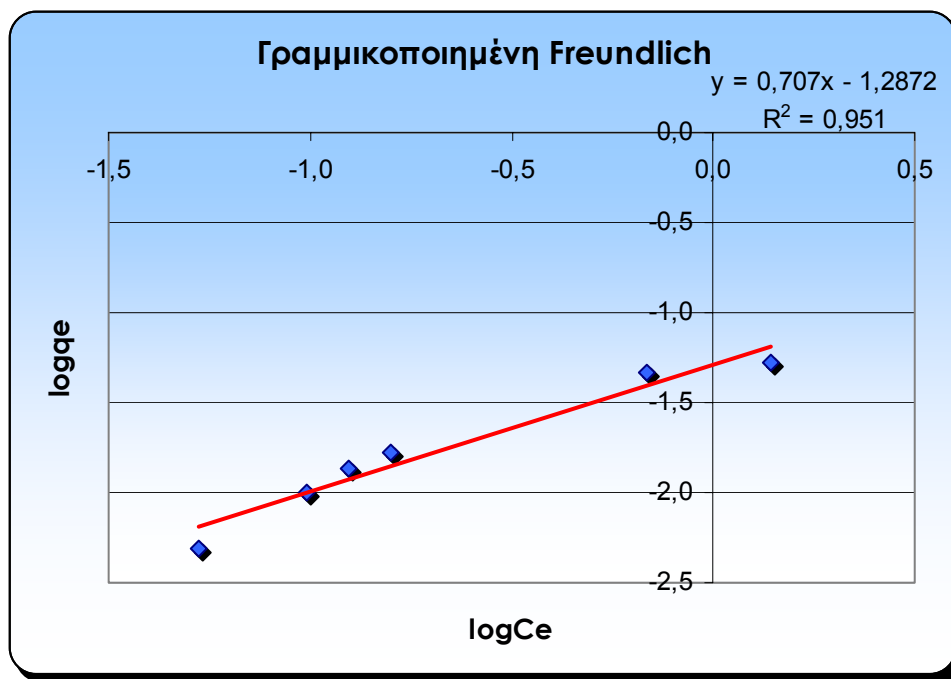
$$a_{\max} = 0,07$$

και

$$\frac{1}{a_{\max} b} = 6,9648 \Leftrightarrow$$

$$b = 2,05$$

*Ισόθερμος Freundlich*



**Διάγραμμα 27** Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμου Freundlich στους 40 °C και pH =8.5

$$\log k = 1,2872 \Leftrightarrow$$

$$k = 10^{1,2872} \Leftrightarrow$$

$$k = 19,37$$

και

$$\frac{1}{n} = 0,707 \Leftrightarrow$$

$$n = 1,41$$

Για πιο εύκολη σύγκριση των δύο ισόθερμων (Langmuir και Freundlich), στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα του συντελεστή συσχέτισης (correlation coefficient):

### **Θερμοκρασία 20 °C**

<div> <div></div> <div>pH</div> </div>	6.5	7.5	8.5
Ισόθερμος			
Langmuir	0.88	0.99	0.86
Freundlich	0.92	0.98	0.99

**Πίνακας 7 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα  $R^2$  των δύο ισόθερμων σε θερμοκρασία 20 °C**

### **Θερμοκρασία 40 °C**

<div> <div></div> <div>pH</div> </div>	6.5	7.5	8.5
Ισόθερμος			
Langmuir	0.88	0.99	0.96
Freundlich	0.92	0.94	0.95

**Πίνακας 8 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα  $R^2$  των δύο ισόθερμων σε θερμοκρασία 40 °C**

Παρατηρείται, ότι και οι δύο ισόθερμες προσομοιάζουν αρκετά καλά τα πειραματικά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, στους 20 °C η ισόθερμος του Freundlich παρουσιάζεται πιο κατάλληλη από αυτή του Langmuir ενώ αντίθετα, στους 40 °C, η Langmuir είναι η καταλληλότερη ισόθερμος.

Οι πίνακες που ακολουθούν, παραθέτουν όλους τους συντελεστές των δύο ισόθερμων στις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες και στα διαφορετικά pH.

### **Θερμοκρασία 20 °C**

#### *Ισόθερμος Langmuir*

<div> <div></div> <div>pH</div> </div>	6.5	7.5	8.5
Συντελεστές			
$q_{\max}$	0.058	0.042	0.082
b	0.61	0.85	0.49

**Πίνακας 9 Πίνακας συντελεστών Langmuir στους 20 °C**

*Ισόθερμος Freundlich*

pH \ Συντελεστές	6.5	7.5	8.5
K	31.28	55.94	42.37
n	0.81	1.57	1.59

**Πίνακας 10 Πίνακας συντελεστών Freundlich στους 20 °C**

**Θερμοκρασία 40 °C**

*Ισόθερμος Langmuir*

pH \ Συντελεστές	6.5	7.5	8.5
q <sub>max</sub>	0.068	0.055	0.07
b	1.37	1.69	2.05

**Πίνακας 11 Πίνακας συντελεστών Langmuir στους 40 °C**

*Ισόθερμος Freundlich*

pH \ Συντελεστές	6.5	7.5	8.5
K	24.86	35.25	19.37
n	1.83	2.42	1.41

**Πίνακας 12 Πίνακας συντελεστών Freundlich στους 20 °C**

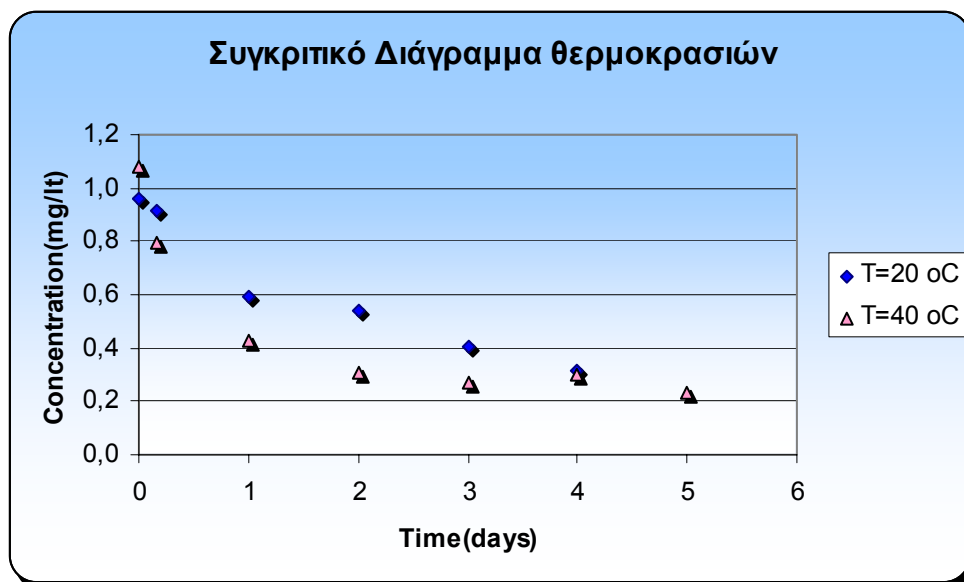
**7.7 Σύγκριση αποτελεσμάτων**

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων, αποτελεί ένα πολύ σημαντικό μέρος αυτής της διπλωματικής εργασίας, γιατί δίνει την δυνατότητα να κριθεί η προσροφητική ικανότητα του εδάφους με βάση σημαντικές παραμέτρους, όπως τη θερμοκρασία και το pH.



### 7.7.1 Κινητικά πειράματα

Η σύγκριση των κινητικών πειραμάτων θα γίνει με βάση τη θερμοκρασία, αφού τα πειράματα διεξήχθησαν σε μία τιμή του pH. Το διάγραμμα που προκύπτει παρουσιάζεται παρακάτω:



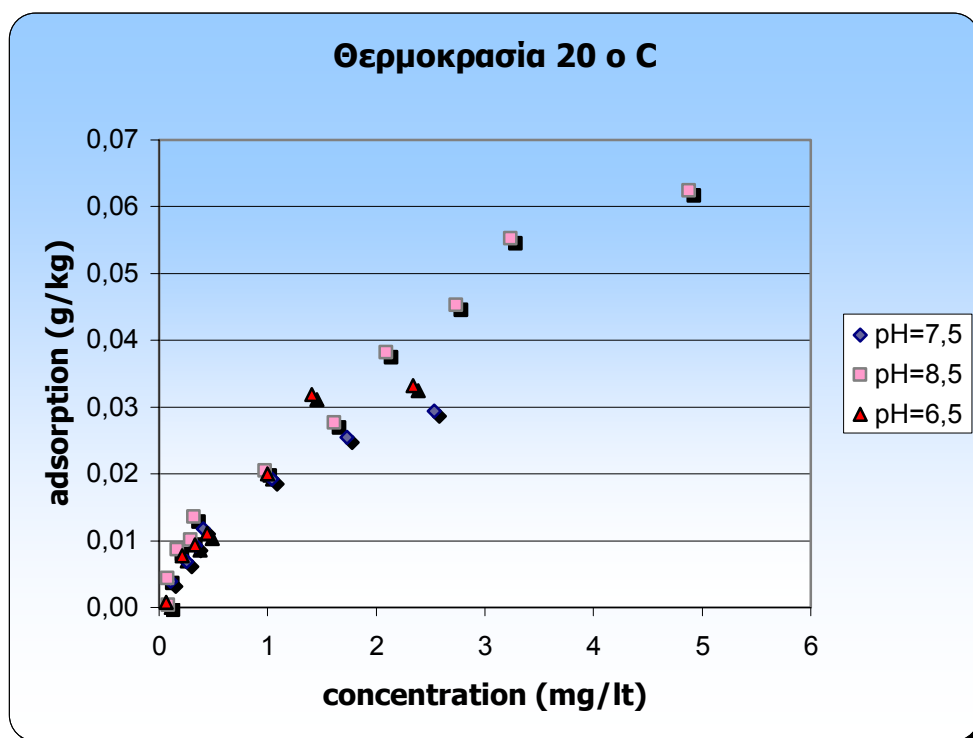
**Διάγραμμα 28 Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιών**

Όπως έχει αναφερθεί, η θερμοκρασία αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην κινητική της αντίδρασης. Είναι γνωστό ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται. Τα πειραματικά αποτελέσματα, παρουσιάζουν ακριβώς αυτή την τάση. Αυτό φαίνεται από την κλίση της καμπύλης, η οποία δείχνει το ρυθμό της αντίδρασης, όπου παρουσιάζεται στους 40° C να είναι πιο απότομη από αυτή στους 20 ° C. Επίσης παρατηρείται ότι σε θερμοκρασία 40° C ο χρόνος που χρειάζεται για να φτάσει η συγκέντρωση σε σταθερή κατάσταση είναι λιγότερος από αυτόν στους 20 ° C.

### 7.7.2 Πειράματα ισορροπίας

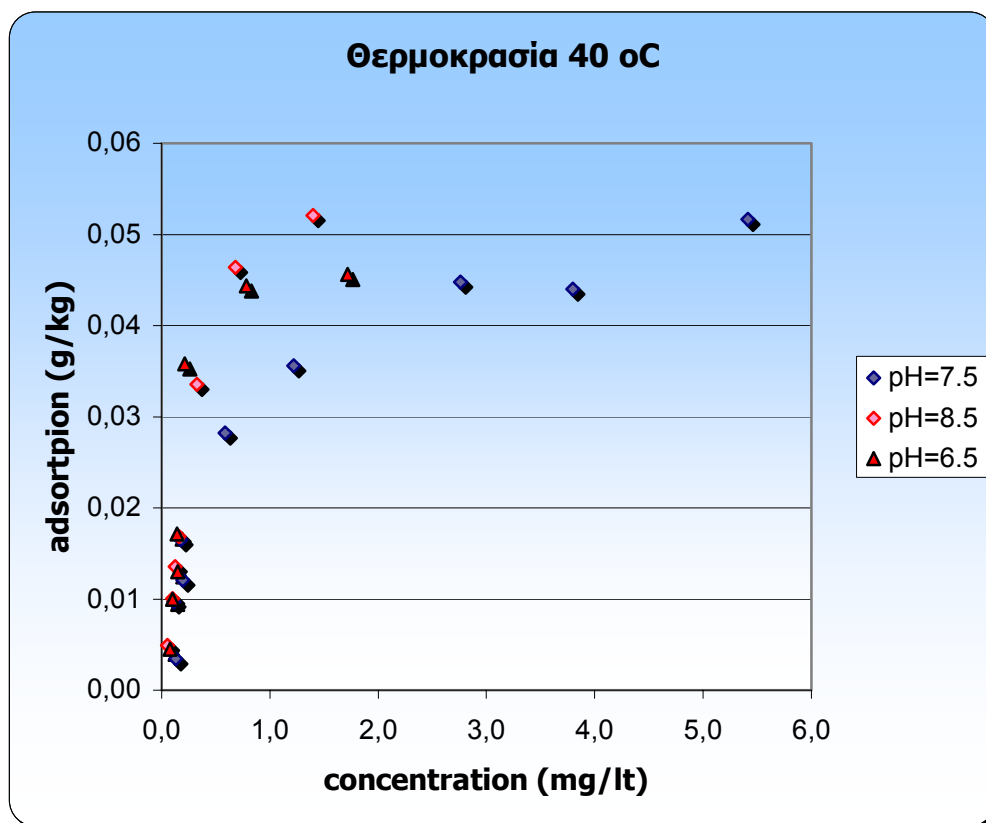
Ενδιαφέρον σε αυτά τα πειράματα επικεντρώνεται στον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλεται η προσροφητική ικανότητα του εδάφους, με βάση το pH. Τα διαγράμματα που ακολουθούν δείχνουν τη μεταβολή αυτή στις δύο θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων.

## 1) Σύγκριση του pH

**α) Θερμοκρασία 20° C.****Διάγραμμα 29 Συγκριτικό Διάγραμμα προσρόφησης- Συγκέντρωσης σε θερμοκρασία 20° C.**

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται μία ανομοιόμορφη κατανομή της προσρόφησης σε σύγκριση με το pH. Στις χαμηλές παρατηρείται σχεδόν η ίδια προσροφητική ικανότητα και για τις τρεις τιμές του pH, ενώ όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της προσροφηθείσας ουσίας γίνεται εμφανής η διαφοροποίηση της προσρόφησης.

Θεωρητικά, από βιβλιογραφική ανασκόπηση, το σύνηθες φαινόμενο της προσρόφησης σε σχέση με το pH, είναι η μείωση της προσροφητικής ικανότητας με την αύξηση αυτού. Η μείωση της προσρόφησης σε υψηλά pH είναι πιθανώς ένα αποτέλεσμα της μεταβολής του φορτίου επιφανείας, προς αρνητικές τιμές, στα υψηλότερα pH[34]. Συνεπώς, με βάση τα παραπάνω η αναμενόμενη τάση της προσρόφησης του φωσφόρου θα έπρεπε να μειώνεται όσο αυξάνεται το pH. Παρ' όλα αυτά, για τιμή pH=8,5 αυτό δεν συμβαίνει, αντιθέτως η προσροφητική ικανότητα του εδάφους δείχνει να είναι μεγαλύτερη από αυτή στις άλλες δύο τιμές του pH. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην επιφανειακή κατακρήμνιση που ίσως να ευνοείται για τιμή pH 8.5. Κατόπιν ενδελεχούς έρευνας της βιβλιογραφίας, βρέθηκαν μελέτες στις οποίες παρατηρήθηκε ένα ανάλογο φαινόμενο. Η εξήγηση που δίνεται σε αυτές τις αναφορές είναι ότι οι τιμές του pH είναι διαφορετικές όταν η προσρόφηση του φωσφόρου φτάνει το μέγιστο ή το ελάχιστο ποσοστό της και αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ρυθμό απελευθέρωσης του φωσφόρου [35].

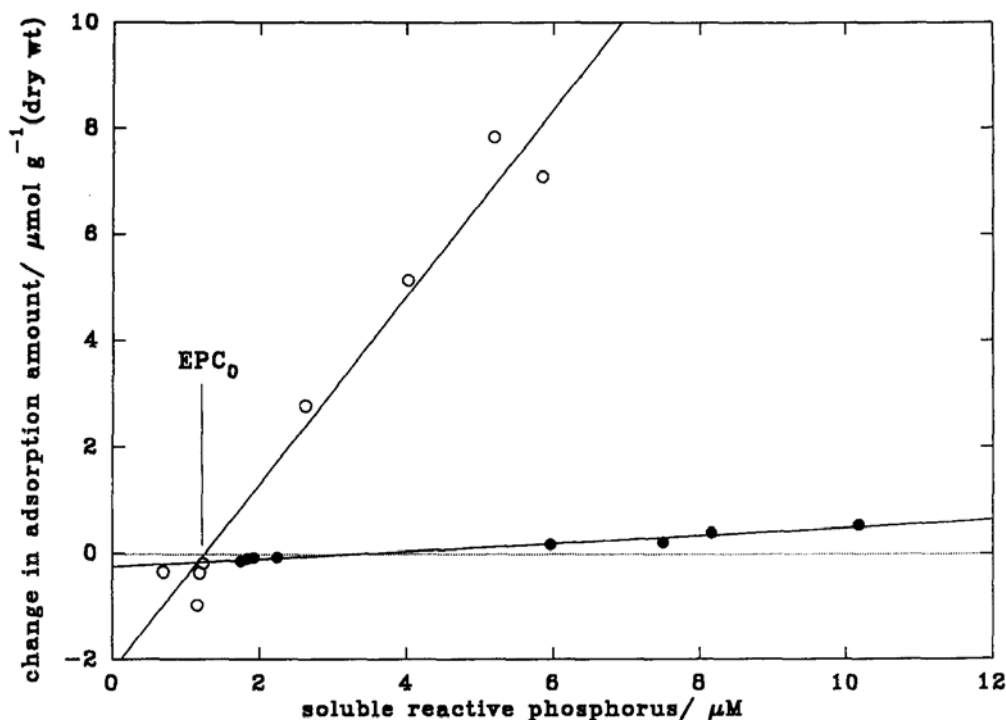
**β) Θερμοκρασία 40° C****Διάγραμμα 30 Συγκριτικό Διάγραμμα προσρόφησης- Συγκέντρωσης σε θερμοκρασία 40° C.**

Τα συμπεράσματα αυτού του σχήματος δεν διαφέρουν από αυτά του διαγράμματος 29. Και σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται στις χαμηλές συγκεντρώσεις σχεδόν η ίδια προσροφητική ικανότητα και στις τρεις τιμές του pH, ενώ όσο αυξάνεται η συγκέντρωση αρχίζει να γίνεται εμφανής η τάση αυτής σε σχέση με το pH.

Επίσης, η μεγαλύτερη τιμή της προσρόφησης και στη θερμοκρασία των 40 ° C, παρατηρείται στο pH 8,5.

Μία σημαντική πληροφορία που προκύπτει από τα διαγράμματα, είναι ότι η προσρόφηση, για συγκέντρωση  $[PO_4^{3-}-P]$  0.1mg/l, είναι σχεδόν μηδενική. Αυτό εξηγείται με το 'zero equilibrium phosphate concentration' ( $EPC_0$ ). Αυτή είναι η συγκέντρωση, της υγρής φάσης, κατά την οποία  $\Delta C_e=0$  (Alain Aminot et al. , Concept and Determination of exchangeable phosphate in Aquatic sediments).

Στο διάγραμμα του W.A. House, που φαίνεται παρακάτω, προσδιορίζεται το σημείο  $EPC_0$ .



Εικόνα 33 Τρόπος υπολογισμού του  $EPC_0$

Αυτή είναι η συγκέντρωση του ανόργανου φωσφόρου, δεν προσροφάται ή απελευθερώνεται μετά από κάποιο χρονικό όριο.

Για να υπολογιστεί η συγκέντρωση  $EPC_0$ , χρησιμοποιείται η ακόλουθη εξίσωση:

$$EPC_0 = 0.0000577[\text{Clay} + \text{Silt}] + 0.0763 \quad [36]$$

Όπου  $[\text{Clay} + \text{Silt}]$  είναι το άθροισμα της αργίλου και της ιλύος του ιζήματος, όπου είναι 22.7% (παράρτημα). Η εξίσωση αυτή έδωσε αποτέλεσμα :

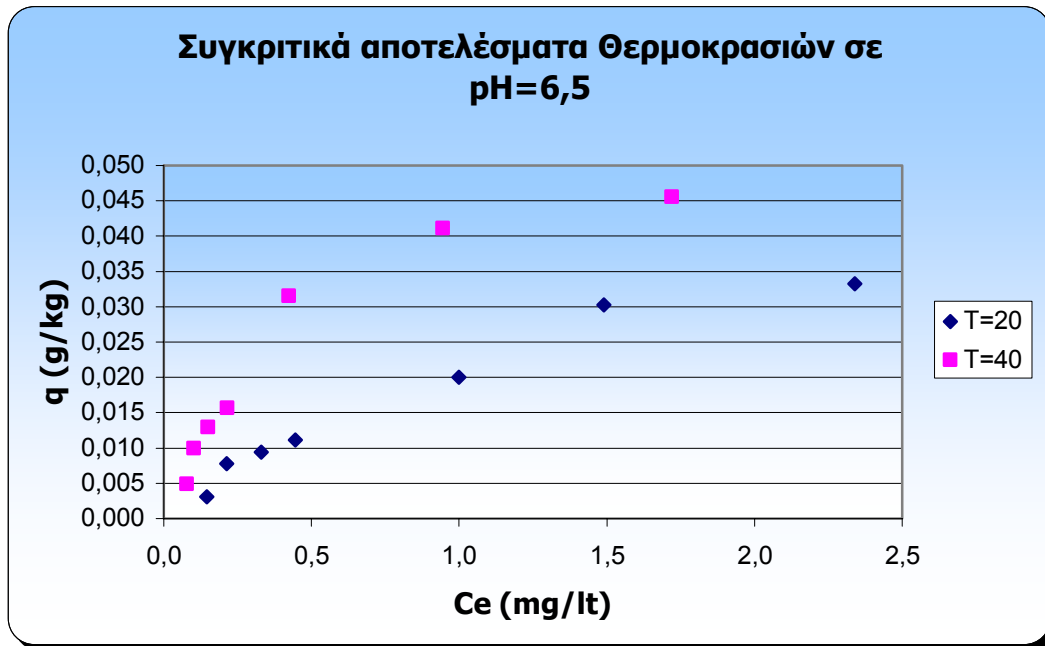
$$EPC_0 = 0.1 \text{ mg/lit PO}_4\text{-P.}$$

Όταν η συγκέντρωση του ενεργού διαλυτού φωσφόρου(soluble reactive phosphorus-SRP)στα ποτάμια είναι μεγαλύτερη από το  $EPC_0$  τότε λαμβάνει χώρα η ρόφηση (uptake) του φωσφόρου από τα ιζήματα ενώ όταν είναι μικρότερη τότε υπάρχει καθαρή απελευθέρωση φωσφόρου(W.A. House et al., Comparison of the uptake of inorganic phosphorus to a suspended and stream bed-sediment).

## 2)Σύγκριση της θερμοκρασίας

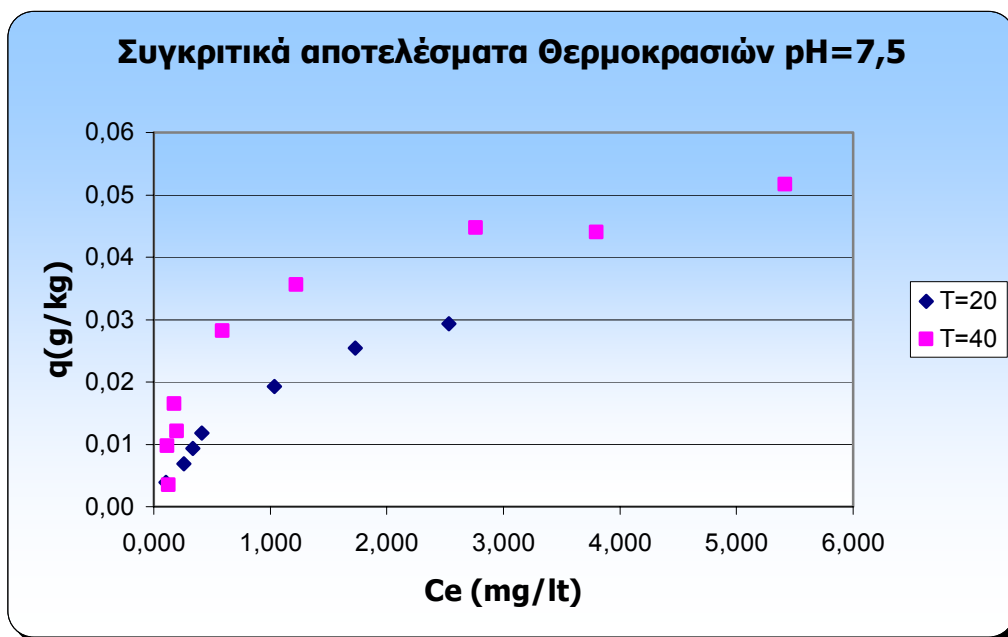
Τα σχήματα 26 και 27 συγκρίνουν την προσρόφηση των φωσφορικών ανάλογα με το pH. Τα σχήματα που θα δοθούν παρακάτω συγκρίνουν την προσρόφηση σε σχέση με τη θερμοκρασία.

a.pH=6.5



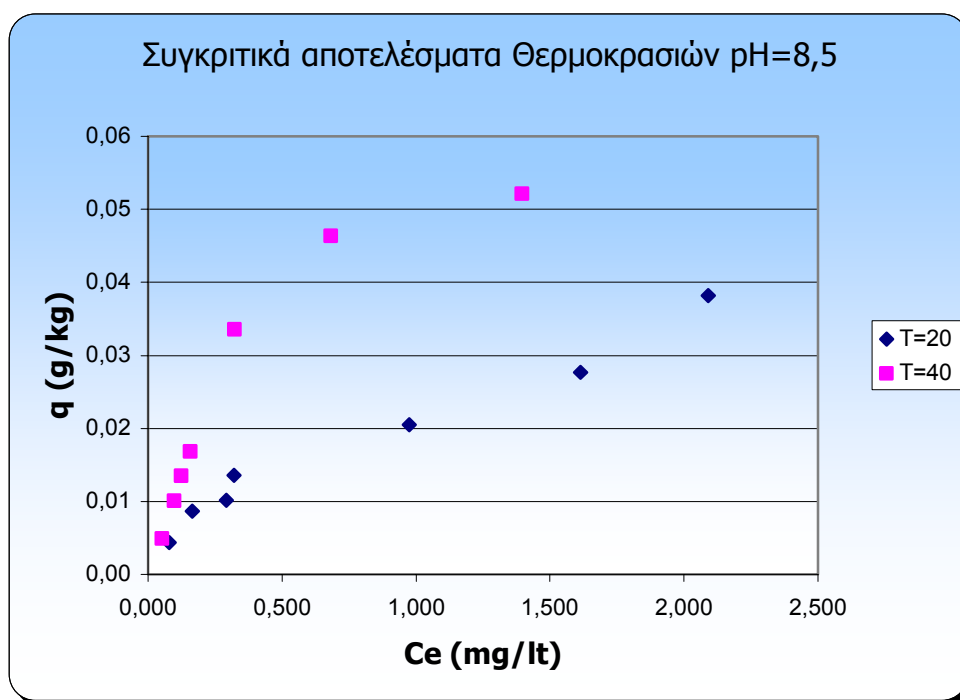
Διάγραμμα 31 Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιών σε pH=6.5

b.pH=7.5



Διάγραμμα 32 Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιών σε pH=7.5

c.pH=8.5



Διάγραμμα 33 Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιών σε pH=7.5

Στα διαγράμματα παρουσιάζεται η αναμενόμενη τάση της προσρόφησης σε σύγκριση με τη θερμοκρασία. Ήταν αναμενόμενο το ποσοστό της προσρόφησης να είναι μεγαλύτερο στη μεγαλύτερη θερμοκρασία. Επίσης, παρατηρείται ότι στη μεγαλύτερη θερμοκρασία επιτυγχάνεται η μέγιστη προσροφητική τιμή,  $q_{max}$ , και γι' αυτό το λόγο στη θερμοκρασία των 40 °C η ισόθερμος που χαρακτηρίζει τα αποτελέσματα είναι αυτή του Langmuir.

## 7.8 Έλεγχος Ποιότητας –Έλεγχος Αξιοπιστίας

### 7.8.1 Daily Calibration

- Phosphorus Reactive,  $\text{PO}_4^{-3}$

Το αρχικό πρότυπο διάλυμα είναι  $50 \text{ mg/L PO}_4^{-3}$ . Η επιθυμητή συγκέντρωση είναι  $5 \text{ mg/L PO}_4^{-3}$ , άρα πρέπει να γίνει αρραίωση. Αυτή θα γίνει σε ογκομετρική φιάλη των  $10 \text{ ml}$ .

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \Rightarrow$$

$$50 * x = 5 * 10 \Rightarrow$$

$$x = 1 \text{ ml}$$

Έτσι, θα πρέπει να προστεθεί  $1 \text{ ml}$  από το αρχικό διάλυμα των  $50 \text{ mg/L PO}_4^{-3}$  σε ογκομετρική φιάλη των  $10 \text{ ml}$ , ώστε να προκύψει διάλυμα  $5 \text{ mg/L PO}_4^{-3}$ .

### 7.8.2 Spike

- Phosphorus Reactive,  $\text{PO}_4^{-3}$

Το αρχικό πρότυπο διάλυμα είναι  $50 \text{ mg/L PO}_4^{-3}$ . Το όργανο μετράει  $0 - 5 \text{ mg/L PO}_4^{-3}$ . Έστω ότι θα προστεθούν  $2 \text{ mg/L PO}_4^{-3}$  στο σωλήνα που έχει προστεθεί ήδη το δείγμα ( $5 \text{ ml}$ ). Πρέπει να υπολογιστούν πόσα  $\text{ml}$  από το αρχικό πρότυπο διάλυμα των  $50 \text{ mg/L PO}_4^{-3}$  θα χρησιμοποιηθούν.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \Rightarrow$$

$$50 * x = 2 * 5 \Rightarrow$$

$$x = 0,2 \text{ ml}$$

Έτσι, θα πρέπει να προστεθούν  $0,2 \text{ ml}$  από το αρχικό διάλυμα των  $50 \text{ mg/L PO}_4^{-3}$  στο σωλήνα με το δείγμα.

### **Θερμοκρασία $20^\circ\text{C}$**

pH	Daily Calibration	R%(spike)
6.5	4.17	15.2
7.5	4.25	28.56
8.5	4.78	-----

**Πίνακας 13 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ελέγχου ποιότητας- ελέγχου αξιοπιστίας στους  $20^\circ\text{C}$**

### Θερμοκρασία 40 °C

pH	Daily Calibration	R%(spike)
6.5	2.50	12.6
7.5	4.29	4.05
8.5	4.9	9.7

**Πίνακας 14 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ελέγχου ποιότητας- ελέγχου αξιοπιστίας στους 40 °C**

Για το Daily Calibration το εύρος των τιμών θα έπρεπε να κυμαίνονταν στο  $\pm 10\%$ . Δηλαδή, 4.5-5.5. Το γεγονός ότι σχεδόν όλες οι τιμές βρίσκονται λίγο πιο κάτω από αυτό το όριο, ίσως να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα. Αντιθέτως, το εύρος τιμών του spike, θα έπρεπε να κυμαίνεται από 75%-125%, πράγμα το οποίο σε καμία δοκιμή δεν εμφανίστηκε. Ίσως να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα ή στις πολύ χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν.

#### 7.8.3 Method Detection Limit

- Phosphorus Reactive,  $\text{PO}_4^{-3}$

Από παλιές μετρήσεις για διάλυμα 0,1 mg/ L  $\text{PO}_4^{-3}$  :

	Concentration (mg/l)
	0,073
	0,062
	0,056
Standard Deviation	0,009

**Πίνακας 15 Πίνακας υπολογισμού της πρότυπης καμπύλης φωσφορικών**

$$\text{MDL} = 3,14 * 0,009 = 0,027$$

$$C = 5 * 0,027 = 0,13 \text{ mg/ L}$$

$$\text{Άρα επιλέγω } C = 0,1 \text{ mg/ L } \text{PO}_4^{-3}$$

Το αρχικό πρότυπο διάλυμα είναι 50 mg/ L  $\text{PO}_4^{-3}$ , άρα πρέπει να γίνει αραιώση. Αυτή θα γίνει σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \Rightarrow$$

$$50 * x = 0,1 * 50 \Rightarrow$$

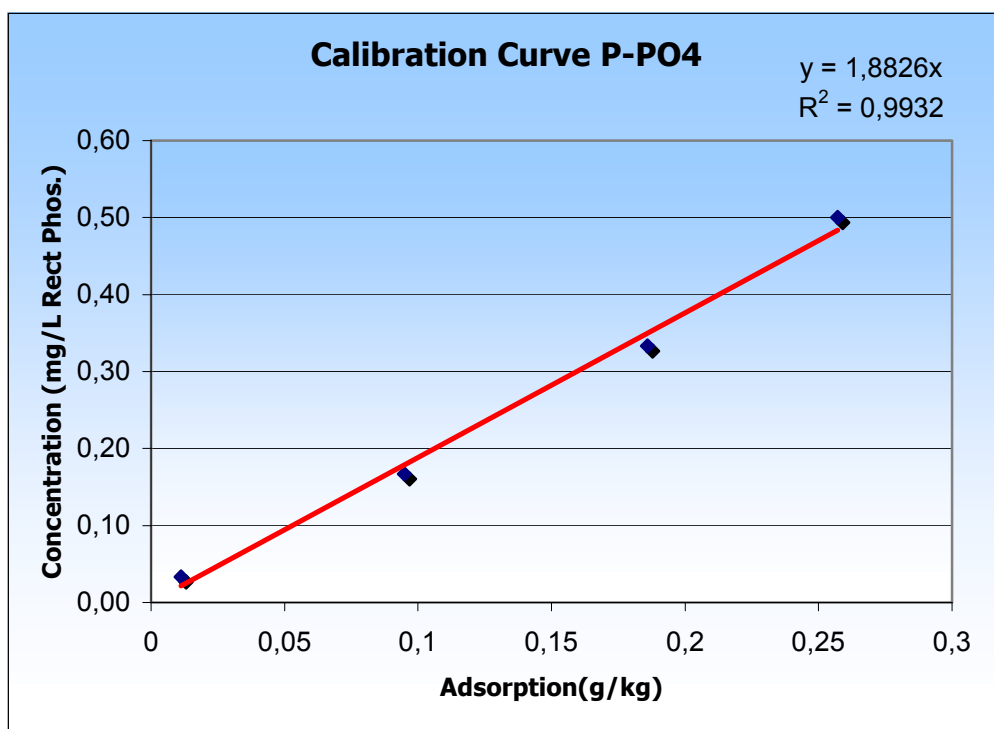
$$x = 0,1 \text{ ml}$$

Έτσι, θα πρέπει να προστεθεί 0,1 ml από το αρχικό διάλυμα των 50 mg/ L  $\text{PO}_4^{-3}$  σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, ώστε να προκύψει διάλυμα 0,1 mg/ L  $\text{PO}_4^{-3}$ .

Αυτό το διάλυμα θα χρησιμοποιηθεί για τα 7 δείγματα και στη συνέχεια αφού γίνει η σχετική διαδικασία θα μετρηθεί η απορρόφηση τους σε



φασματοφωτόμετρο. Η απορρόφηση θα μετατραπεί σε συγκέντρωση μέσω της εξίσωσης που προέκυψε από Calibration Curve P-PO<sub>4</sub> και η οποία παρουσιάζεται παρακάτω.



Διάγραμμα 34 Πρότυπη καμπύλη φωσφορικών

Μέθοδος	Όρια ανίχνευσης οργάνου (mg/L)
DIP (PhosVer3 Method, 8048)	0.009

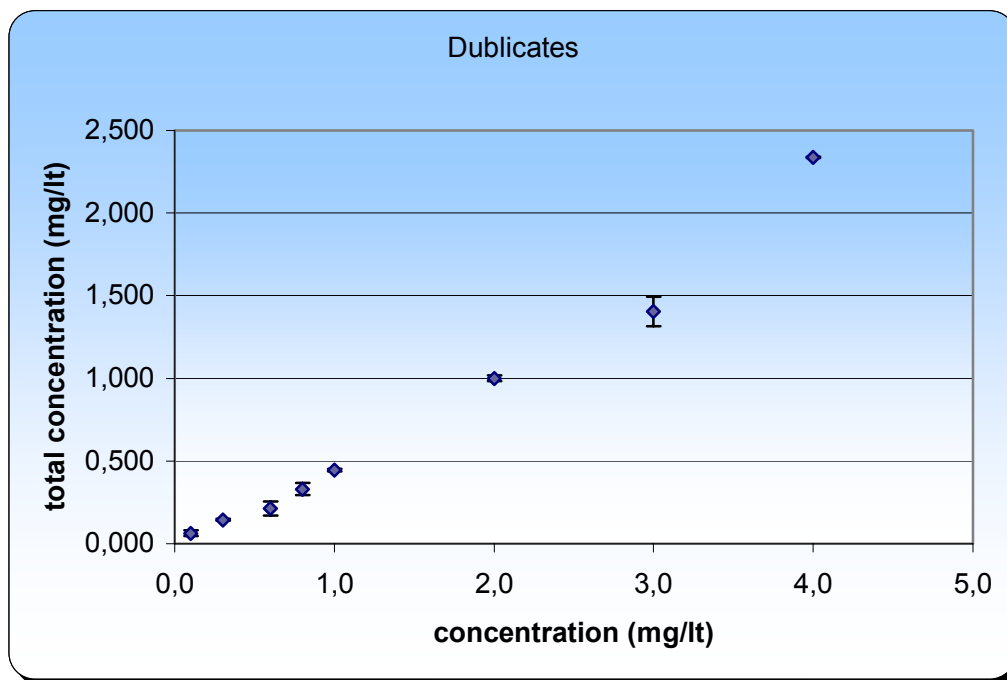
Πίνακας 16 Πίνακας ορίου ανίχνευσης οργάνου

#### 7.8.4 Διπλή Ανάλυση Δειγμάτων

Στα παρακάτω διαγράμματα εμφανίζονται οι στατιστικές αναλύσεις των διπλών δειγμάτων (duplicates), σε κάθε θερμοκρασία και σε όλα τα pH. Μαζί παρουσιάζονται και οι σχετικοί πίνακες.

#### Θερμοκρασία 20°C

1) pH=6.5

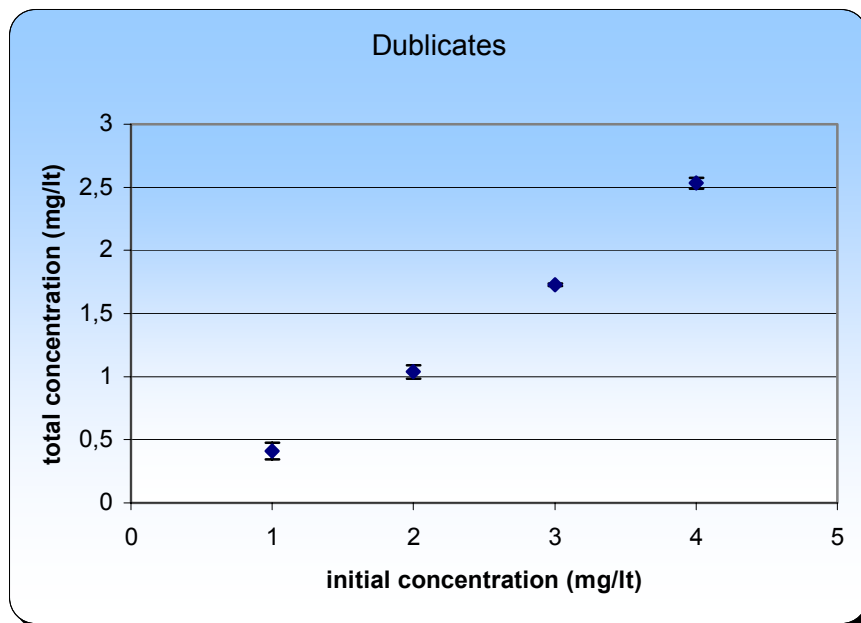


Διάγραμμα 35 αποτελεσμάτων διπλών αναλύσεων στους 20°C και σε pH=6.5

[PO <sub>4</sub> -P]		Τελική συγκέντρωση	StDev
0,1	A	0,063	0,018
	B		
0,3	A	0,145	0,007
	B		
0,6	A	0,213	0,041
	B		
0,8	A	0,329	0,037
	B		
1,0	A	0,444	0,007
	B		
	spike		
2,0	A	1,000	0,017
	B		
3,0	A1	1,406	0,088
	A2		
	B		
4,0	A	2,338	0,004
	B		

Πίνακας 17 Πίνακας αποτελεσμάτων διπλών αναλύσεων στους 20°C και σε pH=6.5

2) pH=7.5

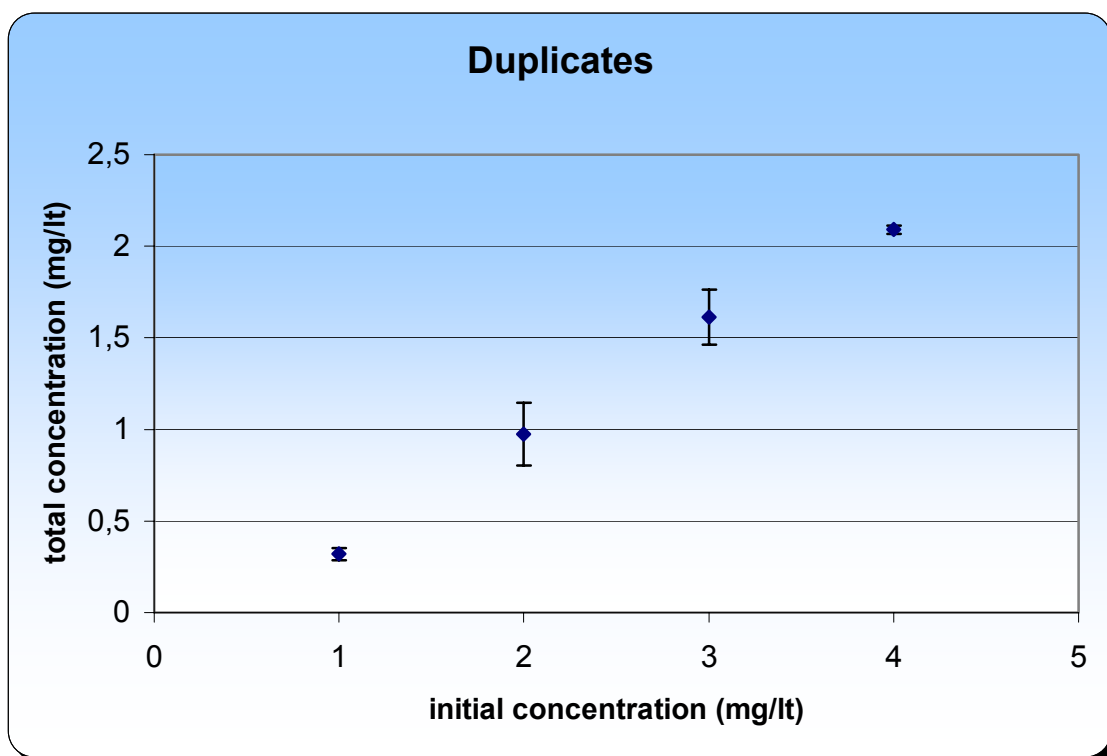


Διάγραμμα 36 αποτελεσμάτων διπλών αναλύσεων στους 20°C και σε pH=7.5

[PO <sub>4</sub> -P]		Τελική συγκέντρωση	Stdev
1	A <sub>1</sub>	0,41	0,07
	A <sub>2</sub>		
	B		
2	A	1,037	0,05
	B		
3	A	1,728	0,01
	B		
4	A	2,532	0,04
	B		

Πίνακας 18 Πίνακας αποτελεσμάτων διπλών αναλύσεων στους 20°C και σε pH=7.5

3) pH=8.5



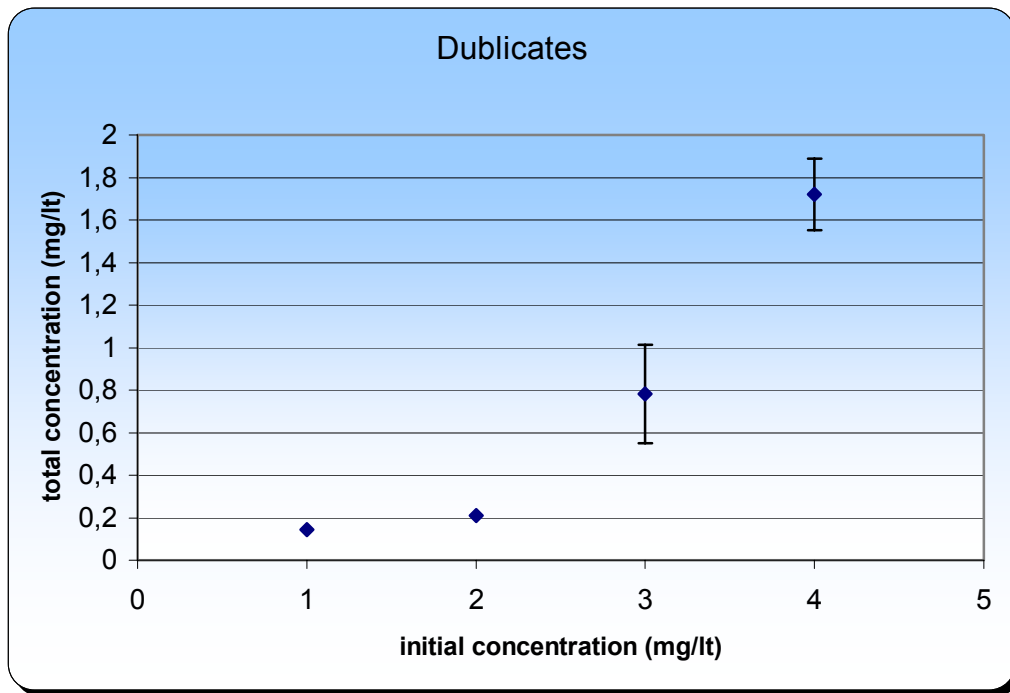
Διάγραμμα 37 αποτελεσμάτων διπλών αναλύσεων στους 20°C και σε pH=8.5

[PO <sub>4</sub> -P]		Τελική συγκέντρωση	Stdev
1	A <sub>1</sub>	0,321	0,03
	A <sub>2</sub>		
	B		
2	A	0,975	0,17
	B		
3	A	1,614	0,15
	B		
4	A	2,091	0,02
	B		

Πίνακας 19 Πίνακας αποτελεσμάτων διπλών αναλύσεων στους 20°C και σε pH=8.5

**Θερμοκρασία 40 °C**

1) pH=6.5

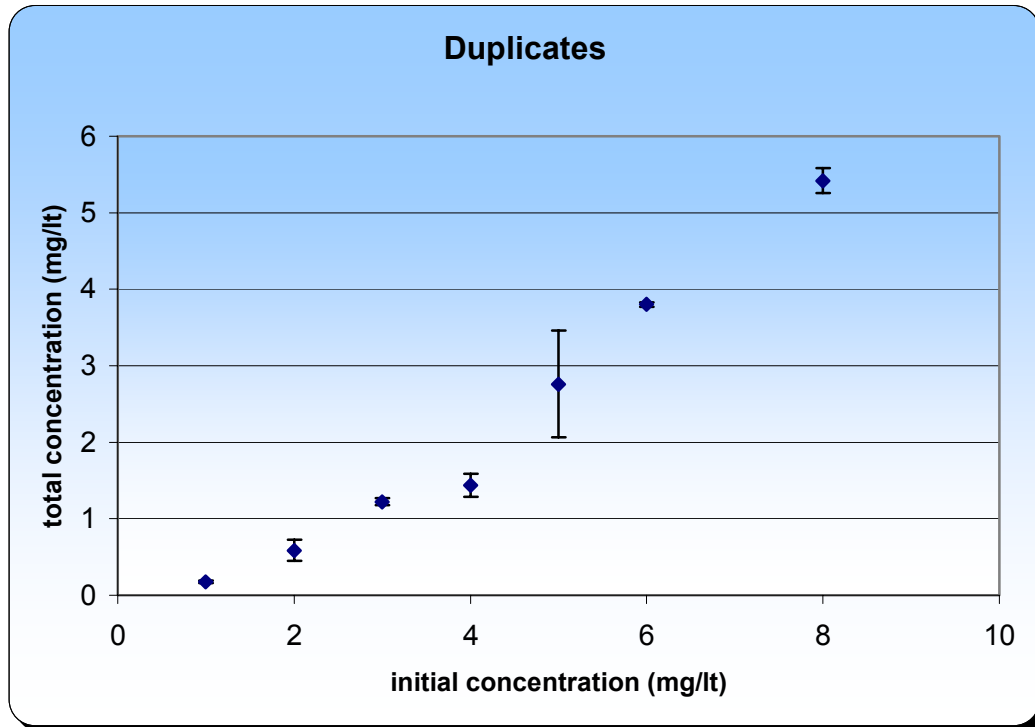


**Διάγραμμα 38 αποτελεσμάτων διπλών αναλύσεων στους 40°C και σε pH=6.5**

[PO <sub>4</sub> -P]		Τελική συγκέντρωση	Stdev
1	A <sub>1</sub>	0,143	
	A <sub>2</sub>		
	B		
2	A	0,212	
	B		
3	A	0,782	0,23
	B		
4	A	1,72	0,17
	B		

**Πίνακας 20 Πίνακας αποτελεσμάτων διπλών αναλύσεων στους 40°C και σε pH=6.5**

2) pH=7.5

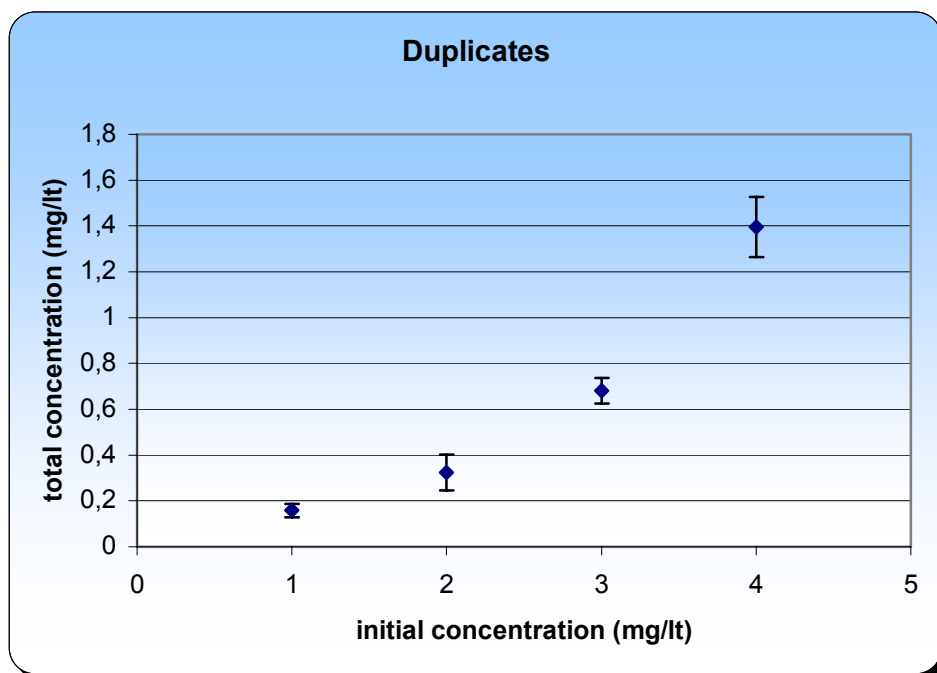


Διάγραμμα 39 αποτελεσμάτων διπλών αναλύσεων στους 40°C και σε pH=7.5

[PO <sub>4</sub> -P]		Τελική συγκέντρωση	Stdev
1	A <sub>1</sub>	0,175	0,02
	A <sub>2</sub>		
	B		
2	A	0,589	0,14
	B		
3	A	1,223	0,04
	B		
4	A	1,437	0,15
	B		
5	A	2,76	0,69
	B		
6	A	3,79	0,03
	B		
8	A	5,42	0,16
	B		

Πίνακας 21 Πίνακας αποτελεσμάτων διπλών αναλύσεων στους 40°C και σε pH=7.5

2) pH=8.5



Διάγραμμα 40 αποτελεσμάτων διπλών αναλύσεων στους 40°C και σε pH=8.5

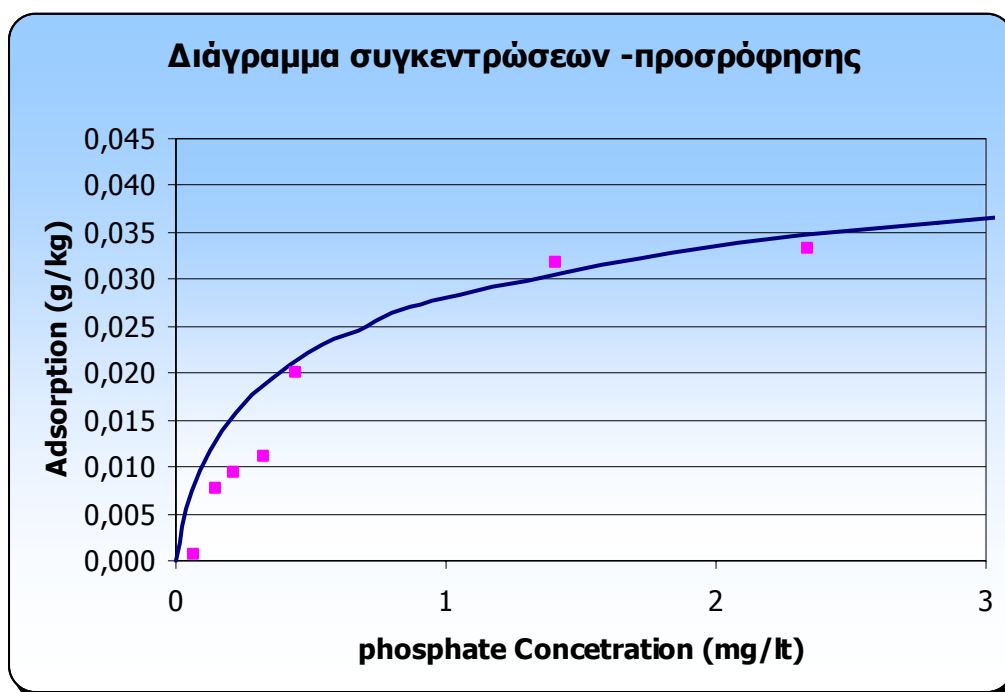
[PO <sub>4</sub> -P]		Τελική Συγκέντρωση	Stdev
1	A <sub>1</sub>	0,158	0,03
	A <sub>2</sub>		
	B		
2	A	0,323	0,08
	B		
3	A	0,682	0,06
	B		
4	A	1,396	0,13
	B		

Πίνακας 22 Πίνακας αποτελεσμάτων διπλών αναλύσεων στους 20°C και σε pH=8.5

## 7.9 Μοντέλο MINEQL+

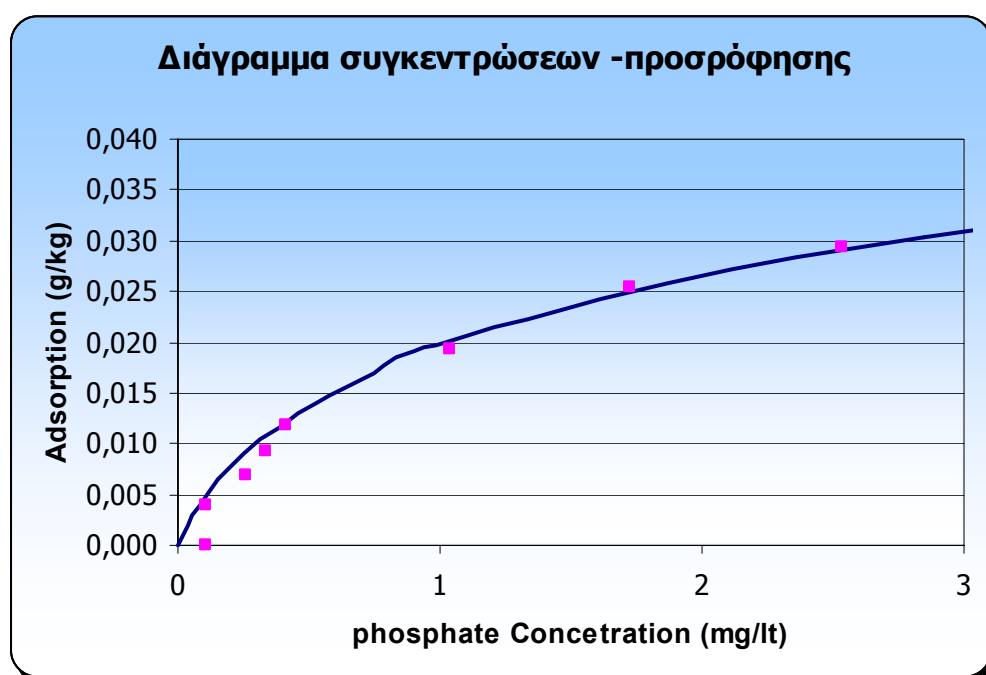
### Θερμοκρασία 20 °C

Για pH=6.5:



Διάγραμμα 41 Διάγραμμα αποτελεσμάτων μοντέλου – πειραμάτων pH=6.5 και T=20 °C

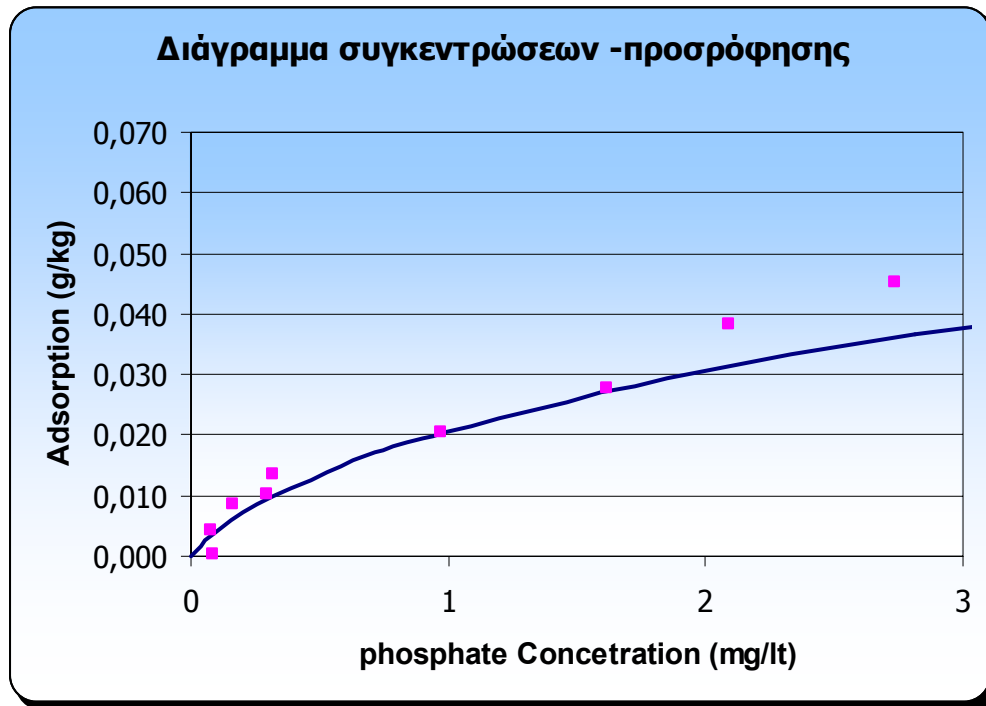
Για pH=7.5:



Διάγραμμα 42 Διάγραμμα αποτελεσμάτων μοντέλου – πειραμάτων pH=7.5 και T=20 °C



Για pH=8.5:



**Διάγραμμα 43** Διάγραμμα αποτελεσμάτων μοντέλου – πειραμάτων pH=8.5 και T=20 ° C

Για να επιτευχθεί η καλύτερη προσομοίωση των αποτελεσμάτων, μεταβλήθηκαν οι βιβλιογραφικές τιμές των σταθερών των αντιδράσεων συμπλοκοποίησης στα οξείδια. Παρ' όλα αυτά, σε όλα τα pH διατηρήθηκαν οι ίδιες. Οι τιμές των logK παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

logK <sub>2</sub>	25.29
logK <sub>3</sub>	32.29

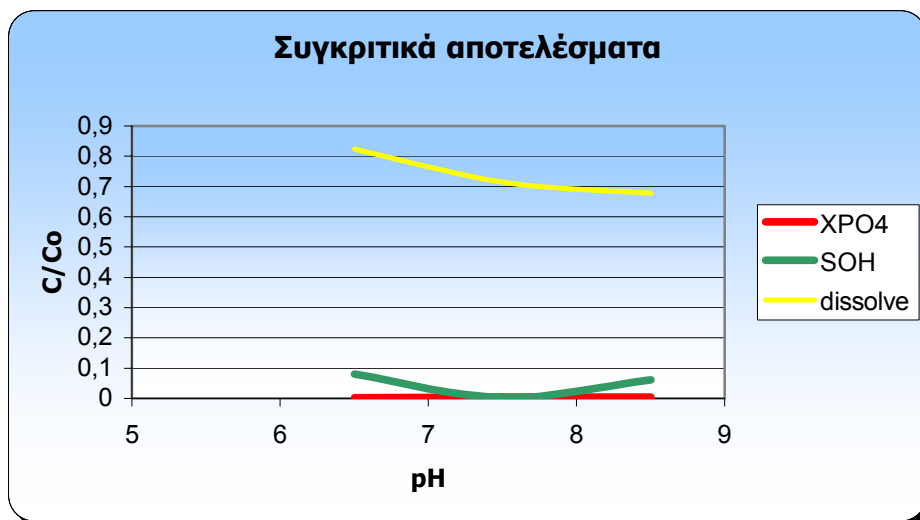
**Πίνακας 23** Πίνακας τιμών logK

Οι μεταβολές που έγιναν, είναι πολύ μικρές. Μείωση κατά 0.39% και αύξηση κατά 3.19% , αντίστοιχα.

Οι παρατηρήσεις για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από το μοντέλο είναι οι εξής:

- ✚ Η μορφή των ισόθερμων ακολουθείται αρκετά καλά στα περισσότερα διαγράμματα.
- ✚ Στο pH= 7.5, οι τιμές του μοντέλου με αυτές των πειραμάτων είναι σχεδόν παραπλήσιες. Βέβαια, αυτό θα γίνει πιο αντιληπτό μετά την στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων
- ✚ Στο pH= 8.5, το μοντέλο δεν μπορεί να προσομοιάσει την επιφανειακή κατακρήμνιση που εμφανίζεται στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Το διάγραμμα που ακολουθεί θα προσδιορίσει τις μορφές των φωσφορικών που προσροφώνται πιο πολύ.



**Διάγραμμα 44 Συγκριτικών αποτελεσμάτων μορφών ειδών**

Στο διάγραμμα φαίνεται ότι η μορφή του διαλυτού φωσφόρου είναι αυτή που έχει το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης, ενώ η μορφή με το χαμηλότερο ποσοστό προσρόφησης είναι η μορφή

#### 7.10 Στατιστικά Αποτελέσματα

Υπάρχουν αρκετοί τύποι στατιστικών κριτηρίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Οι βασικότεροι είναι:

- ✚ Στατιστικά κριτήρια 'καταλληλότητας της προσαρμογής', όπως το  $\chi^2$
- ✚ Ταυτόχρονες δοκιμές κατά  $t$  ζεύγη των παρατηρήσεων του μοντέλου και των παρατηρήσεων από το εργαστήριο
- ✚ Γραμμική παρεμβολή δεδομένων ανά ζεύγη για προβλέψεις του μοντέλου και παρατηρήσεις πεδίου ταυτόχρονα.
- ✚ Σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με τις μετρήσεις πεδίου και την κανονική απόκλισή τους.
- ✚ Τεχνικές εκτίμηση παραμέτρων, όπως οι μη γραμμικές παλινδρομήσεις για την προσέγγιση καμπύλης, ή τα φίλτρα Kalman, για το βέλτιστο προσδιορισμό των παραμέτρων του μοντέλου[9].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα χρησιμοποιηθούν οι δύο πρώτοι μέθοδοι καθώς επίσης και η μέσες αποκλίσεις του λάθους προσρομώσης- RMSE μέθοδος (Root Mean Error Square).

## A. Δοκιμή καταλληλότητας προσαρμογής $\chi^2$

i. pH= 6.5

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(\text{observed value} - \text{model value})^2}{\text{model value}}$$

Όπου οι παρατηρούμενες τιμές (observed values) είναι τα δεδομένα πεδίου. Προκειμένου να αποδειχθεί ότι τα αποτελέσματα του μοντέλου προσαρμόζονται καλά στα πραγματικά, θα πρέπει να ισχύει:

$$P(\chi^2 \leq \chi_o^2) = 1 - \alpha$$

όπου με  $\alpha$  συμβολίζεται το επίπεδο εμπιστοσύνης, που στην προκειμένη περίπτωση είναι 0.9 με  $\chi_o^2$  είναι η τιμή της κατανομής  $\chi^2$  για  $n-1$  βαθμούς ελευθερίας (7 στην προκειμένη περίπτωση). Συνεπώς, το μοντέλο για τη συγκεκριμένη μοντελοποίηση είναι :

$$P(\chi^2 \leq 2.83) = 1 - \alpha$$

Οι τιμές του μοντέλου και των πειραμάτων δίνονται στον πίνακα:

$C_o$	$C_t(\text{model})$	$Q(\text{model})$	$Q(\text{πειραμ.})$	$C_t(\text{πειραμ.})$
0,1	6,27E-02	7,46E-03	7,39E-04	6,31E-02
0,3	2,21E-01	1,57E-02	7,75E-03	1,45E-01
0,6	4,89E-01	2,22E-02	9,41E-03	2,13E-01
0,8	6,77E-01	2,46E-02	1,11E-02	3,29E-01
1	8,65E-01	2,70E-02	2,00E-02	4,44E-01
2	1,84E+00	3,29E-02		
3	2,82E+00	3,61E-02	3,19E-02	1,41E+00
4	3,81E+00	3,84E-02	3,32E-02	2,34E+00
<b>sum</b>	<b>1,08E+01</b>	<b>2,04E-01</b>		

**Πίνακας 24 Δεδομένα Μοντέλου- Πειραματικών**

Σύμφωνα με αυτές τις τιμές και με τις παραπάνω εξισώσεις, το τελικό αποτέλεσμα είναι:

	$\chi^2$
<b>Συγκέντρωση C(mg/lit)</b>	7,34E-01 < 2.83
<b>Προσρόφηση q(g/kg)</b>	2,97E-01 < 2.83

**Πίνακας 25 Πίνακας αποτελεσμάτων μεθόδου  $\chi^2$**

Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα βρίσκονται εντός των αποδεκτών τιμών, συνεπώς το μοντέλο αποδίδει επιτυχώς στη δομική καταλληλότητα προσαρμογής σε ένα επίπεδο σημαντικότητας 0.10

## Β. Δοκιμή t κατά ζεύγη

Η δοκιμή αυτή χρησιμοποιείται κατά ζεύγη για την εξέταση της διαφοράς μεταξύ των ζευγών δεδομένων σε ένα καθορισμένο επίπεδο εμπιστοσύνης. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μέθοδο είναι:

$$t = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{S_d}$$

όπου  $\bar{d} = \frac{\sum d_i}{n}$  και  $d_i$ =διαφορά μεταξύ των τιμών στο ζεύγος I και

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1} - \frac{n}{n-1} \bar{d}^2}$$

Το κριτήριο αποδοχής για τη δοκιμή t είναι:

$$P(t^2 \leq t_o^2) = p$$

για n-1 βαθμούς ελευθερίας. Οι βαθμοί ελευθερίας είναι 7 και  $p=0.10$  , συνεπώς, από τους πίνακες (παράρτημα ) :

$$P(t^2 \leq 1.415) = p$$

Ο πίνακας των αποτελεσμάτων δίνεται παρακάτω:

	<b>C</b>	<b>q</b>
<b>d</b>	7,30E-01	1,13E-02
<b>Sd</b>	7,22E-01	9,35E-03
<b>t</b>	2,86E+00	3,41E+00

**Πίνακας 26 Πίνακας αποτελεσμάτων μεθόδου t**

Διαπιστώνεται ότι τα αποτελέσματα του πεδίου δεν συμπίπτουν με τα δεδομένα του πεδίου.

## Γ. RMSE

Η εξίσωση που περιγράφει το στατιστικό αυτό κριτήριο, είναι:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (x_{\text{mod}} - x_{\text{exp}})^2}{n}}$$

Τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου δίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

<b>C(mg/l)</b>	0,994
<b>q(g/kg)</b>	0,014

**Πίνακας 27 Πίνακας αποτελεσμάτων μεθόδου RMSE**

Οι τιμές του RMSE είναι ιδιαίτερα μεγάλες, κατά συνέπεια τα αποτελέσματα του μοντέλου δεν συμπίπτουν με αυτά των πειραμάτων.

ii. pH= 7.5

A. Οι τιμές του μοντέλου και των πειραμάτων είναι:

<b>C<sub>0</sub></b>	<b>C<sub>t(model)</sub></b>	<b>Q<sub>(model)</sub></b>	<b>Q<sub>(πειραμ.)</sub></b>	<b>C<sub>t(πειραμ.)</sub></b>
1,00E-01	8,05E-02	3,90E-03	0,00E+00	1,07E-01
3,00E-01	2,54E-01	9,12E-03	3,93E-03	1,04E-01
6,00E-01	5,30E-01	1,41E-02	6,88E-03	2,56E-01
8,00E-01	7,17E-01	1,66E-02	9,30E-03	3,35E-01
1,00E+00	9,04E-01	1,91E-02	1,18E-02	4,10E-01
2,00E+00	1,87E+00	2,57E-02	1,93E-02	1,04E+00
3,00E+00	2,85E+00	3,04E-02	2,54E-02	1,73E+00
4,00E+00	3,83E+00	3,39E-02	2,94E-02	2,53E+00
<b>sum</b>	<b>1,10E+01</b>	<b>1,53E-01</b>		

**Πίνακας 28 Δεδομένα Μοντέλου- Πειραματικών**

	<b>χ<sup>2</sup></b>
<b>Συγκέντρωση C(mg/l)</b>	1,96E+00 <2.83
<b>Προσρόφηση q(g/kg)</b>	1,96E-02 <2.83

**Πίνακας 29 Πίνακας αποτελεσμάτων μεθόδου χ<sup>2</sup>**

Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα βρίσκονται εντός των αποδεκτών τιμών, συνεπώς το μοντέλο αποδίδει επιτυχώς στη δομική καταλληλότητα προσαρμογής σε ένα επίπεδο σημαντικότητας 0.10

B. Οι βαθμοί ελευθερίας είναι 7 και  $p=0.10$  , συνεπώς, από τους πίνακες (παράρτημα ) :

$$P(t^2 \leq 1.415) = 0.10$$

Τα αποτελέσματα δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

	<b>C</b>	<b>q</b>
<b>d</b>	5,66E-01	5,86E-03
<b>Sd</b>	4,73E-01	1,38E-03
<b>t</b>	3,39E+00	1,20E+01

**Πίνακας 30 Πίνακας αποτελεσμάτων μεθόδου t**

Ούτε και σε αυτή την τιμή του pH οι τιμές του μοντέλου δεν ανταποκρίνονται στις τιμές των πειραματικών αποτελεσμάτων.

#### Γ. RMSE

Τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου, για pH 7.5 είναι:

<b>C</b>	0,72
<b>q</b>	0,0060

**Πίνακας 31 Πίνακας αποτελεσμάτων μεθόδου RMSE**

Από τα αποτελέσματα του πίνακα, παρατηρείται ότι το RMSE είναι αρκετά μεγάλο.

iii. pH= 8.5

A. Οι τιμές του μοντέλου και των πειραμάτων είναι:

<b>C0</b>	<b>Ct(model)</b>	<b>Q(model)</b>	<b>Q(πειραμ.)</b>	<b>Ct(πειραμ.)</b>
0,1	8,22E-02	3,55E-03	3,43E-04	8,28E-02
0,3	2,57E-01	8,62E-03	4,42E-03	7,91E-02
0,6	5,30E-01	1,40E-02	8,69E-03	1,66E-01
0,8	7,14E-01	1,71E-02	1,02E-02	2,92E-01
1	9,03E-01	1,94E-02	1,36E-02	3,21E-01
2	1,85E+00	2,95E-02	2,05E-02	9,75E-01
3	2,82E+00	3,68E-02	2,77E-02	1,61E+00
4	3,79E+00	4,20E-02	3,82E-02	2,09E+00
<b>sum</b>	<b>1,09E+01</b>	<b>1,71E-01</b>		

**Πίνακας 32 Δεδομένα Μοντέλου- Πειραματικών**

	<b><math>\chi^2</math></b>
<b>Συγκέντρωση C(mg/l)</b>	2,688579 <2.83
<b>Προσρόφηση q(g/kg)</b>	0,016863 <2.83

**Πίνακας 33 Πίνακας αποτελεσμάτων μεθόδου  $\chi^2$**

Παρατηρείται ότι, και σε αυτή την περίπτωση, τα αποτελέσματα βρίσκονται εντός των αποδεκτών τιμών, συνεπώς το μοντέλο αποδίδει επιτυχώς στη δομική καταλληλότητα προσαρμογής σε ένα επίπεδο σημαντικότητας 0.10

Β. Οι βαθμοί ελευθερίας είναι 7 και  $p=0.10$  , συνεπώς, από τους πίνακες (παράρτημα ) :

$$P(t^2 \leq 1.415) = 0.10$$

Τα αποτελέσματα δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

	<b>C</b>	<b>q</b>
<b>d</b>	0,66	0,006
<b>Sd</b>	0,57	0,002
<b>t</b>	3,33	7,46

**Πίνακας 34 Πίνακας αποτελεσμάτων μεθόδου t**

Τα αποτελέσματα είναι κατά πολύ μεγαλύτερα, του ζητούμενου. Οπότε, εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι τιμές του μοντέλου δεν ανταποκρίνονται στις τιμές των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Γ. RMSE

Τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου, για pH 7.5 είναι:

<b>C</b>	0,850252
<b>q</b>	0,006283

**Πίνακας 35 Πίνακας αποτελεσμάτων μεθόδου RMSE**

Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται ότι το RMSE είναι αρκετά μεγάλο.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup> – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Η διαδικασία προσρόφησης του φωσφόρου, πάνω σε ασβεστολιθικά ιζήματα είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη, και η πολύ μικρός αριθμός βιβλιογραφικών αναφορών ενέτεινε τη δυσκολία της μελέτης. Παρ' όλα αυτά, μπορούν, σύμφωνα με την παρούσα διπλωματική εργασία, να εξαχθούν κάποια γενικά συμπεράσματα όσον αφορά τη διαδικασία αυτή. Τα συμπεράσματα αυτά, επιγραμματικά, είναι:

- Η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί αντίδραση 1<sup>ου</sup> βαθμού, η οποία αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Τόσο η ισόθερμος του Langmuir, όσο και η ισόθερμος του Freundlich, περιγράφουν ικανοποιητικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων.
- Παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ του ποσοστού της προσρόφησης και του pH. Για αυτή την παρατήρηση θα πρέπει να γίνουν περαιτέρω πειράματα, προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η αιτία του φαινομένου είναι η επιφανειακή κατακρήμνιση.
- Το μοντέλο MINEQL+, παρουσιάζει προβλήματα στην προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων. Επίσης, δεν μελετήθηκε η συμπεριφορά του μοντέλου στους 40 °C, λόγω έλλειψης δεδομένων, όπως η πρότυπη ενθαλπία.
- Όσον αφορά τα πειραματικά δεδομένα, από τα αποτελέσματα του ελέγχου ποιότητας και αξιοπιστίας, διαπιστώθηκε ότι δεν υπήρξαν σοβαρά πειραματικά σφάλματα, και συνεπώς μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστα.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9<sup>ο</sup> - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Λέκκας, Δ., Θ.,(1996): Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, τμήμα Περιβάλλοντος.
- [2] Νικαλαΐδης, Π., Ν., (2005): Υδατική Χημεία, Θεωρία, Μοντέλα Και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές, Εκδόσεις Ζήτη.
- [3] Sparks, D., L., (1995): Environmental Soil Chemistry, Academic press, Inc.
- [4] Carter, D., L., Mortand, M., M., and Kemper, W., D., (1986). Specific surface, pp. 413-423 InA. Klute (ed.), Methodw of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods, 2<sup>nd</sup> ed. Monograph 9, Am. Soc. of Agronomy, Madison, wi.
- [5]Sposito, G., I., (1984): The surface chemistry of soils. Oxford Univ. Press, New York.
- [6] Ιωάννου, Δ., Ι., (2001): Διδακτορική διατριβή ` Μελέτη Προσρόφησης βαρέων Μετάλλων και τοξικών στοιχείων στα ιζήματα του Θερμαϊκού κόλπου, με τη χρήση μαθηματικών προτύπων επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Περιβαλλοντική Μελέτη'. !!!!!
- [7] Yu, T., R., (1997): Chemistry of variable change soils, Oxford Univ.Press, Oxford
- [8] McGechan, M., B., Lewis, D., R., (2002): Sorption f phosphorus by soils. Part1: Principles, equation and model, Biosystem Engineering, vol. 82(1), pp. 1-24
- [9] Schnoor, J., L., Περιβαλλοντικά Μοντέλα. Τύχη και μεταφορά ρύπων στον αέρα, νερό και έδαφος. Εκδόσεις Τζιόλα.
- [10] Veith, J., A., and Sposito, G., (1977): on the use of Langmuir equation in the inter pretation of adsorption phenomena, Soil. Sci. Soc. Am J. 41:497-502

[11] <http://bcn.boulder.co.us/basin/ data/ NUTRIENTS/info/TP.html>: General information on phosphorus

[12] EPA

[13] Οικονομόπουλος, Α., Π., (2001), Ρύπανση και έλεγχος ρύπανσης νερών, Πρόχειρες Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

[14] <http://www.care.gr/enc/ecology/topic/?id=116>

[15] Χαζητηπίρος, Κ., (2001) Οικολογία. Οικοσυστήματα και προστασία του περιβάλλοντος. Εκδόσεις Συμμετρία

[16] Μαμάης, Δ. Οικολογία για Μηχανικούς, ΔΙΑΦΑΝΕΙΕΣ Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

[17] Παλιατζίκη Α., Σταμάτη Φ., Μοντελοποίηση της Υδρολογίας και των Θρεπτικών της Λεκάνης Απορροής του Ποταμού Κράθι, Διπλωματική Εργασία, Εργαστήριο Υδρογεωχημική και αποκατάστασης εδαφών, Τμήμα μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

[18] Amaxidis Y., Skoulikidis N., (2003): Characteristics of the Krathis river Basin, Interin Report, Institution of Inland water, Hellenic Center for Marine research, temQsim research programm.

[19] Νομαρχιακή Επιχείρηση Ανάπτυξης Ν. Α. Αχαΐας (2001): Ειδική Περιβαλλοντική Μελέτη και Μελέτη οργάνωση της Διακίνησης Επισκεπτών περιοχής Ορεινού Όγκου Χελμού- Βουραϊκού, Γ' Γ' Φάση, PLANNER Α.Ε., ΕΠΕΜ Α.Ε., ΟΙΚΟΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ Ο.Ε, 2<sup>ος</sup> Τόμος, Πάτρα, Ιούνιος 2001.

[20] Υπουργείο Ανάπτυξης, Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων

[21] Παππά και Μετζελόπουλος

[22] Πούλος και Χρόνης

[23] Borrow N., J., (1984): Modelling the effect of pH on phosphate sorption by soils, Journal of Soil Science, vol. 35, pp 283-297

[24] Jarvi N., Villholth K., G., Ulen B., (1999): Modelling particle mobilization and leaching in macroporous soil. European Journal of Soil Science, vol. 50, pp. 621-632

[25] Zachara J., M., Cowan E., C., and Resch C., T., : Metal cation on calcium carbonate

[26] Wang M., K., Tzou Y., M., (1995) Phosphate sorption by calcite and iron rich calcareous soils, Geoderma, vol. 65, pp. 249-261

[27] Dzombak D., A., and Morel F., M., M., (1990) Surface complexation

[28] Κουϊμτζή Θ., Φυτιάνου Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ. (1998), Χημεία Περιβάλλοντος, Εκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη.

[29] Raubuch M., et al. (2002) Relation between respiration, ATP content and Adenylate Energy Charge (AEG) after incubation at different temperatures and after drying and rewetting. Journal of Plant Nutrition and Soil Science.

- [30] Bottener P., et al. (1985): Response of microbial Biomass to alternate moist and dry conditionw in a soil incubated with ISC- and ISN- labelled plant material. Soil Biology and Biochemistry, vol. 17, pp. 1591-1597.
- [31] Van Gestel M., et al. (1993):Microbioal Biomass and activity in soil with fluctuating water contents. Geoderm, vol. 56, pp. 617-626
- [32] Νικολαΐδης Π., Ν., Περιβαλλοντική Γεωχημεία, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [33] Morel F., M., M., and janet, G. H., Principles and applications of Aquatic Chmistry .
- [34] Van der Weijden R., D., Meimg J., Comans R., N., J., (1997): Sorption and sorption reversibility oh phosphate and sulfate, Marine Chemistry, vol. 57, pp. 119-132.
- [35] Wang S., Xiangcan J., Yan P., Haichao Z., Xiaoning Z.,(2005): The study of the effect of pH on phoshate sortion by different trophic lake sediments.
- [36] Τζωράκη Ο., Σύντομη περιγραφή Διδακτορική Διατριβής, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [37] Smith J., M., : Μηχανική Χημικών Διεργασιών, Εκδόσεις Α. Τζόλα Ε.