



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ
ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΝΕΡΑ ΚΑΙ
ΑΠΟΒΛΗΤΑ**

ΓΙΩΡΓΟΣ ΜΠΑΡΑΚΑΡΗΣ

Επιβλέπων: ΙΩΑΝΝΗΣ ΑΝΑΣΤΟΠΟΥΛΟΣ

Άρτα, Μάρτιος, 2025

**APPLICATION OF ADSORBENT MATERIALS DERIVED FROM
ATTAPULGITE FOR THE REMOVAL OF HEAVY METALS
FROM WATER AND WASTE**

Εγκρίθηκε από τριμελή εξεταστική επιτροπή

Άρτα, 19/02/25

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

1. Επιβλέπων καθηγητής

ΙΩΑΝΝΗΣ ΑΝΑΣΤΟΠΟΥΛΟΣ,

2. Μέλος επιτροπής

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΠΕΖΑ

3. Μέλος επιτροπής

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΑΤΑΚΙΟΥΤΑΣ

© Μπαράκας, Γιώργος, 2025.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Δήλωση μη λογοκλοπής

Δηλώνω υπεύθυνα και γνωρίζοντας τις κυρώσεις του Ν. 2121/1993 περί Πνευματικής Ιδιοκτησίας, ότι η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είναι εξ ολοκλήρου αποτέλεσμα δικής μου ερευνητικής εργασίας, δεν αποτελεί προϊόν αντιγραφής ούτε προέρχεται από ανάθεση σε τρίτους. Όλες οι πηγές που χρησιμοποιήθηκαν (κάθε είδους, μορφής και προέλευσης) για τη συγγραφή της περιλαμβάνονται στη βιβλιογραφία.

Μπαράκρης Γιώργος

Υπογραφή

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή μου, Ιωάννη Αναστόπουλο, για την πολύτιμη καθοδήγηση, την αμέριστη υποστήριξη και την αφοσίωσή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας. Η συμβολή του ήταν καθοριστική, καθώς χωρίς τη βοήθειά του, τις γνώσεις του και τις εποικοδομητικές μας συζητήσεις, η ολοκλήρωση αυτής της εργασίας θα ήταν πολύ δυσκολότερη. Η διαρκής διαθεσιμότητά του και η προθυμία του να παρέχει καθοδήγηση σε κάθε δυσκολία που προέκυπτε, έκαναν αυτή τη διαδικασία όχι μόνο ευκολότερη αλλά και ιδιαίτερα δημιουργική.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον αδελφό μου, Μάριο, για τη συνεχή ψυχολογική του υποστήριξη σε αυτή τη δύσκολη, αλλά ταυτόχρονα σημαντική φάση της ζωής μου ως φοιτητής. Η ενθάρρυνσή του και η παρουσία του δίπλα μου αποτέλεσαν πολύτιμο στήριγμα στις στιγμές που το είχα περισσότερο ανάγκη.

Η συμβολή σας ήταν ανεκτίμητη, και σας ευχαριστώ από καρδιάς.

Περίληψη

Το νερό αποτελεί το πολυτιμότερο αγαθό του πλανήτη, αφού είναι απαραίτητο συστατικό όλων των οργανισμών. Η ανεξέλεγκτη απόθεση υγρών αποβλήτων στους φυσικούς πόρους, οδηγεί στη ρύπανσή τους οδηγώντας σε σοβαρά προβλήματα τόσο στο περιβάλλον, όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Επομένως, κρίνεται αναγκαία η απομάκρυνση επικίνδυνων ρύπων από τα απόβλητα, πριν την απόθεσή τους στο περιβάλλον. Ανάμεσα στους ρύπους, τα βαρέα μέταλλα σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορούν να θέσουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία. Η προσρόφηση θεωρείται μία αποτελεσματική, απλή, και οικονομική μέθοδος καθαρισμού των αποβλήτων. Ανάμεσα στα υλικά (αγροτικά υπολείμματα, μπετονίτες, ζεόλιθοί) που έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσροφητές, ο ατταπουλγίτης, στη φυσική του ή στην τροποποιημένη του μορφή, έχει προσελκύσει έντονο ενδιαφέρον για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από νερά και απόβλητα. Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκε η χρήση προσροφητών που προέρχονται από ατταπουλγίτη, για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Pb, Cu, Cd, Ni και Cr) από υδατικά συστήματα. Ανάμεσα στους παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση βρέθηκε ότι α) το pH του διαλύματος, β) η δόση προσροφητή, γ) ο χρόνος επαφής, δ) η ιοντική ισχύς, ε) η θερμοκρασία και στ) η αρχική συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων είχαν σημαντική επίδραση. Τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από την ισόθερμη Langmuir και το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης. Η μέγιστη προσρόφηση κυμάνθηκε από 4,41 (Cu, ακατέργαστος ατταπουλγίτης) έως 172,66 (Cd, Τροποποιημένος ατταπουλγίτης) mg/g. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η εφαρμογή προσροφητικών υλικών από ατταπουλγίτη μπορούν ικανοποιητικά να απομακρύνουν τα βαρέα μέταλλα.

Λέξεις-κλειδιά: Νερό, Βαρέα Μέταλλα, Διαχείριση Αποβλήτων, Προσρόφηση, Ισόθερμες, Μελέτη Κινητικής, Ατταπουλγίτης

Abstract

Water is the most precious resource on the planet, as it is an essential component of all organisms. The uncontrolled discarded of (waste)waters in natural resources leads to their pollution, causing serious problems both to the environment and to human health. It is therefore necessary to remove hazardous pollutants from (waste)water before it is deposited in the environment. Among the pollutants, heavy metals in high concentrations can pose a risk to human health. Adsorption is considered an effective, simple, and economical method of (waste)water treatment. Among the materials (agricultural residues, concrete blocks, zeolites) that have been used as adsorbents, attapulgite, in its natural or modified form, has attracted considerable interest for the removal of heavy metals from (waste)water. In this thesis, the use of adsorbents derived from attapulgite for the removal of heavy metals (Pb, Cu, Cd, Ni and Cr) from aqueous systems was studied. Among the factors affecting adsorption, it was found that a) solution pH, b) adsorbent dose, c) contact time, d) ionic strength, e) temperature and f) initial concentration of heavy metals had a significant effect. The experimental data were satisfactorily described by the Langmuir isotherm and the pseudo-second kinetic model. The maximum adsorption ranged from 4.41 (Cu, crude attapulgite) to 172.66 (Cd, modified attapulgite) mg/g. The results of the study showed that the application of adsorbents made of attapulgite can satisfactorily remove heavy metals.

Keywords: Water, Heavy Metals, (Waste)water Management, Adsorption, Isotherms, Kinetics study, Water, Attapulgite

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	5
Περίληψη	6
Abstract	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
1.1 Γενικά Στοιχεία του Νερού	11
1.2. Χημική Δομή του Νερού	11
1.3. Παγκόσμια κρίση και ρύπανση των υδάτινων πόρων	13
1.4. Πηγές ρύπανσης των υδάτων	15
1.5. Επίδραση έγχρωμων ουσιών στο νερό	16
1.6. Παρουσία Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων στο Νερό	18
1.7. Επιπτώσεις της ανεξέλεγκτης απόρριψης απορριμμάτων	19
2. Βιβλιογραφική επισκόπηση της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα.....	21
2.1 Γενικές Πληροφορίες για τα βαρέα μέταλλα.....	22
2.2 Μόλυβδος (Pb) σε Υδάτινες Πηγές	25
Εικόνα 3 Μόλυβδος (Pb) σε Υδάτινες Πηγές.....	25
2.3. Ρύπανση ψευδαργύρου (Zn)	27
Εικόνα 4. Ψευδάργυρος (Zn)	28
2.4. Χρώμιο (Cr) σε Υδάτινα Περιβάλλοντα.....	29
2.5. Ρύπανση από κάδμιο (Cd).	32
2.6. Παρουσία Κοβαλτίου (Co) στο Νερό	34
2.7. Ρύπανση από χαλκό (Cu).....	35
2.8. Υδράργυρος (Hg) σε Υδάτινα Σώματα.....	37

3. Προσρόφηση.....	38
3.1. Είδη Προσρόφησης.....	39
3.2 Ισόθερμες προσρόφησης.....	41
3.3 Μοντέλα κινητικής και μηχανισμός της προσρόφησης.....	42
3.4 Θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος.....	44
4.1 Εφαρμογή προσροφήτικων υλικών που προέρχονται από ατταπουλγιτή για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
5. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	49
5.1 Μελλοντική εργασία	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Βιβλιογραφία	50

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη σημερινή εποχή, η πολύπλευρη έννοια του περιβάλλοντος περιλαμβάνει μια δυναμική αλληλεπίδραση διαφόρων στοιχείων που επηρεάζουν βαθιά την ανθρώπινη ύπαρξη, την κοινωνική πρόοδο και την οικολογική ισορροπία. Αυτό το περιβάλλον είναι μια περίπλοκη αλληλουχία από χώμα, υπόγεια στρώματα, ποικίλα υδάτινα σώματα όπως λίμνες και ποτάμια, αέρας και την πλούσια ποικιλία χλωρίδας και πανίδας. Μεταξύ αυτών, το νερό ξεχωρίζει ως θεμελιώδης πυλώνας, όχι μόνο ως βασικό στοιχείο για τη ζωή, αλλά και ως καταλύτης για την οικονομική ανάπτυξη, την αγροτική ανάπτυξη και τη ζωτικότητα των ζωντανών οργανισμών. Ωστόσο, αυτός ο κρίσιμος πόρος αντιμετωπίζει σήμερα σοβαρές προκλήσεις, συμπεριλαμβανομένων των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής, της ανεύθυνης διάθεσης αστικών απορριμμάτων και της διάχυτης παρουσίας φυτοφαρμάκων, βιομηχανικών χημικών ουσιών και βαρέων μετάλλων. Η ρύπανση του νερού έχει βαθιές επιπτώσεις, επηρεάζοντας τόσο το πόσιμο νερό όσο και τις πηγές άρδευσης. Όταν χρησιμοποιείται για άρδευση, το ρυπασμένο νερό όχι μόνο υποβαθμίζει την ποιότητα του εδάφους και των υπόγειων υδάτων, αλλά επίσης ξεκινά ένα επικίνδυνο ταξίδι ρύπων μέσω της τροφικής αλυσίδας. Αυτοί οι ρύποι, απορροφώνται από τα φυτά και βρίσκουν τελικά το δρόμο τους προς τους ανθρώπους και τα ζώα, θέτοντας μακροπρόθεσμους κινδύνους για την υγεία. Η παρούσα διατριβή εμβαθύνει στο κρίσιμο ζήτημα της απορρύπανσης των υδάτινων πόρων επιβαρυνμένων με βαρέα μέταλλα, με τη χρήση προσροφητικών υλικών που προέρχονται από τον ατταπουλγίτη.

1.1 Γενικά Στοιχεία του Νερού

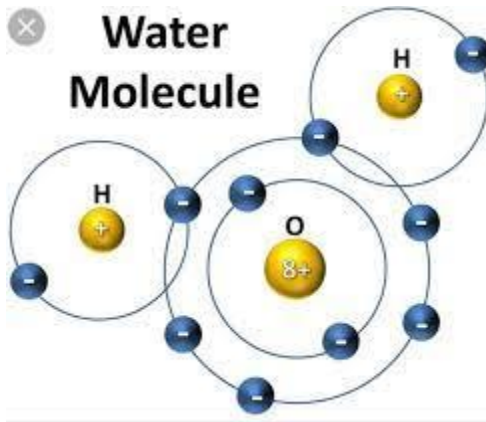
Τα γενικά στοιχεία του νερού περιλαμβάνουν πολλές κρίσιμες πτυχές. Είναι ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό, αναπόσπαστο για τη διατήρηση της επαρκούς ενυδάτωσης. Είναι απαραίτητο για διάφορες σωματικές λειτουργίες, συμπεριλαμβανομένης της δράσης ως δομικό υλικό, διαλύτης, μέσο αντίδρασης και φορέας θρεπτικών ουσιών και αποβλήτων. Παίζει επίσης καθοριστικό ρόλο στη θερμορύθμιση και χρησιμεύει ως λιπαντικό και αμορτισέρ. (Best et al., 2007).

Συνοπτικά, τα γενικά στοιχεία του νερού δεν περιλαμβάνουν μόνο την κατανάλωσή του και τις σχετικές φυσιολογικές επιπτώσεις αλλά και τον ρόλο του στην υποστήριξη της οικολογικής κατάστασης διαφόρων υδάτινων περιβαλλόντων.

1.2. Χημική Δομή του Νερού

Η χημική δομή του νερού, το H_2O , είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση των μοναδικών ιδιοτήτων και συμπεριφορών του σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Το μόριο του νερού αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου και ένα άτομο οξυγόνου, που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Χημικά, το νερό είναι μια πολύ σταθερή χημική ένωση, αλλά ταυτόχρονα και αρκετά δραστική. (Βικιπαιδεια)

Εικόνα 1 Μοριακή δομή νερού



Πηγή: ecospirituality resources, 2023

Η δομή του νερού στη διεπιφάνεια υδατικού/αέρα έχει μελετηθεί χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία συχνότητας αθροίσματος δόνησης και προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Αυτές οι μελέτες έχουν αποκαλύψει ότι μόνο τα δύο ανώτερα στρώματα μορίων νερού ταξινομούνται σε αυτή τη διεπιφάνεια. Υπάρχει μεγάλη προτίμηση για το τμήμα OH αυτών των μορίων να κατευθύνεται προς τα πάνω στον αέρα, κάτι που αποδίδεται στη μεγιστοποίηση των δεσμών υδρογόνου και στην ελαχιστοποίηση της μερικής έκθεσης στο φορτίο. Αυτή η κατανόηση συμβάλλει στη γνώση μας για τη επιφανειακή δομή του νερού και τις επιπτώσεις της σε διάφορα χημικά και φυσικά φαινόμενα (Fan et al., 2009).

Αυτές οι γνώσεις για τη χημική δομή του νερού και τη συμπεριφορά του σε διαφορετικά περιβάλλοντα υπογραμμίζουν την πολυπλοκότητα και τη σημασία του νερού στα βιολογικά συστήματα και τα ευρύτερα φυσικά και χημικά του πλαίσια.

1.3. Παγκόσμια κρίση και ρύπανση των υδάτινων πόρων

Η παγκόσμια κρίση του νερού περιλαμβάνει πολλές κρίσιμες πτυχές, όπως οι έλλειψη, η ρύπανση και η άνιση κατανομή. Η κλιματική αλλαγή, η αύξηση του πληθυσμού και τα θέματα διαχείρισης έχουν επιδεινώσει την έλλειψη νερού, οδηγώντας σε σοβαρές κρίσεις σε πολλές περιοχές. Οι επιχειρήσεις κοινής ωφελείας καταφεύγουν συχνά σε εναλλακτικές πηγές νερού, σε διαλείπουσα παροχή και σε μαζική παροχή νερού κατά τη διάρκεια ελλείψεων. Ωστόσο, αυτές οι πρακτικές μπορούν να θέτουν σημαντικούς κινδύνους για την ποιότητα του νερού, τονίζοντας την ανάγκη για συνεπή παρακολούθηση και εφαρμογή στρατηγικών μετριασμού για τη διασφάλιση της ασφάλειας του πόσιμου νερού (Salehi, 2022).

Το πρόβλημα της λειψυδρίας δεν είναι νέο, αλλά έχει ενταθεί τις τελευταίες δεκαετίες. Ο κόσμος αντιμετωπίζει μια κατάσταση όπου η ποσότητα του γλυκού νερού είναι περιορισμένη και η ποιότητα υποβαθμίζεται συνεχώς. Στα σημαντικότερα ζητήματα περιλαμβάνονται οι ελλείψεις ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η άνιση κατανομή και η επιδείνωση της ποιότητας των διαθέσιμων υδάτινων πόρων. Μόνο ένα μικρό μέρος του νερού της γης είναι γλυκό νερό και ένα σημαντικό μέρος αυτού είναι απρόσιτο καθώς είναι κλειδωμένο σε πάγο, χιόνι ή μόνιμο παγετό (Saeijs & Van Berkel, 1995).

Για την αντιμετώπιση των προκλήσεων της λειψυδρίας, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικοί υδατικοί πόροι όπως η αφαλάτωση υφάλμυρου νερού, θαλασσινού νερού και λυμάτων. Η αφαλάτωση με αντίστροφη ώσμωση επισημαίνεται ως μια εξαιρετικά αποτελεσματική μέθοδος για την αύξηση των αποθεμάτων νερού. Ωστόσο, η επίτευξη καθολικής πρόσβασης στο νερό απαιτεί μια πολύπλευρη

προσέγγιση που περιλαμβάνει εκπαίδευση, ανάπτυξη υποδομών, έλεγχο της ρύπανσης και επενδύσεις σε νέες τεχνολογίες νερού (Shemer et al., 2023).

Η αστικοποίηση και η κλιματική αλλαγή επιδεινώνουν τη λειψυδρία στις πόλεις σε όλο τον κόσμο. Ο αστικός πληθυσμός που αντιμετωπίζει λειψυδρία προβλέπεται να αυξηθεί σημαντικά έως το 2050, με την Ινδία να αναμένεται να πληγεί περισσότερο. Αν και οι επενδύσεις σε υποδομές μπορούν να ανακουφίσουν τη λειψυδρία για πολλές πόλεις, υπάρχουν περιβαλλοντικές αντισταθμίσεις που σχετίζονται με λύσεις νερού μεγάλης κλίμακας που πρέπει να ληφθούν υπόψη (He et al., 2021).

Επιπλέον, η ρύπανση των υδάτινων πόρων είναι μια αυξανόμενη ανησυχία, αποτελώντας μια «ωρολογιακή βόμβα» που απειλεί την παγκόσμια υγεία. Οι τομείς των περιβαλλοντικών επιστημών και της διαχείρισης των υδάτινων πόρων αναζητούν ενεργά λύσεις για τον μετριασμό αυτής της επικείμενης κρίσης (Tozer, 2023).

Συνοπτικά, η παγκόσμια κρίση του νερού είναι ένα πολύπλευρο ζήτημα που απαιτεί επείγουσα προσοχή και συλλογικές προσπάθειες σε διάφορους τομείς για να διασφαλιστεί η βιώσιμη διαχείριση του νερού και η διαθεσιμότητα για τις μελλοντικές γενιές.

1.4. Πηγές ρύπανσης των υδάτινων

Οι πηγές ρύπανσης των υδάτων είναι ποικίλες και επηρεάζουν σημαντικά την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Οι πρωτογενείς πηγές περιλαμβάνουν λύματα και απόβλητα, βιομηχανικά λύματα, γεωργικές απορρίψεις και βιομηχανικά απόβλητα από χημικές βιομηχανίες, μονάδες ορυκτών καυσίμων και πυρηνικούς σταθμούς. Αυτές οι πηγές οδηγούν σε σημαντική ρύπανση των υδάτινων πόρων, καθιστώντας το νερό ακατάλληλο για πόσιμο, τη γεωργία και την υδροβία ζωή. Η ρύπανση που προκύπτει από αυτές τις πηγές συμβάλλει σημαντικά σε ζητήματα υγείας, καθώς η κακή υγιεινή και το μολυσμένο πόσιμο νερό μπορεί να οδηγήσουν σε ασθένειες όπως η διάρροια, η οποία είναι ιδιαίτερα θανατηφόρα για τα παιδιά (Pandey, 2006).

Εκτός από αυτές τις πηγές, η νιτρορύπανση έχει γίνει παγκόσμια ανησυχία, ιδιαίτερα στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Μια αποτελεσματική μέθοδος για τον έλεγχο της νιτρορύπανσης είναι ο εντοπισμός και η μείωση της εισροής νιτρικών από διάφορες πηγές. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι κύριες πηγές νιτρορύπανσης στα υπόγεια ύδατα περιλαμβάνουν την κοπριά και τα λύματα, το άζωτο του εδάφους και άλλες πηγές που σχετίζονται με γεωργικές πρακτικές (Ren et al., 2021) .

Μελέτες έχουν αποκαλύψει ότι τα βιομηχανικά, τα αγροτικά και τα αστικά λύματα είναι από τους κύριους παράγοντες που συμβάλλουν στη ρύπανση των υδάτινων πόρων. Αυτή η προσέγγιση βοηθά στον αποτελεσματικό έλεγχο της ρύπανσης και τη βιώσιμη διαχείριση των υδάτων παρέχοντας ακριβείς εκτιμήσεις για τον προσδιορισμό και την κατανομή των πηγών (Zhang et al., 2022).

Τέλος, μια ακόμα κύρια πηγή ρύπανσης είναι τα βαρέα μέταλλα που προέρχονται από εξορύξεις, βιομηχανική δραστηριότητα, χρήση καυσίμων και γεωργικών υλικών.

Μεταφέρονται μέσω του αέρα, του εδάφους και των υδάτων και διασκορπίζονται παντού μέχρι και στις πηγές πόσιμου νερού.

Συμπερασματικά, η αντιμετώπιση της ρύπανσης των υδάτων απαιτεί ολοκληρωμένη κατανόηση των πηγών της, που κυμαίνονται από βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες έως την αστική ανάπτυξη και τη διαχείριση απορριμμάτων. Οι αποτελεσματικές λύσεις απαιτούν ολοκληρωμένες προσεγγίσεις που συνδυάζουν τεχνολογία, πολιτική και δέσμευση της κοινότητας για τον μετριασμό αυτών των διαφορετικών πηγών ρύπανσης.

1.5. Επίδραση χρωστικών ουσιών/βαφών στο νερό

Ο αντίκτυπος των χρωστικών ουσιών (βαφές), σε υδάτινα περιβάλλοντα αποτελεί σημαντική ανησυχία για το περιβάλλον και την υγεία. Οι βαφές που χρησιμοποιούνται συνήθως στην κλωστοϋφαντουργία συχνά δεν συνδέονται στενά με τα υφάσματα και μπορούν να απορριφθούν στους υδάτινους πόρους ως λύματα. Αυτή η απόρριψη, ενέχει σοβαρούς οικολογικούς κινδύνους. Αυτές οι βαφές μπορούν να μολύνουν υδρόβιους οικοτόπους, δυνητικά τοξικές για τους υδρόβιους οργανισμούς, ακόμη και να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα. Η παρουσία χρωστικών αυξάνει τη βιοχημική και χημική ζήτηση οξυγόνου, εμποδίζει τη φωτοσύνθεση, αναστέλλει την ανάπτυξη των φυτών και μπορεί να παρέχει ανομοιογένεια και βιοσυσσωμάτωση. Αυτές οι επιδράσεις μπορεί να οδηγήσουν σε τοξικότητα, μεταλλαξιογένεση και καρκινογένεση. Ως εκ τούτου, η επεξεργασία των λυμάτων που περιέχουν βαφές χρησιμοποιώντας αποτελεσματικά τις φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες είναι ζωτικής σημασίας για την άμβλυνση αυτών των αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον, την ανθρώπινη υγεία και τους φυσικούς υδάτινους πόρους (Al-Tohamy et al., 2022).

Εικόνα 2 Επίδραση έγχρωμων ουσιών στο νερό



Πηγή: textilelearner.net

Ο ευτροφισμός, που συχνά επιδεινώνεται από ουσίες όπως οι βαφές, μπορεί να οδηγήσει σε επιβλαβείς ανθοφορίες φυκιών. Αυτές οι ανθοφορίες αποτελούν κίνδυνο για την οικολογική υγεία και μπορούν να ενταθούν από τις κλιματικές αλλαγές. Η ανάπτυξη επιβλαβών κυανοβακτηρίων σε αυτές τις ανθοφορίες προκαλεί ιδιαίτερη ανησυχία λόγω των πιθανών κινδύνων της (Hwang, 2020).

Ένα παράδειγμα συγκεκριμένης βαφής με αξιοσημείωτες περιβαλλοντικές και υγειονομικές ανησυχίες είναι το Crystal Violet. Είναι γνωστό για τις τοξικές, γονιδοτοξικές και καρκινογόνες επιδράσεις του. Το Crystal Violet είναι μια ουσία βιολογικού κινδύνου και η αποδόμησή του και η αποτοξίνωση είναι ζωτικής σημασίας για την περιβαλλοντική ασφάλεια. Η βαφή είναι ένα ανυπόφορο μόριο που παραμένει

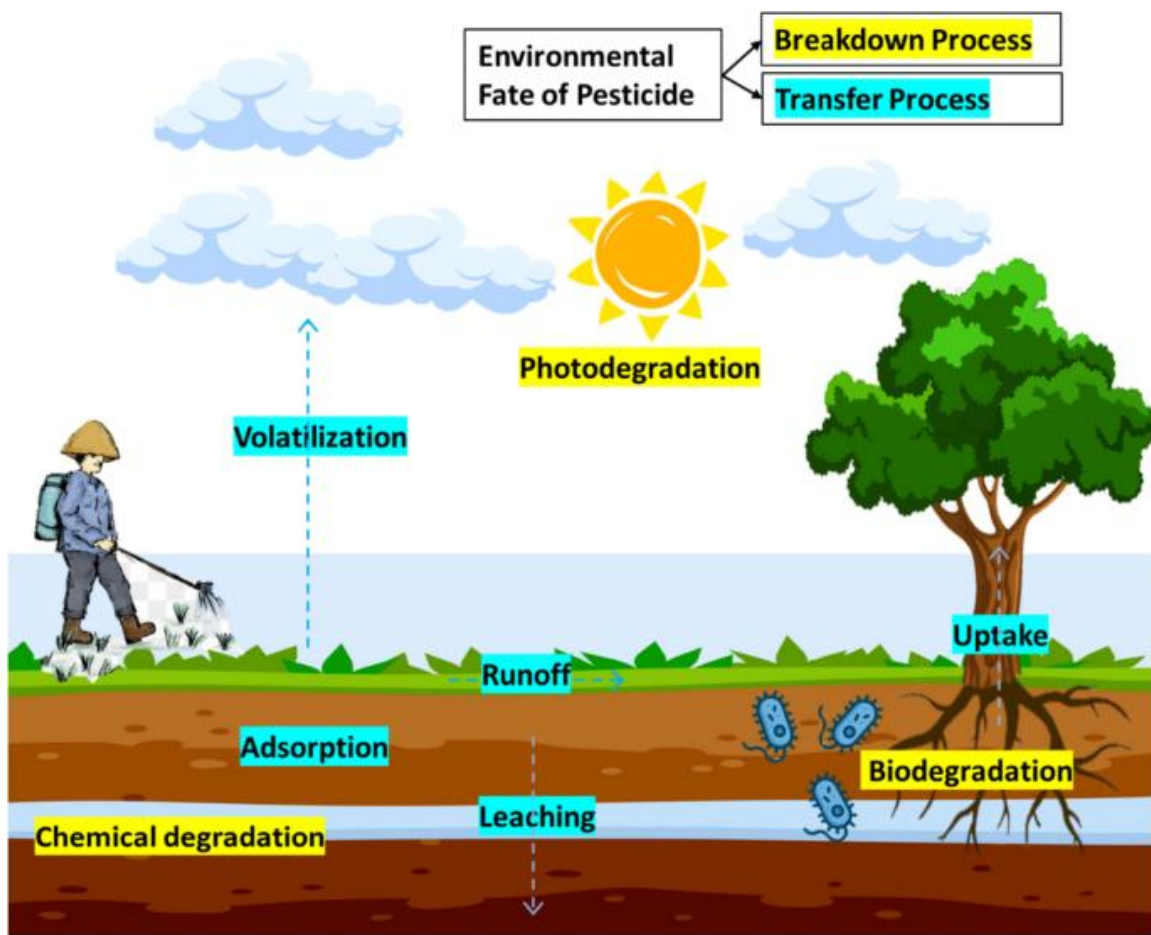
στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και έχει τοξικές επιδράσεις (Mani & Bharagava, 2016).

1.6. Παρουσία Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων στο Νερό

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα είναι ουσίες που χρησιμοποιούνται για την προστασία των καλλιεργειών από παράσιτα, ασθένειες και ζιζάνια. Περιλαμβάνουν εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και άλλες ουσίες που διατηρούν την υγεία και παραγωγικότητα των φυτών. Η παρουσία φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα υδατικά συστήματα έχει σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία [Ζιώγας Β.Ν., Μαρκόγλου Α.Ν. , 2017- Ειδική έκθεση του ΕΕΣ, 2020].

Μια μελέτη στη Βόρεια Ιταλία αξιολόγησε τις πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων από φυτοπροστατευτικά προϊόντα σε λοφώδεις αμπελώνες. Η μελέτη διαπίστωσε ότι σε φρεάτια που χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία του μείγματος των προϊόντων και το πλύσιμο με ψεκαστήρα που βρίσκονται στην κορυφή λοφωδών αμπελώνων, η ρύπανση είναι πιθανότατα από σημειακές πηγές. Αντίθετα, για πηγάδια που βρίσκονται στον πυθμένα του λόφου και χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πόσιμου νερού, η ρύπανση είναι πιθανή από διάχυτες πηγές. Αυτή η έρευνα υπογραμμίζει τη σημασία των βέλτιστων πρακτικών διαχείρισης και της συμμετοχής των ενδιαφερόμενων στον μετριασμό της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων σε γεωργικές περιοχές (Suciu et al., 2020) .

Στην εικόνα 3, φαίνεται η τύχη των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο περιβάλλον. Παρατηρείται ότι εκτός από την επίτευξη του στόχου τους, υπάρχουν και άλλα μονοπάτια όπως προσρόφησης στο εδαφικό κολλοειδές και άρα παραμονής τους στο έδαφος, καθώς και έκπλυσης και άρα ρύπανσης του υπόγειο υδροφόρου ορίζοντα.



Πηγή: https://www.researchgate.net/figure/Transfer-and-breakdown-processes-of-pesticide-in-soil_fig3_378824380

Εικόνα 3. Η τύχη των φυτοπροστατευτικών προϊόντων περιβάλλον (Chia κ.α., 2024).

1.7. Επιπτώσεις της ανεξέλεγκτης απόρριψης αποβλήτων

Οι επιπτώσεις της ανεξέλεγκτης απόρριψης απορριμμάτων στην ποιότητα του νερού είναι πολύπλευρες και επιζήμιες. Οι απορρίψεις από βιομηχανίες, όπως η βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα, εισάγουν ένα ευρύ φάσμα ρύπων στα υδατικά συστήματα. Αυτοί οι ρύποι περιλαμβάνουν αιωρούμενα στερεά, χημικές ουσίες που απαιτούν οξυγόνο, ενώσεις αζώτου και μέταλλα όπως ο σίδηρος και το χρώμιο. Ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος αυτών των απορρίψεων είναι σημαντικός και μια ολοκληρωμένη

αξιολόγηση που λαμβάνει υπόψη τόσο την ποσότητα όσο και την ποιότητα αυτών των ρύπων είναι απαραίτητη για την αποτελεσματική περιβαλλοντική διαχείριση. Για παράδειγμα, μια μελέτη για τα λύματα από τη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα τόνισε τη σημασία της συνολικής βαθμολογίας περιβαλλοντικών επιπτώσεων για την αξιολόγηση των επιπτώσεων της απόρριψης λυμάτων, λαμβάνοντας υπόψη τον όγκο των λυμάτων και την ποιότητα των κύριων διεργασιών. Αυτή η προσέγγιση έδειξε ότι η κορυφαία διαδικασία στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις ήταν η χαλυβουργία, με το άζωτο να είναι ο κυρίαρχος ρύπος (Sun et al., 2019).

Επιπλέον, η απόρριψη μη επεξεργασμένων λυμάτων σε μεγάλους ποταμούς μπορεί να οδηγήσει σε πολύπλοκα μείγματα μικρορρύπων, συμπεριλαμβανομένων φυτοπροστατευτικών προϊόντων και βιομηχανικών χημικών ουσιών, τα οποία μπορεί να υποβαθμίσουν την ποιότητα του νερού και να θέτουν κινδύνους για την υγεία των οικοσυστημάτων και τις πηγές πόσιμου νερού. Μια ολοκληρωμένη αναλυτική και βιοαναλυτική προσέγγιση έχει δείξει αυξημένα αποτελέσματα, αλλοιωμένα πρότυπα ρύπανσης και υψηλότερες χημικές συγκεντρώσεις στα κατάντη των απορρίψεων λυμάτων. (König et al., 2017).

Συνοπτικά, η ανεξέλεγκτη απόρριψη απορριμμάτων, είτε επεξεργασμένα είτε μη, επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα των υδάτων, επηρεάζοντας τόσο το περιβάλλον όσο και την ανθρώπινη υγεία. Οι ολοκληρωμένες αξιολογήσεις που λαμβάνουν υπόψη τόσο τις ποιοτικές όσο και τις ποσοτικές πτυχές αυτών των απορρίψεων είναι ζωτικής σημασίας για την αποτελεσματική προστασία και διαχείριση του περιβάλλοντος.

2. Βιβλιογραφική επισκόπηση της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα αποτελεί σημαντική ανησυχία λόγω της επίμονης και βιοσυσσωρευτικής φύσης της, θέτοντας δυνητικούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία και τα οικοσυστήματα. Μια περιεκτική επισκόπηση αυτού του θέματος μπορεί να εξαχθεί από πολλές βασικές μελέτες .

Τα βαρέα μέταλλα ανήκουν στους πλέον τοξικούς ρύπους του περιβάλλοντος. Η ιδιαίτερη απειλή των βαρέων μετάλλων έγκειται στο γεγονός ότι, σε αντίθεση με πολλούς οργανικούς ρύπους, δεν αποικοδομούνται με μικροβιακή δραστηριότητα. Αντίθετα μπορούν να εμπλουτιστούν από οργανισμούς και ανάλογα με το είδος δέσμευσης να μετατραπούν σε πιο τοξικές ενώσεις. (Σαμανίδου Βικτωρία, 1990)

Πρώτον, μια μελέτη από τους Jannetto et al. (2023) που δημοσιεύτηκε στο *Clinical Chemistry* παρέχει μια στοιχειώδη επισκόπηση των βαρέων μετάλλων. Αυτή η μελέτη υπογραμμίζει την κοινότητα της έκθεσης σε βαρέα μέταλλα όπως το αρσενικό, το κάδμιο, ο μόλυβδος και ο υδράργυρος, κυρίως λόγω της περιβαλλοντικής ρύπανσης του αέρα, του νερού, του εδάφους και των τροφίμων. Αυτά τα βαρέα μέταλλα, χωρίς βιολογικό ρόλο στον άνθρωπο, είναι μη βιοαποικοδομήσιμα και επομένως έχουν μακροχρόνιες πιθανές τοξικές επιδράσεις. Τείνουν να συσσωρεύονται σε ζωτικά όργανα όπως ο εγκέφαλος, η καρδιά και τα νεφρά, διαταράσσοντας τις φυσιολογικές κυτταρικές λειτουργίες και δυνητικά οδηγώντας σε τοξικότητα με επαναλαμβανόμενες ή υψηλής συγκέντρωσης εκθέσεις (Jannetto & Cowl, 2023) .

Δεύτερον, μια μελέτη των Briffa et al. (2020) τονίζει το αυξανόμενο πρόβλημα της περιβαλλοντικής ρύπανσης από βαρέα μέταλλα. Η μελέτη εξετάζει τον τρόπο με τον οποίο αυτοί οι ρύποι, που προέρχονται από τη γεωργία, τις βιομηχανίες μετάλλων, τη διάθεση απορριμμάτων και άλλες πηγές, εισέρχονται στο περιβάλλον.

Μια μελέτη διεξάχθηκε από του Roy et al. εξετάζοντας την ρύπανσης από βαρέα μέταλλα. Αυτή η μελέτη εξετάζει την τρέχουσα κατάσταση της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα, τους οικοτοξικολογικούς κινδύνους και τους κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία από τα βαρέα μέταλλα στη σκόνη των αστικών δρόμων σε όλες τις ηπείρους. Η μελέτη βρήκε διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, Cr, Mn και Fe, σε διαφορετικές πόλεις και ηπείρους, με συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα όπως το Pb και το Cd να παρουσιάζουν υψηλά επίπεδα ρύπανσης λόγω παραγόντων όπως βενζίνη με μόλυβδο και πληθυσμούς παλαιών οχημάτων. Συγκεκριμένα, η μελέτη παρατήρησε τον υψηλότερο δυνητικό οικολογικό κίνδυνο στην Ασία, ακολουθούμενη από την Ευρώπη, την Αυστραλία, την Αμερική και την Αφρική. Ωστόσο, δεν βρήκε δυνητικό κίνδυνο για τους ενήλικες λόγω μη καρκινογόνων μετάλλων και ο καρκινογόνος κίνδυνος για όλες τις ηλικιακές ομάδες ήταν εντός του ορίου παγκοσμίως (Roy et al., 2022).

Μαζί, αυτές οι μελέτες προσφέρουν μια ολοκληρωμένη επισκόπηση της κατάστασης της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα, των πηγών της, των επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία και των οικολογικών επιπτώσεων, υπογραμμίζοντας την ανάγκη για συνεχή παρακολούθηση και προσπάθειες μετριασμού.

2.1 Γενικές Πληροφορίες για τα βαρέα μέταλλα

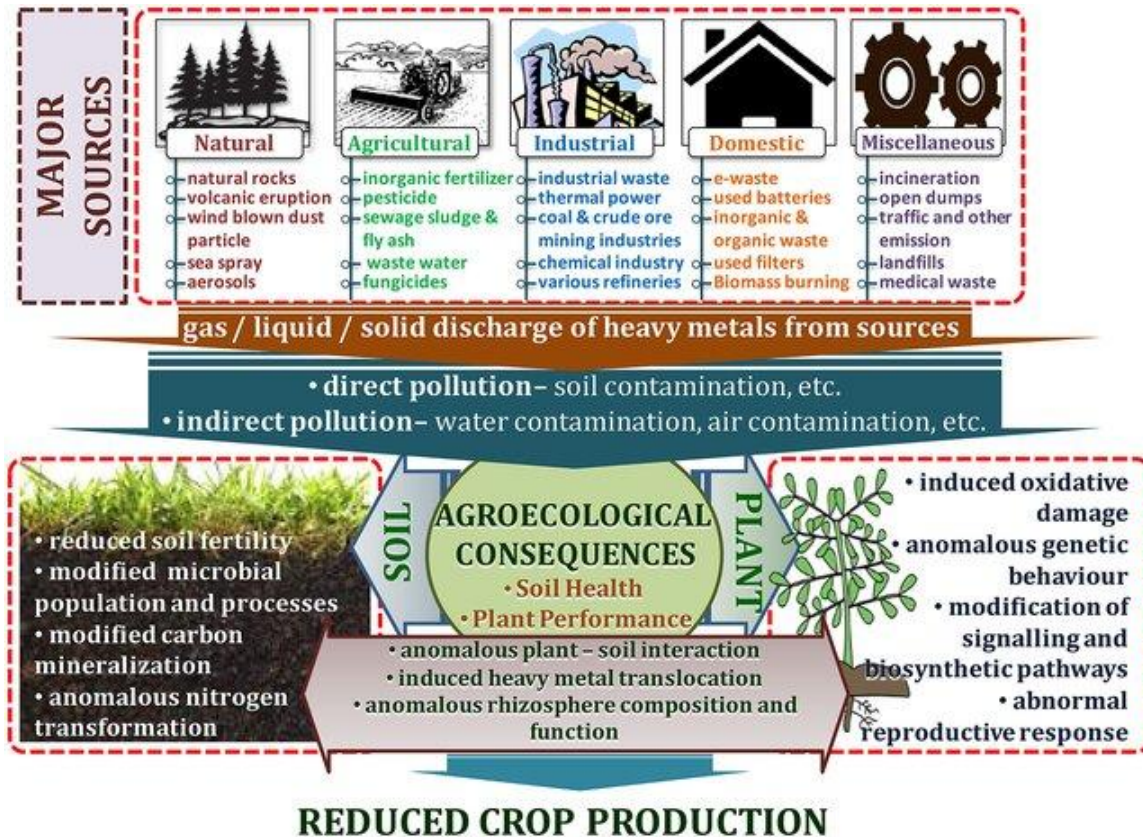
Με τον όρο βαρέα μέταλλα εννοούνται εκείνα τα στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου (Fe). Συνήθως, είναι μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 g/cm³. Σε ορισμένες περιπτώσεις μερικά βαρέα μέταλλα θεωρούνται βασικά θρεπτικά συστατικά για τα φυτά σε μικρές, όμως, συγκεντρώσεις. Για το λόγο αυτό ονομάζονται και "ιχνοστοιχεία". Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα απαντούν σε μικρές συγκεντρώσεις. Για παράδειγμα στα γεωλογικά υλικά, συνήθως, δεν ξεπερνούν

το 0,1%, ενώ στους ζωντανούς οργανισμούς είναι μικρότερες του 0,01%. (Μαρία Α. Βουλγαροπούλου, 2015)

Η χρήση διάφορων όρων που σχετίζονται με βαρέα μέταλλα, όπως τοξικά ή επικίνδυνα μέταλλα, ιχνοστοιχεία, απαραίτητα μέταλλα και μη απαραίτητα μέταλλα, συχνά οδηγεί σε σύγχυση. Ενώ πολλά βαρέα μέταλλα είναι τοξικά υπό ορισμένες συνθήκες, αυτό δεν ισχύει γενικά για όλα τα βαρέα μέταλλα. Για παράδειγμα, στις καθарές στοιχειώδεις μορφές τους, τα περισσότερα μέταλλα είναι μη τοξικά. Ωστόσο, η πραγματική βαρύτητα ενός μετάλλου δεν συσχετίζεται απαραίτητα με τον ρόλο του στη βιολογική ζωή ή την τοξικότητά του (Ali & Khan, 2018).

Όσον αφορά τις πηγές ρύπανσης από βαρέα μέταλλα, συμβάλλουν τόσο οι φυσικοί όσο και οι ανθρωπογενείς παράγοντες. Οι φυσικές πηγές περιλαμβάνουν ηφαιστειακές εκρήξεις, ψεκασμούς με θαλασσινό αλάτι, δασικές πυρκαγιές, καιρικές συνθήκες, βιογενείς πηγές και σωματίδια εδάφους που μεταδίδονται από τον άνεμο. Από την άλλη πλευρά, οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν βιομηχανίες, γεωργία, εξόρυξη και απορροή, οι οποίες απελευθερώνουν βαρέα μέταλλα σε διάφορα περιβαλλοντικά τμήματα όπως το έδαφος, το νερό και ο αέρας. Αυτές οι πηγές συμβάλλουν στη ρύπανση των υδάτινων και χερσαίων οικοσυστημάτων, οδηγώντας σε σημαντικές ανησυχίες για την υγεία του ανθρώπου και άλλων ζωντανών οργανισμών (Mohammad Ali et al., 2021; Masindi et al., 2021). Στο Σχήμα 4, φαίνονται συνοπτικά οι πηγές ρυπάνσεις των βαρέων μετάλλων (αέρια, υγρά και στερεά απόβλητα) καθώς και οι επιπτώσεις που προκαλούν στο έδαφος (πχ. μειώνει τη γονιμότητα των εδαφών και επηρεάζει τη μικροβιακή δραστηριότητα των μικροοργανισμών) και στα φυτά (πχ. οξειδωτικό stress).

Η μεταφορά βαρέων μετάλλων από το περιβάλλον στους ζωντανούς οργανισμούς λαμβάνει χώρα μέσω διαφόρων διεργασιών, όπως η προσρόφηση, η απορρόφηση, η επαφή, η κατάποση, η αναπνοή και οι οσμωτικές διαφορές. Η ρύπανση των ζωντανών οργανισμών και των υπόγειων υδάτων με βαρέα μέταλλα εγκυμονεί σημαντικούς κινδύνους για τη δημόσια υγεία (Jayamurali et al., 2021).



Πηγή: https://www.researchgate.net/figure/Overview-of-sources-of-heavy-metal-pollution-and-its-agroecological-consequences_fig1_320412986

Εικόνα 4. Επισκόπηση των πηγών ρύπανσης από βαρέα μέταλλα και των αγροοικολογικών συνεπειών της (Srivastava κ.α., 2017).

2.2 Μόλυβδος Pb(II)

Ο μόλυβδος είναι ένα βαρύ, μαλακό, και πυκνό μέταλλο με χημικό σύμβολο *Pb* και ατομικό αριθμό 82. Έχει χρησιμοποιηθεί ιστορικά σε διάφορες εφαρμογές, όπως σε σωληνώσεις, χρώματα και μπαταρίες λόγω της αντοχής του στη διάβρωση και της ευκολίας επεξεργασίας του. Ωστόσο, ο μόλυβδος είναι τοξικός για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, με την έκθεση σε αυτόν να σχετίζεται με σοβαρά προβλήματα υγείας. Για αυτόν τον λόγο, η χρήση του έχει περιοριστεί σημαντικά σε πολλές βιομηχανίες.

Η ρύπανση από μόλυβδο (Pb) στο πόσιμο νερό είναι ένα περίπλοκο ζήτημα, που επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως η χημεία του νερού, οι υδραυλικές υποδομές και τα πρωτόκολλα δειγματοληψίας. Η μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων μολύβδου στο νερό μπορεί να αποδοθεί σε διάφορες αιτίες:

Εικόνα 5. Μόλυβδος Pb (II)



Μόλυβδος (Pb)

Πηγή: <https://thetoxicfreefoundation.com/database/ingredient/lead>

Χημεία νερού και υδραυλικές αλλαγές:

Η χημεία του νερού παίζει καθοριστικό ρόλο στην απελευθέρωση του διαλυμένου μολύβδου. Παράγοντες όπως η υδραυλική διαλυτότητα, η κινητική της απελευθέρωσης μολύβδου και η σύνθεση της κλίμακας διάβρωσης επηρεάζονται σημαντικά από τις χημικές παραμέτρους του νερού. Οι εποχιακές διακυμάνσεις στη χημεία και τη θερμοκρασία του νερού μπορούν επίσης να επηρεάσουν τις αντιδράσεις διάβρωσης του μολύβδου, οδηγώντας σε χρονικές αλλαγές στην απελευθέρωση του. Οι κλίμακες διάβρωσης, που συχνά έχουν πολλαπλά στρώματα διαφορετικής σύνθεσης, ελέγχονται από τη χημεία του νερού. (Triantafyllidou et al., 2021).

Χωρική μεταβλητότητα μολύβδου στις υδραυλικές εγκαταστάσεις:

Ο μολύβδος στο νερό μπορεί να προέρχεται από διάφορες πηγές εντός των υδραυλικών συστημάτων, συμπεριλαμβανομένων των γραμμών υπηρεσιών μολύβδου και άλλων σωλήνων με επένδυση από μολύβδο. Ο τύπος, ο αριθμός, η θέση, η διάμετρος και το μήκος αυτών των εξαρτημάτων μπορεί να ποικίλλει σημαντικά εντός και μεταξύ των υδραυλικών συστημάτων. Αυτή η χωρική μεταβλητότητα συμβάλλει στην πολυπλοκότητα της ρύπανσης από μολύβδο στο νερό (Santucci & Scully, 2020).

Απομάκρυνση ιόντων μολύβδου:

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μεθοδολογίες για την απομάκρυνση ιόντων μολύβδου από το νερό, συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης, της χημικής καθίζησης, της ηλεκτροχημικής αναγωγής, της ανταλλαγής ιόντων και του διαχωρισμού μεμβράνης. Μεταξύ αυτών, η προσρόφηση είναι μια δημοφιλής διαδικασία λόγω της σκοπιμότητας εφαρμογής και της υψηλότερης απόδοσης. Ωστόσο, τα περισσότερα εμπορικά προσροφητικά όπως ο ενεργός άνθρακας, οι ζεόλιθοι και οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ακριβά και η ανάπλαση τους συχνά δεν είναι εφικτή. Ως εκ τούτου, υπάρχει ανάγκη για ανάπτυξη φθηνών προσροφητικών, με πρόσφατες μελέτες να επικεντρώνονται σε υλικά

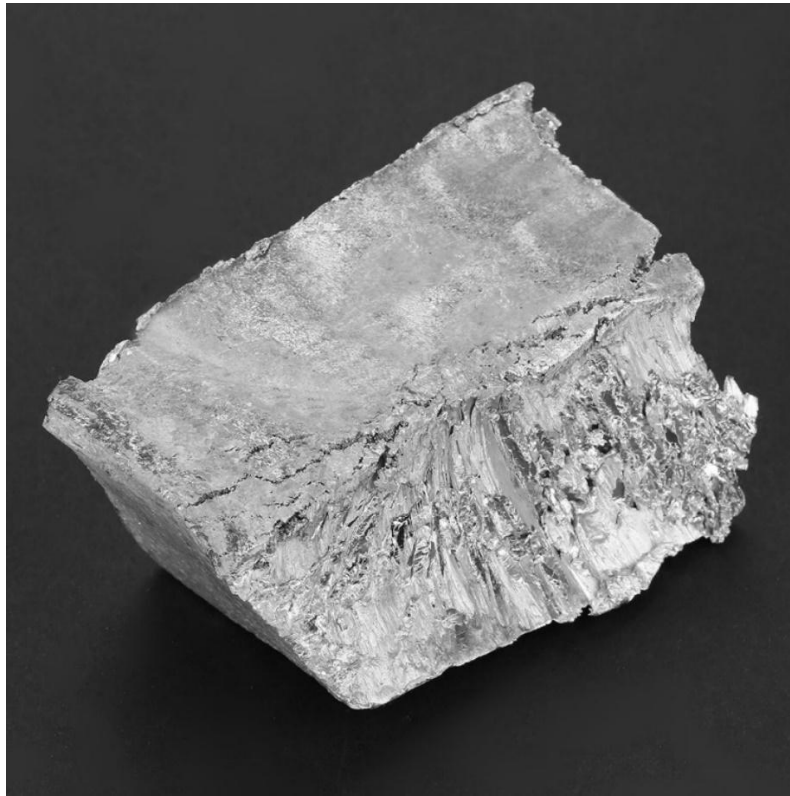
όπως γεωργικά απόβλητα και υλικά με βάση τη βιοτεχνολογία (Chowdhury et al., 2022).

Η πολυπλοκότητα της ρύπανσης από μόλυβδο στο πόσιμο νερό υπογραμμίζει τη σημασία μιας συνολικής προσέγγισης που περιλαμβάνει την κατανόηση της χημείας του νερού, τη μεταβλητότητα των υδραυλικών συστημάτων, τα ακριβή και αντιπροσωπευτικά πρωτόκολλα δειγματοληψίας και τις αποτελεσματικές μεθοδολογίες απομάκρυνσης.

2.3. Ψευδαργύρος Zn(II)

Ο ψευδάργυρος είναι θρεπτικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 30 και ανήκει στην 12^η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Θεωρείται απαραίτητο θρεπτικό στοιχείο σε μικρές ποσότητες στον άνθρωπο, στα ζώα και στα φυτά. Θεωρείται ένα από τα βασικά ιχνοστοιχεία τα οποία μαζί με τα Mn, Cu, B, Fe, Mo επηρεάζουν την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή των φυτών. Ο Zn συνήθως είναι δομικό στοιχείο ενός μεγάλου αριθμού ενζύμων που επηρεάζουν την παραγωγή των πρωτεϊνών (Figueiredo et al., 2012)

Εικόνα 4. Ψευδάργυρος Zn(II)



Ψευδάργυρος (Zn)

Το ζήτημα της ρύπανσης από ψευδάργυρο (Zn) στις πηγές νερού αποτελεί σημαντική περιβαλλοντική ανησυχία. Μια μελέτη για την ύπαρξη ψευδάργυρου στο πόσιμο νερό τόνισε τις τοξικές του επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Στο σώμα, ο ψευδάργυρος κατανέμεται στους μύες, τα οστά, τη γαστρεντερική οδό, τους πνεύμονες, τον εγκέφαλο, το πάγκρεας, τα νεφρά, το δέρμα και το καρδιαγγειακό σύστημα. Η μελέτη τόνισε ότι το νερό είναι η κύρια πηγή πρόσληψης ψευδαργύρου και ότι τα υπερβολικά επίπεδα ψευδαργύρου μπορεί να οδηγήσουν σε τοξικότητα, υπογραμμίζοντας τη

σημασία της διαχείρισης στερεών αποβλήτων για την πρόληψη της ρύπανσης των υδάτων.

Μια άλλη μελέτη επικεντρώθηκε στη ρύπανση με ψευδάργυρο στα επιφανειακά νερά του ποταμού Umeda στην Ιαπωνία. Διαπιστώθηκε ότι οι συνολικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στον ποταμό διέφεραν σημαντικά, με τις μέσες συγκεντρώσεις να κυμαίνονται από 0,11 mg/L έως 0,029 mg/L σε μια περίοδο μελέτης 14 μηνών. Ενώ αυτές οι συγκεντρώσεις ήταν εντός των επιτρεπόμενων ορίων που ορίζονται από τα Περιβαλλοντικά Πρότυπα Ποιότητας στην Ιαπωνία (0,030 mg/L), υπήρξαν περιπτώσεις όπου οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις υπερέβαιναν αυτά τα πρότυπα. Η μελέτη σημείωσε ότι οι συγκεντρώσεις ψευδάργυρου έτειναν να αυξάνονται και οι βιομηχανικές δραστηριότητες στην περιοχή προσδιορίστηκαν ως πιθανές πηγές ρύπανσης από ψευδάργυρο. Παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στα βιομηχανικά λύματα παρόλο που κυμάνθηκαν κάτω από τα 2,0 mg/L, που είναι το μέγιστο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσής του, η απόρριψή τους στον ποταμό επηρέασε τις συνολικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου. Αυτή η μελέτη υπογραμμίζει τη σημασία της παρακολούθησης των βιομηχανικών δραστηριοτήτων και των επιπτώσεών τους στην ποιότητα του νερού. (Sankhla et al., 2019.)

2.4. Χρώμιο (Cr)

Είναι στοιχείο με ατομικό αριθμό 24 και ανήκει στην 6^η ομάδα του περιοδικού πίνακα.

Εικόνα 5. Χρώμιο(Cr)



Χρώμιο

Πηγή: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Chromite>

Η ρύπανση από χρώμιο (Cr) σε υδάτινα συστήματα έχει ανησυχητικό χαρακτήρα, λόγω των δυσμενών επιπτώσεών του στην ανθρώπινη υγεία και στα οικοσυστήματα. Το χρώμιο υπάρχει σε διάφορες καταστάσεις οξείδωσης, αλλά οι πιο σχετικές από το περιβάλλον μορφές είναι το τρισθενές χρώμιο [Cr(III)] και το εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)]. Το Cr(III) είναι σχετικά καλοήγη και είναι ακόμη απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία καθώς βοηθά στο μεταβολισμό της γλυκόζης και του λίπους. Ωστόσο, το Cr(VI) είναι εξαιρετικά τοξικό και έχει συνδεθεί με διάφορα θέματα υγείας, όπως προβλήματα της αναπνευστικής οδού, όγκους του πνεύμονα, γαστρικούς καρκίνους, βλάβες στο DNA και μειωμένη διάρκεια ζωής σε υδρόβια ζώα και φυτά (Prasad et al., 2021; Tumolo et al., 2020).

Η απελευθέρωση τοξικών αποβλήτων από βιομηχανίες όπως η βυρσοδεψία και η επεξεργασία μετάλλων αυξάνει σημαντικά τους περιβαλλοντικούς κινδύνους που σχετίζονται με το χρώμιο. Αυτές οι βιομηχανίες συχνά απορρίπτουν χρώμιο στους υδάτινους πόρους, οδηγώντας στη ρύπανσή τους. Η παρουσία του Cr(VI) στο νερό είναι ιδιαίτερα ανησυχητική λόγω της υψηλής τοξικότητας και κινητικότητάς του (Maitlo et al., 2019).

Οι προσπάθειες για την αποκατάσταση της ρύπανσης από χρώμιο έχουν επικεντρωθεί σε διάφορες τεχνολογίες, συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης. Τα νανοϋλικά έχουν αναδειχθεί ως αποτελεσματικοί παράγοντες για την απομάκρυνση του Cr(VI) από το νερό, προσφέροντας μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την αντιμετώπιση αυτής της περιβαλλοντικής πρόκλησης. Επιπλέον, η βιορόφηση, η οποία χρησιμοποιεί υλικά που προέρχονται από διάφορα είδη βιομάζας πχ. αγροτικά/γεωργικά υπολείμματα κ.α., έχει αναγνωριστεί ως βιώσιμη μέθοδος για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από νερά και απόβλητα, συμπεριλαμβανομένου και του του χρωμίου. Μια μελέτη έδειξε την αποτελεσματικότητα του *Brevibacillus brevis* US575, ενός βακτηρίου που απομονώθηκε από λύματα βυρσοδεψίας, στην προσρόφηση του Cr(VI), υπογραμμίζοντας τις δυνατότητες των βιολογικών μεθόδων για την αποκατάσταση του ρυπασμένου με χρώμιο νερού (Maitlo et al., 2019).

Σε φυσικά υδάτινα συστήματα με τυπικές τιμές pH (6-8), το Cr(III) κατακρημνίζεται και σχηματίζει αδιάλυτο υδροξείδιο του χρωμίου ($\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$), και άρα να μειωθεί η κινητικότητά του στο περιβάλλον. Ωστόσο, οι προκλήσεις που θέτει η ρύπανση από χρώμιο, απαιτούν συνεχή παρακολούθηση και εφαρμογή αποτελεσματικών στρατηγικών απορρύπανσης για την προστασία τόσο της ανθρώπινης υγείας όσο και των υδάτινων οικοσυστημάτων (Maitlo et al., 2019)

2.5. Ρύπανση από κάδμιο Cd(II)

Είναι χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 48 και ανήκει στην 12^η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Είναι ένα σπάνιο στοιχείο στο περιβάλλον και βρίσκεται κυρίως σε συνδυασμό με το θείο. Το κάδμιο απαντάται κυρίως σε ορυκτά ψευδαργύρου (Zn) από το οποία παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν. Χρησιμοποιείται σε μπαταρίες, σαν αντιδιαβρωτικό επίστρωμα σε άλλα μέταλλα αλλά στο περιβάλλον καταλήγει κυρίως από την επεξεργασία των ορυκτών για την παραλαβή ψευδάργυρου (Zn) και άλλων χαλκόφιλων μετάλλων (Cox 1995). Άλλες πηγές καδμίου είναι τα φωσφορικά λιπάσματα και οι εκπομπές από τη βιομηχανία και σε μικρότερο βαθμό η διάθεση ιλύος σε εδάφη. (Βασιλική Παρασκευοπούλου, 2009)

Εικόνα 6. Κάδμιο (Cd)



Πηγή: https://www.chemicalbook.com/NewsInfo_59788.htm

Η ρύπανση των υδάτινων πηγών από κάδμιο (Cd) είναι ένα όλο και πιο ανησυχητικό περιβαλλοντικό ζήτημα λόγω των τοξικών επιπτώσεών της στην ανθρώπινη υγεία και στα οικοσυστήματα. Έρευνες δείχνουν ότι η ρύπανση από Cd προέρχεται τόσο από

φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές, επηρεάζοντας την ποιότητα του εδάφους και των υπόγειων νερών (Hui et al., 2022).

Μια καινοτόμος προσέγγιση για την ανίχνευση Cd στο νερό περιλαμβάνει τη χρήση ενός οπτικού βακτηριακού βιοαισθητήρα. Αυτός ο βιοαισθητήρας ανταποκρίνεται στις αυξανόμενες συγκεντρώσεις του Cd(II) παράγοντας μια χρωστική ουσία της οποίας η παραγωγή συσχετίζεται με τα επίπεδα Cd. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει τη μέτρηση του Cd σε δείγματα περιβαλλοντικού νερού, προσφέροντας ένα πολλά υποσχόμενο εργαλείο για την παρακολούθηση και την αξιολόγηση του κινδύνου ρύπανσης από Cd (Kubier et al., 2019).

Μια μελέτη που διεξήχθη στη Λουιζιάνα αξιολόγησε τις συγκεντρώσεις τοξικών στοιχείων, συμπεριλαμβανομένου του Cd, σε δείγματα εδάφους από διάφορες θέσεις δειγματοληψίας. Αυτή η μελέτη έδειξε μέτρια επίπεδα ρύπανσης, παρόλο που οι δείκτες γεωσυσσώρευσης για το Cd ήταν κάτω από τα όρια ρύπανσης που έχουν ορισθεί. Τέτοια ευρήματα υπογραμμίζουν τη σημασία της συνεχούς παρακολούθησης και διαχείρισης των επιπέδων του Cd στο περιβάλλον, ειδικά σε περιοχές με ευάλωτους πληθυσμούς όπως παιδιά (Genchi et al., 2020).

Επιπλέον, η μακροχρόνια έκθεση σε Cd έχει συνδεθεί με δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία. Το Cd δρα στα μιτοχόνδρια, προκαλώντας οξειδωτικό στρες και δημιουργώντας αντιδραστικά είδη οξυγόνου.. Η κατανόηση των μηχανισμών της τοξικότητας του Cd είναι ζωτικής σημασίας για την ανάπτυξη αποτελεσματικών στρατηγικών παρέμβασης ενάντια στις επιβλαβείς επιδράσεις της.

Συνοπτικά, η ρύπανση του καδμίου στις πηγές νερού είναι ένα πολύπλευρο ζήτημα που απαιτεί ολοκληρωμένες στρατηγικές παρακολούθησης και διαχείρισης. Η ανάπτυξη καινοτόμων μεθόδων ανίχνευσης, σε συνδυασμό με την κατανόηση των επιπτώσεων του Cd στο περιβάλλον και στην υγεία, είναι απαραίτητη για την προστασία των οικοσυστημάτων και της ανθρώπινης υγείας από τις δυσμενείς επιπτώσεις αυτού του τοξικού μετάλλου

2.6. Κοβαλτίου Co(II)

Είναι χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 27 και ανήκει στην 9^η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Το κοβάλτιο αποτελεί συστατικό των λεγόμενων υπερκραμάτων (superalloys), που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή σημαντικών τμημάτων των μηχανών αεριοθωμένων, τουρμπινών αερίων, καθώς και άλλων μηχανών που λειτουργούν κάτω από πίεση σε υψηλές θερμοκρασίες (Μυρόπης Πανέλη, 1993).

Εικόνα 7. Κοβάλτιο (Co)



Πηγή:<https://www.nationalgeographic.fr/thematique/sujet/sciences/sciences-physiques/sciences-de-la-terre/geologie/mineraux>

Η ρύπανση των υδάτινων πόρων με κοβάλτιο (Co) αποτελεί σημαντική περιβαλλοντική ανησυχία λόγω των πιθανών τοξικών επιπτώσεών του τόσο στα οικοσυστήματα όσο

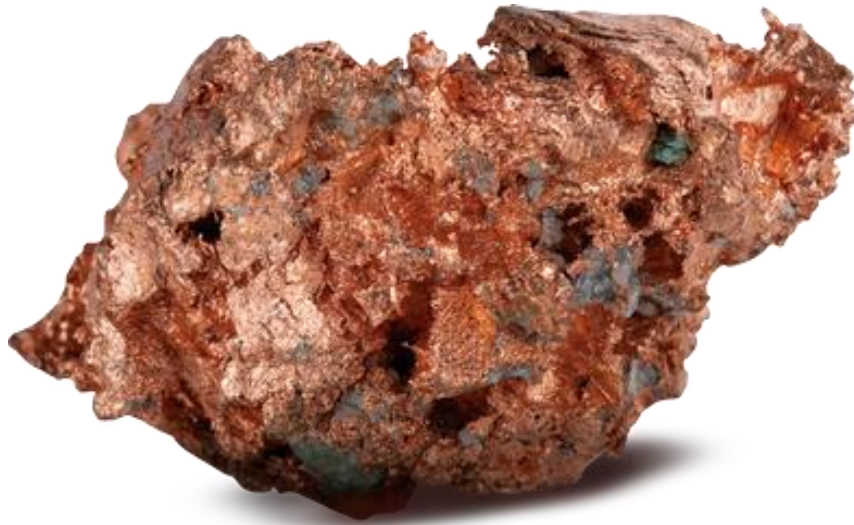
και στην ανθρώπινη υγεία. Το κοβάλτιο εισέρχεται στα υδάτινα περιβάλλοντα μέσω διαφόρων μέσων, συμπεριλαμβανομένων των βιομηχανικών αποβλήτων, των εγκαταστάσεων εξόρυξης κοβαλτίου και της απορροής από λιπάσματα. Ενώ το κοβάλτιο είναι απαραίτητο συστατικό στη διατροφή, απαραίτητο για τη σύνθεση της βιταμίνης B12 και σχετίζεται με την αφομοίωση του αζώτου και την παραγωγή αιμοσφαιρίνης, τα αυξημένα επίπεδα κοβαλτίου στα νερά μπορεί να είναι τοξικά για τους υδρόβιους οργανισμούς. (Sharma, 2023).

Η εξυγίανση νερών και εδαφών που έχουν ρυπανθεί από κοβάλτιο, είναι ένας τομέας συνεχιζόμενης έρευνας. Διερευνώνται διάφορες τεχνολογίες, όπως η πλύση εδάφους και η ηλεκτροαποκατάσταση. Αυτές οι μέθοδοι στοχεύουν είτε στην απομάκρυνση του κοβαλτίου από τους ρυπασμένους φυσικούς πόρους είτε στη μείωση της βιολογικής τοξικότητάς του και των περιβαλλοντικών κινδύνων για την υγεία που συνδέονται με το κοβάλτιο (Jiang et al., 2022; Jacobs, 2019).

2.7. Χαλκός Cu(II)

Ο χαλκός (Cu) είναι χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 29 και ανήκει στην 11^η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Η ρύπανση από χαλκό οφείλεται σε δραστηριότητες εξόρυξης και επεξεργασίας μεταλλευμάτων, παραγωγή μπρούντζου, επιμεταλλώσεις και από την εκτεταμένη χρήση γεωργικών φαρμάκων. Επίσης από χαλκό κατασκευάζονται οι σωληνώσεις ύδρευσης, αλλά σε φυσιολογικές τιμές pH (6,5-8,5) δεν υπάρχει κίνδυνος αύξησης της συγκέντρωσης χαλκού στο πόσιμο νερό. (Alloway & Ayres, 1997)

Εικόνα 8. Χαλκός (Cu)



Πηγή: <https://www.geoportal-uz.org/mineral-resources/>

Η ρύπανση από χαλκό (Cu) στις πηγές νερού είναι ένα κρίσιμο περιβαλλοντικό ζήτημα που χρήζει προσοχής λόγω των πιθανών τοξικών επιπτώσεών του. Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο μικροθρεπτικό συστατικό για τους ζωντανούς οργανισμούς, διαδραματίζοντας βασικούς ρόλους σε διάφορες βιολογικές διεργασίες όπως ο σχηματισμός χλωροφύλλης, η φωτοσύνθεση, οι αναπνευστικές αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων και ο μεταβολισμός. Ωστόσο, όταν υπάρχει σε περίσσεια, ο χαλκός μπορεί να είναι τοξικός τόσο για τα χερσαία όσο και για τα υδάτινα οικοσυστήματα (Rehman et al., 2019).

Η περιβαλλοντική τοξικότητα του χαλκού αποτελεί αντικείμενο συνεχής έρευνας στο συστήματα εδάφος-φυτό και στα υδάτινα οικοσυστήματα. Έχουν επίσης διεξαχθεί μελέτες για την κατανόηση της αλληλεπίδρασης και των επιδράσεων του χαλκού με άλλα βαρέα μέταλλα, όπως το χρώμιο, και τον αντίκτυπό τους στην υγεία των φυτών και τις αντιδράσεις στο στρες (Fitzgerald, 1998).

2.8. Ο Υδράργυρος Hg

Ο υδράργυρος (Hg) είναι χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 80 και ανήκει στην 12^η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Η ρύπανση των υδάτινων πηγών από υδράργυρο (Hg) είναι ένα κρίσιμο παγκόσμιο θέμα περιβάλλοντος και δημόσιας υγείας. Ο υδράργυρος, λόγω της τοξικής του φύσης, έχει καταγραφεί ως ένα από τα κορυφαία χημικά που προκαλούν ανησυχία από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας. Αυτό το τοξικό μέταλλο εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους τόσο για τα οικοσυστήματα όσο και για την ανθρώπινη υγεία (Randall & Chattopadhyay, 2013).

Εικόνα 9: Υδράργυρος(Hg) σε υγρή μορφή



Πηγή:<https://www.chemistryworld.com/news/relativity-behind-mercurys-liquidity/6297.article>

Ο υδράργυρος είναι ένα χημικό στοιχείο που απαντά στη φύση. Δεν διασπάται, αλλά απλώς μετατρέπεται από τη μια μορφή στην άλλη. Οι κύριες μορφές με τις οποίες απαντά είναι η στοιχειακή ή μεταλλική μορφή (Hg^0), η μονοσθενής μορφή (Hg^+) και η δισθενής μορφή (Hg^{++})¹². Και οι 3 μορφές είναι επικίνδυνες για τον ανθρώπινο

οργανισμό. Ο ανθρώπινος οργανισμός εκτίθεται σε αυτόν είτε μέσω της εισπνοής μολυσμένου αέρα, είτε μέσω της κατάποσης τροφίμων με περίσσεια υδραργύρου.(Σοφιανού Αικατερίνη, 2015- Mitra, S., κ.α.,2022)

Η αποκατάσταση του μολυσμένου με υδράργυρο εδάφους και νερού αποτελεί σημαντικό τομέα έρευνας. Διάφορες μέθοδοι, όπως η βιοαποκατάσταση, έχουν διερευνηθεί για την αντιμετώπιση αυτού του ζητήματος. Για παράδειγμα, η χρήση ορισμένων φυτών και μυκήτων έχει μελετηθεί για τη δυνατότητά τους να αποκαθιστούν περιβάλλοντα μολυσμένα από υδράργυρο. Ένα παράδειγμα είναι η χρήση του μυκόρριζου μύκητα *Rhizophagus irregularis*, ο οποίος έχει δείξει πολλά υποσχόμενη βελτίωση της ανοχής στον υδράργυρο σε φυτά όπως το *Medicago truncatula*. Αυτή η προσέγγιση προτείνει έναν πιθανό τρόπο αποκατάστασης εδαφών που έχουν μολυνθεί από υδράργυρο (Driscoll et al., 2013).

3. Προσρόφηση

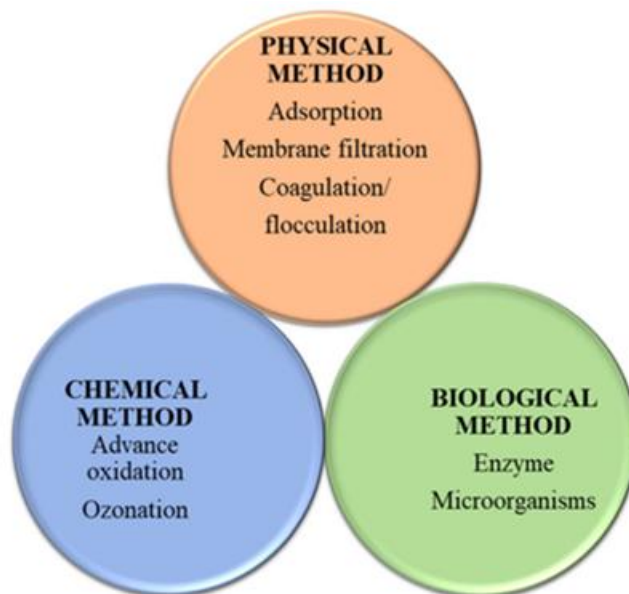
Προσρόφηση είναι η διεργασία μεταφοράς και συσσώρευσης μιας ουσίας από ένα ρευστό (υγρό ή αέριο) στην επιφάνεια ενός στερεού. Η ουσία που προσροφάται ονομάζεται προσροφούμενη ουσία ή προσρόφημα (adsorbate), ενώ η στερεά φάση, στην επιφάνεια της οποίας λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, ονομάζεται προσροφητής (adsorbent) (Παπαδάκη, 2019).

Το ακριβές ποσό των ιόντων που θα προσροφηθούν από ένα υλικό εξαρτάται σημαντικά όχι μόνο από το ίδιο το υλικό, το υπό προσρόφηση μέταλλο ή την συγκέντρωσή του αλλά και από φυσικοχημικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία του

διαλύματος, το pH, η ιοντική ισχύς καθώς και η παρουσία άλλων μεταλλικών ιόντων που προσροφώνται στα ίδια ενεργά κέντρα. (Παπαγεωργίου Σέργιος, 2008).

3. Μέθοδοι απορρύπανσης νερών και αποβλήτων

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι απορρύπανσης νερών και αποβλήτων, οι οποίες χωρίζονται σε φυσικές (π.χ. προσρόφηση, μεμβράνες), χημικές (π.χ. προχωρημένη οξείδωση) και βιολογικές (π.χ. χρήση ενζύμων και μικροοργανισμών) (Σχήμα?). Ωστόσο, η προσρόφηση αποτελεί μία φθηνή και αποτελεσματική μέθοδο απορρύπανσης νερών και αποβλήτων και βρίσκει εφαρμογή σε μία μεγάλη γκάμα ρύπων (βαρέα μέταλλα, χρωστικές, ραδιονουκλίδια, φυτοπροστατευτικά προϊόντα, μικροπλαστικά, PFAs, αντιβιοτικά κ.ά.).



Πηγή: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-59390-1_3

Σχήμα. Μέθοδοι απορρύπανσης νερών και αποβλήτων (Rashid κ.α., 2021).

3.1. Είδη Προσρόφησης

Η προσρόφηση μιας ουσίας σε μια επιφάνεια πραγματοποιείται από ένα σύνολο δυνάμεων που δημιουργούνται μεταξύ των μορίων, ατόμων ή των ιόντων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεάς επιφάνειας. Τα μόρια μπορούν να παραμένουν ενωμένα με την επιφάνεια του προσροφητικού λόγω της ελκτικής επίδρασης διαφόρων δυνάμεων ή του υδρόφοβου χαρακτήρα τους. Η προσρόφηση μπορεί να συμβεί στη διεπιφάνεια μεταξύ υγρού-στερεού, στερεού-αερίου και αερίου-υγρού (Μαρίνου, 2016).

- **Φυσική προσρόφηση:** Όταν τα μόρια προσροφούνται στην επιφάνεια του προσροφητικού λόγω φυσικών δυνάμεων τότε η προσρόφηση ονομάζεται φυσική και χαρακτηρίζεται από ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης τύπου Van der Waals (δίπολου-δίπολου ή ηλεκτροστατικές δυνάμεις πολώσεως). Στην φυσική προσρόφηση η ουσία που προσροφάται βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με την ουσία μέσα στο διάλυμα. Τα προσροφημένα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν κάποιο συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης. Η συγκράτηση είναι αντιστρεπτή, δηλαδή όταν η συγκέντρωση της ουσίας ελαττωθεί, τότε τα προσροφημένα μόρια φεύγουν από την επιφάνεια που είχαν συσσωρευτεί και επιστρέφουν στην υδατική φάση (Μαρίνου, 2016).
- **Χημική προσρόφηση:** Χημική προσρόφηση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο το προς απομάκρυνση είδος αντιδρά χημικά με την επιφάνεια προσρόφησης και χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια, εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι μη αντιστρεπτό. Λόγω των ανακατατάξεων που πραγματοποιούνται αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας προσρόφησης και σχηματίζεται μία νέα ένωση που αποτελείται από το στερεό υλικό και από ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας (Μαρίνου, 2016).

3.2 Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη θεωρητική μέγιστη προσροφητική ικανότητα και τις ενδεχόμενες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προσροφητή και της προσροφούμενης ουσίας (Bharathi και Ramesh, 2013).

Υπάρχουν πολλά μοντέλα ισόθερμων όπως: Langmuir and Freundlich, Temkin, Flory-Huggins, and Dubinin–Kaganer–Raduskevich (D-R). Τα πιο γνωστά μοντέλα ισόθερμων είναι του Langmuir, του Freundlich. (Αναστόπουλος κ.α., 2024).

Η ισόθερμη του Langmuir (Langmuir, 1918) στη μη γραμμική και γραμμική μορφή, απεικονίζεται στην εξίσωση 2.3 και 2.4, αντίστοιχα:

$$\bullet \quad q_e = q_m \frac{b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (2.3)$$

$$\bullet \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{b_L q_m} \quad (2.4)$$

Όπου q_e ,είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί από το προσροφητικό υλικό, στην κατάσταση ισορροπίας, εκφρασμένη σε mg / g, C_e είναι η τελική συγκέντρωση του διαλύματος του μετάλλου στην κατάσταση ισορροπίας εκφρασμένη σε mg / L, b_L και q_m είναι συντελεστές που σχετίζονται με τη συγγένεια και τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα, αντίστοιχα. που σχετίζονται με τη συγγένεια και τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα, αντίστοιχα. Η ισόθερμη του Langmuir, θεωρεί ότι τα ενεργά κέντρα στα οποία πραγματοποιείται η προσρόφηση, έχουν την ίδια χημική συγγένεια

με τη προσροφούμενη ουσία, οδηγώντας στο σχηματισμό μονοστρωματικής κάλυψης των προσροφημένων ουσιών.

Αντιθέτως η ισόθερμη του Freundlich (Freundlich, 1898), περιγράφει την προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες στις οποίες τα ενεργά κέντρα όπου συντελείται η προσρόφηση διαφέρουν ως προς την χημική συγγένεια ως προς την προσροφούμενη ουσία. Η ισόθερμη του Freundlich στη μη γραμμική και γραμμική μορφή, απεικονίζεται από τις εξισώσεις 2.5 και 2.6, αντίστοιχα:

$$\bullet \quad q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

$$\bullet \quad \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.6)$$

Όπου q_e είναι η ποσότητα του προσροφημένου μετάλλου στην κατάσταση ισορροπίας εκφρασμένη σε mg / g, C_e είναι η τελική συγκέντρωση του διαλύματος του μετάλλου στην κατάσταση ισορροπίας εκφρασμένη σε mg / L, K_F είναι ο συντελεστής που σχετίζεται με την ενθαλπία ρόφησης και ο συντελεστής n σχετίζεται με την ετερογένεια της επιφάνειας.

3.3 Μοντέλα κινητικής και μηχανισμός της προσρόφησης

Η μελέτη της κινητικής, είναι σημαντική για την πρόβλεψη του χρόνου κατά τον οποίο το προσροφητικό υλικό έχει κορεσθεί και το σύστημα βρίσκεται στην ισορροπία. Επιπρόσθετα, Η εφαρμογή των μοντέλων κινητικής δίνει επίσης πληροφορίες για τους πιθανούς μηχανισμούς της προσρόφησης. Γενικά, η προσρόφηση ενός μετάλλου σε ένα πορώδες υλικό, περιλαμβάνει τα εξής στάδια (Σχήμα 2.1):

- α) διάχυση των ιόντων μετάλλου στο διάλυμα (bulk diffusion),
- β) διάχυση των ιόντων μετάλλου μέσα από στάσιμο υμένιο που περιβάλλει το προσροφητικό υλικό (film diffusion),
- γ) προσρόφηση των ιόντων μετάλλου στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού σχηματίζοντας σύμπλοκα εσωτερικής ή εξωτερικής επιφανείας,
- δ) ενδοσωματιδιακή διάχυση των ιόντων μετάλλου στους μάκρο-, μέσο- και μικρο-πόρους (intraparticle diffusion) και
- ε) προσρόφηση των ιόντων μετάλλου στην εσωτερική επιφάνεια.

Το πιο αργό στάδιο από τα παραπάνω (α-ε) λέγεται ότι καθορίζει τον ρυθμό της προσρόφησης (Αναστόπουλος, 2015). Αξίζει να αναφερθεί ότι τα στάδια γ και ε, είναι αρκετά γρήγορα καθιστώντας έτσι ανέφικτο τον υπολογισμό της ταχύτητάς τους. Επίσης λέγεται ότι τα στάδια α (bulk diffusion) και β (film diffusion) μπορεί να αγνοηθούν εάν επιτευχθεί αρκετά ικανοποιητική ταχύτητα ανάδευσης κατά την εκτέλεση των πειραμάτων διαλείποντος έργου. Η παραπάνω θεώρηση είναι σωστή για το α στάδιο, ωστόσο όμως είναι αμφιλεγόμενη για το β στάδιο.

Υπάρχουν πάρα πολλά μοντέλα κινητικής που εφαρμόζονται σε θέματα προσρόφησης ωστόσο τα πιο ευρέως διαδεδομένα είναι το μοντέλο ψευδοπρώτης και ψευδοδεύτερης τάξης.

Η κινητική ψευδοπρώτης τάξης, γνωστή και ως εξίσωση Lagergren, γενικά περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση (Lagergren, 1898), η οποία στη γραμμική της μορφή της είναι η εξής:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.8)$$

όπου q_e (mg / g) είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί στη χημική ισορροπία, q_t (mg / g) είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί στην εκάστοτε χρονική στιγμή t και k_1 (min⁻¹) είναι η σταθερά κινητικής πρώτης τάξης.

Στην περίπτωση που η κινητική ψευδοπρώτης τάξης δεν είναι ευθεία γραμμή, μπορεί να υιοθετηθεί κινητική ψευδοδεύτερης τάξης (Ho και McKay, 1999) η οποία είναι η εξής:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.9)$$

όπου q_e (mg / g) είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί στη χημική ισορροπία, q_t (mg / g) είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t και k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) είναι η σταθερά κινητικής δεύτερης τάξης.

3.4 Θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος

Η θερμοδυναμική μελέτη έχει ως σκοπό την εύρεση των μεταβολών της πρότυπης ενθαλπίας ΔH^0 της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG^0 και της πρότυπης εντροπίας ΔS^0 . Η γνώση των μεγεθών αυτών είναι χρήσιμη για τη μελέτη του μηχανισμού ρόφησης.

Η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG^0 (kJ / mol), κατά τη ρόφηση μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$\Delta G^0 = -RT \ln b_L \quad (2.10)$$

όπου b_L (L / mol), η σταθερά του Langmuir , σε διάφορες θερμοκρασίες T (K) και $R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ η παγκόσμια σταθερά αερίων. Αρνητικές τιμές της ΔG^0 δηλώνουν αυθόρμητη ρόφηση (Αναστόπουλος, 2015).

Η πρότυπη ενθαλπία ρόφησης ΔH^0 (kJ / mol) ορίζεται ως η θερμότητα που απαιτείται για τη μεταφορά ενός mole διαλυμένης ουσίας σε πρότυπη κατάσταση άπειρης διάλυσης, από την υδατική φάση στη στερεή φάση σε πρότυπη κατάσταση άπειρης διάλυσης. Θετικές τιμές της ΔH^0 , δηλώνει ότι η προσρόφηση είναι ενδόθερμη αντίδραση ειδικά, αρνητικές τιμές δηλώνουν ότι η προσρόφηση είναι εξώθερμη αντίδραση (Αναστόπουλος, 2015).

Θετικές τιμές της ΔS^0 δηλώνουν αύξηση της αταξίας του συστήματος κατά τη προσρόφηση ενώ αρνητικές τιμές δηλώνουν μείωση της αταξίας του.

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG^0 , η πρότυπη ενθαλπία ρόφησης ΔH^0 και η μεταβολή της εντροπίας της ρόφησης ΔS^0 (kJ / mol K) συνδέονται με την εξής σχέση:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.11)$$

4.1 Εφαρμογή προσροφητικών υλικών που προέρχονται από ατταπουλγίτη για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Οι Fu κ.α., 2021, μελέτησαν την εφαρμογή τροποποιημένου με θειόλες ατταπουλγίτη, για την απομάκρυνση Pb(II) και Cd(II) από υδατικά συστήματα. Από τους παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση μελετήθηκαν η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο διάλυμα (Pb: 10 – 2000 mg/L και Cd: 20 –800 mg/L) και ο χρόνος ανάδευσης (Pb: 2 – 2160 λεπτά και Cd: 2 –1440 λεπτά). Παράλληλα,

εφαρμόστηκαν τα μοντέλα κινητικής (ψευδοπρώτης, ψευδοδεύτερης τάξης, Elovich, Dual constant model και Webber–Morris) και ισόθερων προσρόφησης (Langmuir, Freundlich, D-R, Tempkin, και Florry–Huggins model). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη προσρόφηση του Pb και Cd ήταν 65,57 και 22,71 mg/g, αντίστοιχα. Η τροποποίηση του προσροφητή, βελτίωσε κατά 57,74% και 31,96% την προσρόφηση του Pb και Cd, αντίστοιχα, σε σχέση με τον ακατέργαστο ατταπουλγίτη (ATP). Τα πειράματα κινητικής προσρόφησης έδειξαν ότι η προσρόφηση ακολουθεί το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης. Τα πειράματα δεδομένα προσαρμόστηκαν ικανοποιητικά στα μοντέλα Langmuir, Tempkin και Dubinin-Radushkevich. Η θερμοδυναμική μελέτη εξετάστηκε στους 298 – 313 K, και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση ήταν ενδόθερμη και αυθόρμητη.

Οι Zhang κ.α., 2022, μελέτησαν την προσρόφηση του Cd από ατταπουλγίτη που έχει υποστεί πύρωση στους 600 °C (Π-ΑΤΠ), και από ατταπουλγίτες που έχουν τροποποιηθεί με διάφορα διαλύματα αλάτων αργιλίου και ακολούθησαν πύρωση στους 600 °C (Π-ΑΤΠ-SO₄²⁻ και Π-ΑΤΠ-Cl⁻). Και για τα τρία υλικά ο χρόνος ισορροπίας ήταν 2 h και σε εύρος pH 3 – 7, η προσρόφηση ήταν σταθερή για το υλικό Π-ΑΤΠ, ενώ για τα άλλα δύο παρουσιάστηκε βέλτιστη προσρόφηση σε τιμή pH 7. Η προσρόφηση του Cd βρέθηκε να ακολουθεί την εξής σειρά: Π-ΑΤΠ > Π-ΑΤΠ-Cl⁻ > Π-ΑΤΠ-SO₄²⁻. Η θερμοδυναμική μελέτη έδειξε ότι η προσρόφηση ήταν αυθόρμητη και ενδόθερμη (Π-ΑΤΠ-SO₄²⁻) ή εξώθερμη (Π-ΑΤΠ, Π-ΑΤΠ-Cl⁻). Ο μηχανισμός ρόφησης αποδόθηκε σε ιοντοανταλλαγή και σε επιφανειακή κατακρήμνιση του Cd.

Σε μία άλλη εργασία, οι Wang κ.α., 2020, εξέτασαν την απομάκρυνση του Cr(III) από ατταπουλγίτες τροποποιημένων α) με EDTA (αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ) και β)

APTES (3-αμινοπροπυλοτριαιθοξυσιλάνιο), με ονομασία EDTA-ΑΤΠ και AP特斯-ΑΤΠ, αντίστοιχα. Το EDTA-ΑΤΠ προσροφητικό υλικό, παρουσίασε μεγαλύτερη προσρόφηση από το EDTA-ΑΤΠ. Η προσρόφηση μελετήθηκε σε εύρος τιμών pH 2 – 6. Η αύξηση της τιμής του pH, είχε ως αποτέλεσμα να ευνοήσει την προσρόφηση ενώ για τιμή pH > 5, η απομάκρυνση του Cr οφείλεται σε κατακρήμνιση. Η αύξηση της μάζας του προσροφητή από 5 mg ως 20 mg, αύξησε την προσρόφηση του Cr, ενώ περαιτέρω αύξηση ως τα 50 mg, δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή. Πειράματα κύκλων προσρόφησης-εκρόφησης πραγματοποιηθήκαν με χρήση διαλυμάτων 0.2 mol/L HCl και 0.2 mol/L NaCl, και έδειξαν ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του Cr μειώθηκε από 48.71% σε 38.40%.

Πίνακας. Μέγιστη προσρόφηση και μοντέλα ισόθερμων και κινητικής, των εργασιών που αναλύθηκαν στην παρούσα βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Υλικό	Ρύπος	$q_{\max}$ (mg/g)	Μοντέλο κινητικής	Μοντέλο ισόθερμης	Αναφορά
Ακατέργαστος ατταπουλγίτης	Pb	41.57	-	-	Fu κ.α., 2021
Ακατέργαστος ατταπουλγίτης	Cd	17.21	-	-	Fu κ.α., 2021
Τροποποιημένος με θειόλες ατταπουλγίτης	Pb	65,57	PS2	L,T, D-R	Fu κ.α., 2021
Τροποποιημένος με θειόλες ατταπουλγίτης	Cd	22,71	PS2	L,T, D-R	Fu κ.α., 2021
Τροποποιημένος ατταπουλγίτης Π-ΑΤΠ (πύρωση στους 600 °C)	Cd	172,66	PS2	L	Zhang κ.α., 2022
Τροποποιημένος ατταπουλγίτης Π-ΑΤΠ-SO ₄ ²⁻ (υδροξείδιο του	Cd	11,74	PS2	F	Zhang κ.α., 2022

αργιλίου- πύρωση στους 600 °C)					
Τροποποιημένος ατταπουλγίτης Π-ΑΤΠ-Cl ⁻ (υδροξείδιο του αργιλίου- πύρωση στους 600 °C)	Cd	22,0 2	PS2	L	Zhang κ.α., 2022
Τροποποιημένος ατταπουλγίτης με EDTA (αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ)	Cr(II I)	158, 73	PS2	L	Wang κ.α., 2020
Ατταπουλγίτης	Pb(I I)	30	-	L,F	Pyrgaki κ.α., 2018
Ατταπουλγίτης	Cu(I I)	4,41	-	F	Pyrgaki κ.α., 2018
Ατταπουλγίτης	Ni(II)	4,64	-	L,F, D-R	Chen κ.α., 2011

***q_{max} (mg/g):Μέγιστη προσροφητική ικανότητα (είτε πειραματική είτε θεωρητική), L: Langmuir, F: Freundlich, T: Tempkin, D-R: Dubinin-Radushkevich PS2: Ψευδοδεύτερης τάξης**

Οι Pyrgaki κ.α, 2018, μελέτησαν την προσρόφηση Cu και Pb από φυσικό (ΑΤΠ) και τροποποιημένο με θέρμανση (Θ-ΑΤΠ), ατταπουλγίτη. Η προσρόφηση βρέθηκε να αυξάνει με την αύξηση του pH από 2 σε 4 και παρέμεινε σχεδόν σταθερή για τιμές pH 4 έως 12. Η ιοντική ισχύς του διαλύματος επηρέασε την προσρόφηση. Η απομάκρυνση του Pb και του Cu μειώθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaNO₃ στο υποδεικνύοντας ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων Na⁺ και Pb²⁺ ή Cu²⁺ για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Η αύξηση του χρόνου επαφής, οδήγησε σε αύξηση της προσρόφησης και η χημική ισορροπία επιτεύχθηκε στα πρώτα 5 λεπτά. Η Θερμική επεξεργασία του ατταπουλγίτη σε χαμηλές θερμοκρασίες (<150 °C) προκαλεί αφυδάτωση (απώλεια H₂O), σε υψηλότερες θερμοκρασίες (350–510 °C) προκαλεί αφυδροξυλίωση ενώ σε θερμοκρασίες άνω των 550 °C παρατηρείται η πλήρης καταστροφή της δομής του πλέγματος της αργίλου. Η προσρόφηση του Pb και Cu, δεν επηρεάστηκε με τη θερμική επεξεργασία του ατταπουλγίτη (μέχρι τους 500 °C) , ενώ

συγκριτικά με τον ΑΤΠ, ο Θ-ΑΤΠ (θέρμανση στους 800 °C) παρουσίασε μείωσης της προσροφητικής ικανότητας και για τα δύο μέταλλα, ωστόσο δεν έχασε την προσροφητική του ικανότητα, η οποία παρέμεινε υψηλή.

Σε μία άλλη εργασία, οι Chen κ.α., 2011, εξέτασαν την ικανότητα του ατταπουλγίτη, να απομακρύνει Ni από υδατικά συστήματα. Οι παράγοντες που μελέτησαν ήταν η επίδραση της τιμής του pH, της ιοντικής ισχύος, του χρόνου επαφής και της θερμοκρασίας. Η αύξηση της δόσης του προσροφητή βρέθηκε να αυξάνει την προσρόφηση. Η επίδρασή της τιμής του pH, βρέθηκε να επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση. Η αύξηση της τιμής του pH από 2 έως 7 οδήγησε σε σταδιακή αύξηση της προσρόφησης και η προσρόφηση παρουσία ηλεκτρολύτη 0.01 M NaClO₄ αντί 0.1 M NaClO₄, ενώ για τιμές pH μεγαλύτερες από 7, η αύξηση ήταν απότομη και η προσρόφηση ήταν ίδια και στις δύο συγκεντρώσεις NaClO₄. Η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 293.15 K στους 338.15 K, ευνόησε την απομάκρυνση του Ni. Η προσρόφηση του Ni(II) αυξήθηκε γρήγορα στις 5 ώρες χρόνου επαφής και μετά, επιβραδύνθηκε οδηγώντας στην ισορροπία του συστήματος.

5. Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ατταπουλγίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ικανοποιητικά ως προσροφητής για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Pb, Cu, Cd, Ni και Cr) από υδατικά συστήματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα μοντέλα ισόθερων Langmuir, Freundlich, Tempkin, και Dubinin-Radushkevich, προσαρμόζονται ικανοποιητικά κατά περίπτωση, στα πειραματικά δεδομένα ενώ η προσρόφηση στις περισσότερες εργασίες ακολουθεί το μοντέλο κινητικής της ψευδο-δεύτερης τάξης. Μελλοντική εργασία θα μπορούσε να επικεντρωθεί στην εφαρμογή προσροφητικών υλικών από ατταπουλγίτη για τη μελέτη της κινητικότητας φυτοφαρμάκων, βαρέων μετάλλων κ.ά., στο εδαφικό περιβάλλον.

Βιβλιογραφία

1. Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
2. Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A. G., Elsamahy, T., Jiao, H., Fu, Y., & Sun, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231, 113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
3. AMONDHAM, W., PARKPIAN, P., POLPRASERT, C., DELAUNE, R., & JUGSUJINDA, A. (2006). Paraquat Adsorption, Degradation, and Remobilization in Tropical Soils of Thailand. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 41(5), 485–507. <https://doi.org/10.1080/03601230600701635>
4. Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>
5. Bakkal Gula, C., Bilgin Simsek, E., Duranoglu, D., & Beker, U. (2014). An experimental design approach for modeling As(V) adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Water Science and Technology*, 71(2), 203–210. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.491>
6. Basu, N., Abass, K., Dietz, R., Krümmel, E., Rautio, A., & Weihe, P. (2022). The impact of mercury contamination on human health in the Arctic: A state of the science review. *Science of the Total Environment*, 831, 154793. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154793>
7. Bérard, A., Crouzet, O., Morin, S., & Pesce, S. (2023, November 27). Improved assessment of the impacts of plant protection products on certain soil ecosystem services requires better consideration of terrestrial microalgae and cyanobacteria. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-31198-w>
8. Best, M., Wither, A., & Coates, S. (2007). Dissolved oxygen as a physico-chemical supporting element in the Water Framework Directive. *Marine Pollution Bulletin*, 55(1–6), 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.08.037>
9. Bhagat, S. K., Paramasivan, M., Al-Mukhtar, M., Tiyyasha, T., Pyrgaki, K., Tung, T. M., & Yaseen, Z. M. (2021). Prediction of lead (Pb) adsorption on attapulgate clay using the feasibility of data intelligence models. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(24), 31670–31688. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12836-7>
10. Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
11. Bullen, J. C., Saleesongsom, S., Gallagher, K., & Weiss, D. J. (2021). A Revised Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Adsorption, Sensitive to Changes in

- Adsorbate and Adsorbent Concentrations. *Langmuir*, 37(10), 3189–3201. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00142>
12. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01703-6>
 13. DESPA, F. (2006). Biological Water. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1066(1), 1–11. <https://doi.org/10.1196/annals.1363.023>
 14. Driscoll, C. T., Mason, R. P., Chan, H. M., Jacob, D. J., & Pirrone, N. (2013). Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways, and Effects. *Environmental Science & Technology*, 47(10), 4967–4983. <https://doi.org/10.1021/es305071v>
 15. Fianu, J., Gholinezhad, J., & Hassan, M. (2019). Application of temperature-dependent adsorption models in material balance calculations for unconventional gas reservoirs. *Heliyon*, 5(5), e01721. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01721>
 16. Fitzgerald, D. (1998). Safety guidelines for copper in water. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 67(5), 1098S–1102S. <https://doi.org/10.1093/ajcn/67.5.1098s>
 17. Genchi, G., Sinicropi, M. S., Lauria, G., Carocci, A., & Catalano, A. (2020, May 26). The Effects of Cadmium Toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(11), 3782. <https://doi.org/10.3390/ijerph17113782>
 18. Gessner, P. K., & Hasan, M. M. (1987). Freundlich and Langmuir Isotherms as Models for the Adsorption of Toxicants on Activated Charcoal. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 76(4), 319–327. <https://doi.org/10.1002/jps.2600760412>
 19. Gollakota, A. R., Munagapati, V. S., Volli, V., Gautam, S., Wen, J. C., & Shu, C. M. (2021). Coal bottom ash derived zeolite (SSZ-13) for the sorption of synthetic anion Alizarin Red S (ARS) dye. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125925. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125925>
 20. Hwang, S. J. (2020). Eutrophication and the Ecological Health Risk. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(17), 6332. <https://doi.org/10.3390/ijerph17176332>
 21. Jacobs, J. A. (2019). Cobalt in Groundwater: Chemical Behavior and Treatment. *Encyclopedia of Water*, 1–6. <https://doi.org/10.1002/9781119300762.wsts0151>
 22. Jannetto, P. J., & Cowl, C. T. (2023). Elementary Overview of Heavy Metals. *Clinical Chemistry*, 69(4), 336–349. <https://doi.org/10.1093/clinchem/hvad022>
 23. Jayamurali, D., Varier, K. M., Liu, W., Raman, J., Ben-David, Y., Shen, X., & Gajendran, B. (2021). An Overview of Heavy Metal Toxicity. *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, 323–342. https://doi.org/10.1007/978-3-030-56413-1_12
 24. Jéquier, E., & Constant, F. (2009). Water as an essential nutrient: the physiological basis of hydration. *European Journal of Clinical Nutrition*, 64(2), 115–123. <https://doi.org/10.1038/ejcn.2009.111>
 25. Khamwichit, A., Dechapanya, W., & Dechapanya, W. (2022). Adsorption kinetics and isotherms of binary metal ion aqueous solution using untreated venus shell. *Heliyon*, 8(6), e09610. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09610>

26. Kienle, C., Vermeirssen, E. L. M., Schifferli, A., Singer, H., Stamm, C., & Werner, I. (2019). Effects of treated wastewater on the ecotoxicity of small streams – Unravelling the contribution of chemicals causing effects. *PLOS ONE*, 14(12), e0226278. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0226278>
27. Konicki, W., Aleksandrak, M., Moszyński, D., & Mijowska, E. (2017). Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 496, 188–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.031>
28. König, M., Escher, B. I., Neale, P. A., Krauss, M., Hilscherová, K., Novák, J., Teodorović, I., Schulze, T., Seidensticker, S., Kamal Hashmi, M. A., Ahlheim, J., & Brack, W. (2017). Impact of untreated wastewater on a major European river evaluated with a combination of in vitro bioassays and chemical analysis. *Environmental Pollution*, 220, 1220–1230. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.011>
29. Kubier, A., Wilkin, R. T., & Pichler, T. (2019, September). Cadmium in soils and groundwater: A review. *Applied Geochemistry*, 108, 104388. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388>
30. Kumar, A., Kumar, V., Chawla, M., Thakur, M., Bhardwaj, R., Wang, J., O'Connor, D., Hou, D., & Rinklebe, J. (2023). Bioremediation of mercury contaminated soil and water: A review. *Land Degradation & Development*. <https://doi.org/10.1002/ldr.4989>
31. Larras, F., Charles, S., Chaumot, A., Pelosi, C., Le Gall, M., Mamy, L., & Beaudouin, R. (2022). A critical review of effect modeling for ecological risk assessment of plant protection products. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(29), 43448–43500. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19111-3>
32. Lee, J. J., & Jeon, J. K. (2021). Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies on Adsorption of Bromocresol Purple, Acid Red 66 and Acid Blue 40 Using Activated Carbon. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 21(7), 4104–4109. <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.19176>
33. Maitlo, H. A., Kim, K. H., Kumar, V., Kim, S., & Park, J. W. (2019, September). Nanomaterials-based treatment options for chromium in aqueous environments. *Environment International*, 130, 104748. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.020>
34. Mani, S., & Bharagava, R. N. (2016). Exposure to Crystal Violet, Its Toxic, Genotoxic and Carcinogenic Effects on Environment and Its Degradation and Detoxification for Environmental Safety. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 71–104. https://doi.org/10.1007/978-3-319-23573-8_4
35. Marques, B. S., Frantz, T. S., Sant'Anna Cadaval Junior, T. R., de Almeida Pinto, L. A., & Dotto, G. L. (2018). Adsorption of a textile dye onto piaçava fibers: kinetic, equilibrium, thermodynamics, and application in simulated effluents. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(28), 28584–28592. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3587-5>

36. Masindi, V., Mkhonza, P., & Tekere, M. (2021). Sources of Heavy Metals Pollution. *Remediation of Heavy Metals*, 419–454. https://doi.org/10.1007/978-3-030-80334-6_17
37. Mohammad Ali, M., Hossain, D., Al-Imran, Suzan Khan, M., Begum, M., & Hasan Osman, M. (2021). Environmental Pollution with Heavy Metals: A Public Health Concern. *Heavy Metals - Their Environmental Impacts and Mitigation*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.96805>
38. Mohammed, A. A., Abdel Moamen, O. A., Metwally, S. S., El-Kamash, A. M., Ashour, I., & Al-Geundi, M. S. (2019). Utilization of Modified Attapulgite for the Removal of Sr(II), Co(II), and Ni(II) Ions from Multicomponent System, Part I: Kinetic Studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(7), 6824–6836. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07292-3>
39. Na, C. (2020). Size-Controlled Capacity and Isocapacity Concentration in Freundlich Adsorption. *ACS Omega*, 5(22), 13130–13135. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01144>
40. Najibikhah, P., & Rahbar-Kelishami, A. (2024). Preparation of cationic surfactant modified two-dimensional (2D) multi-layered Ti3C2Tx MXene for methyl orange removal from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and adsorption mechanisms. *Chemosphere*, 350, 141058. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.141058>
41. Niphadkar, S. S., & Rathod, V. K. (2017). Adsorption kinetics, isotherm, and thermodynamics studies of acetyl-11-keto- β -boswellic acids (AKBA) from *Boswellia serrata* extract using macroporous resin. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 47(8), 804–812. <https://doi.org/10.1080/10826068.2017.1342263>
42. Pandey, S. (2006). Water Pollution And Health. *Kathmandu University Medical Journal*, 4(1), Article (KUMJ), 4(1), 128–134. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18603885/>
43. Prasad, S., Yadav, K. K., Kumar, S., Gupta, N., Cabral-Pinto, M. M., Rezanian, S., Radwan, N., & Alam, J. (2021). Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches. *Journal of Environmental Management*, 285, 112174. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112174>
44. Ramalingam, S. G., Hamon, L., Pré, P., Giraudet, S., Coq, L. L., & Cloirec, P. L. (2012). Global statistical predictor model for characteristic adsorption energy of organic vapors–solid interaction: Use in dynamic process simulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377(1), 375–378. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.068>
45. Randall, P. M., & Chattopadhyay, S. (2013). Mercury contaminated sediment sites—An evaluation of remedial options. *Environmental Research*, 125, 131–149. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2013.01.007>
46. Rehman, M., Liu, L., Wang, Q., Saleem, M. H., Bashir, S., Ullah, S., & Peng, D. (2019). Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(18), 18003–18016. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05073-6>

47. Ren, J., Dai, L., & Tao, L. (2021, January 25). Stabilization of heavy metals in sewage sludge by attapulgite. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 71(3), 392–399. <https://doi.org/10.1080/10962247.2020.1843563>
48. Ren, J., Dai, L., & Tao, L. (2021). Stabilization of heavy metals in sewage sludge by attapulgite. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 71(3), 392–399. <https://doi.org/10.1080/10962247.2020.1843563>
49. Rezak, N., Bahmani, A., & Bettahar, N. (2021). Adsorptive removal of P(V) and Cr(VI) by calcined Zn-Al-Fe ternary LDHs. *Water Science and Technology*, 83(10), 2504–2517. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.123>
50. Ritter, Keith Solomon, Paul Sibley, L. (2002). SOURCES, PATHWAYS, AND RELATIVE RISKS OF CONTAMINANTS IN SURFACE WATER AND GROUNDWATER: A PERSPECTIVE PREPARED FOR THE WALKERTON INQUIRY. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 65(1), 1–142. <https://doi.org/10.1080/152873902753338572>
51. Robinson Brown, D. C., Webber, T. R., Jiao, S., Rivera Mirabal, D. M., Han, S., & Shell, M. S. (2023). Relationships between Molecular Structural Order Parameters and Equilibrium Water Dynamics in Aqueous Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 127(20), 4577–4594. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.3c00826>
52. Roy, S., Gupta, S. K., Prakash, J., Habib, G., & Kumar, P. (2022). A global perspective of the current state of heavy metal contamination in road dust. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(22), 33230–33251. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18583-7>
53. Rubina, S., Kavita, S., & Ashima, S. (2016). *Kinetic and isotherm studies on adsorption of fluoride by limonite with batch technique*. PubMed. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29251484/>
54. Rudzinski, W., & Plazinski, W. (2006). Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(33), 16514–16525. <https://doi.org/10.1021/jp061779n>
55. Saeijs, H., & Van Berkel, M. (1995, July 1). *Global water crisis: the major issue of the 21st century, a growing and explosive problem*. PubMed. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12291371/>
56. Salehi, M. (2022). Global water shortage and potable water safety; Today's concern and tomorrow's crisis. *Environment International*, 158, 106936. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106936>
57. Sankhla, M. S., Kumar, R., & Prasad, L. (2019). Zinc Impurity in Drinking Water and Its Toxic Effect on Human Health. *Indian Internet Journal of Forensic Medicine & Toxicology*, 17(4), 84. <https://doi.org/10.5958/0974-4487.2019.00015.4>
58. Santucci, R. J., & Scully, J. R. (2020). The pervasive threat of lead (Pb) in drinking water: Unmasking and pursuing scientific factors that govern lead release. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(38), 23211–23218. <https://doi.org/10.1073/pnas.1913749117>

59. Sharma, D. P. (2023). The Effects of Cobalt Mining on Water Quality and the Dispersion of Contaminants in the Environment. *INTERANTIONAL JOURNAL OF SCIENTIFIC RESEARCH IN ENGINEERING AND MANAGEMENT*, 07(12), 1–6. <https://doi.org/10.55041/ijrsrem27725>
60. Shemer, H., Wald, S., & Semiat, R. (2023). Challenges and Solutions for Global Water Scarcity. *Membranes*, 13(6), 612. <https://doi.org/10.3390/membranes13060612>
61. Stubblefield, W. A., Van Genderen, E., Cardwell, A. S., Heijerick, D. G., Janssen, C. R., & De Schampelaere, K. A. (2020). Acute and Chronic Toxicity of Cobalt to Freshwater Organisms: Using a Species Sensitivity Distribution Approach to Establish International Water Quality Standards. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39(4), 799–811. <https://doi.org/10.1002/etc.4662>
62. Suciú, N., Farolfi, C., Zambito Marsala, R., Russo, E., De Crema, M., Peroncini, E., Tomei, F., Antolini, G., Marcaccio, M., Marletto, V., Colla, R., Gallo, A., & Capri, E. (2020). Evaluation of groundwater contamination sources by plant protection products in hilly vineyards of Northern Italy. *Science of the Total Environment*, 749, 141495. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141495>
63. Sun, W., Xu, X., Lv, Z., Mao, H., & Wu, J. (2019). Environmental impact assessment of wastewater discharge with multi-pollutants from iron and steel industry. *Journal of Environmental Management*, 245, 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.081>
64. Teng, Y., Liu, Z., Yao, K., Song, W., Sun, Y., Wang, H., & Xu, Y. (2019). Preparation of Attapulgit/CoFe₂O₄ Magnetic Composites for Efficient Adsorption of Tannic Acid from Aqueous Solution. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(12), 2187. <https://doi.org/10.3390/ijerph16122187>
65. Tian, G., Wang, W., Zhu, Y., Zong, L., Kang, Y., & Wang, A. (2018). Carbon/Attapulgit Composites as Recycled Palm Oil-Decoloring and Dye Adsorbents. *Materials*, 11(1), 86. <https://doi.org/10.3390/ma11010086>
66. Tozer, L. (2023). Water pollution ‘timebomb’ threatens global health. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/d41586-023-02337-7>
67. Triantafyllidou, S., Burkhardt, J., Tully, J., Cahalan, K., DeSantis, M., Lytle, D., & Schock, M. (2021, January). Variability and sampling of lead (Pb) in drinking water: Assessing potential human exposure depends on the sampling protocol. *Environment International*, 146, 106259. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106259>
68. Tumolo, M., Ancona, V., De Paola, D., Losacco, D., Campanale, C., Massarelli, C., & Uricchio, V. F. (2020). Chromium Pollution in European Water, Sources, Health Risk, and Remediation Strategies: An Overview. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(15), 5438. <https://doi.org/10.3390/ijerph17155438>
69. Wang, H., Wang, X., Ma, J., Xia, P., & Zhao, J. (2017, May). Removal of cadmium (II) from aqueous solution: A comparative study of raw attapulgit clay and a reusable waste–struvite/attapulgit obtained from nutrient-rich wastewater.

- Journal of Hazardous Materials*, 329, 66–76.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.025>
70. Wang, H., Zhao, R., Wu, X., Zhao, D., Xue, H., Zhang, Y., Dai, N., Song, D., Zhang, M., & Ding, H. (2023). Preparation and Properties of Bio-Based Attapulgite Copolymer (BAC) Sand-Fixing Material. *Polymers*, 15(2), 265.
<https://doi.org/10.3390/polym15020265>
 71. Wang, J., & Guo, X. (2020, May). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
 72. Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
 73. Wang, J., Zhang, D., Liu, S., & Wang, C. (2020). Enhanced removal of chromium(III) for aqueous solution by EDTA modified attapulgite: Adsorption performance and mechanism. *Science of the Total Environment*, 720, 137391.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137391>
 74. Xu, X. (2022). Development of the Sequential Binding Model and Application for Anticooperative Protein Adsorption onto Charged Dendrimers. *Langmuir*, 38(13), 4102–4110. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00173>
 75. Yang, C. H. (1998). Statistical Mechanical Study on the Freundlich Isotherm Equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(2), 379–387.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5843>
 76. Zhao, H., Zhang, X., Zhou, D., Weng, Y., Qin, W., Pan, F., Lv, S., & Zhao, X. (2020). Collagen, polycaprolactone and attapulgite composite scaffolds for in vivo bone repair in rabbit models. *Biomedical Materials*, 15(4), 045022.
<https://doi.org/10.1088/1748-605x/ab843f>
 77. Ziwa, G., Crane, R., & Hudson-Edwards, K. A. (2020). Geochemistry, Mineralogy and Microbiology of Cobalt in Mining-Affected Environments. *Minerals*, 11(1), 22. <https://doi.org/10.3390/min11010022>
 78. Fu, C., Zhu, X., Dong, X., Zhao, P., & Wang, Z. (2021). Study of adsorption property and mechanism of lead (II) and cadmium (II) onto sulfhydryl modified attapulgite. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(2), 102960.
 79. Zhang, Q., Chu, R., Wei, Y., & Cai, L. (2022). A comparative study of Cd (II) adsorption on calcined raw attapulgite and calcined aluminium hydroxide-modified attapulgites in aqueous solution. *RSC advances*, 12(22), 13695–13705.
 80. Παπαγεωργίου Σέργιος, 2008 Μελέτη ρόφησης βαρέων μετάλλων από αλγινικό ασβέστιο προερχόμενο από το φαιοφύκος *Laminaria digitate*, σελ. 28.

81. Παπαδάκη Σοφία, 2019, Διερεύνηση της προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου, καδμίου, μαγγανίου και μολύβδου σε νανοσωλήνες άνθρακα, σελ. 23.
82. Μαρίνου Ανέζα, Απομάκρυνση φωσφορικών από υδατικά διαλύματα με τη χρήση συνθετικής ρητίνης, 2016. σελ. 18.
83. Wang, J., Zhang, D., Liu, S., & Wang, C. (2020). Enhanced removal of chromium (III) for aqueous solution by EDTA modified attapulgite: Adsorption performance and mechanism. *Science of the Total Environment*, 720, 137391.
84. Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
85. Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances.
86. Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
87. M. J., Danish, M., Anastopoulos, I., & Iwuozor, K. O. (2023). Recent progress on corn (*Zea mays* L.)-based materials as raw, chemically modified, carbonaceous, and composite adsorbents for aquatic pollutants: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 172, 106004.
88. Bao, C. (2023). Review of the Application of Attapulgite and Their Colloids. *Academic Journal of Science and Technology*, 6(3), 105-110.
89. Anastopoulos, I., Giannakoudakis, D. A., Fronstistis, Z., Zorpas, A. A., Pashalidis, I., & Triantafyllidis, K. (2024). Biomass-derived adsorbents: Universal database development for their synthesis and remediation efficiency as a necessary step to move from laboratory-to pilot-scale applications. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 100902.
90. Pyrgaki, K., Messini, P., & Zotiadis, V. (2018). Adsorption of Pb and Cu from aqueous solutions by raw and heat-treated attapulgite clay. *Geosciences*, 8(5), 157.
91. Chen, L., Gao, B., Lu, S., & Dong, Y. (2011). Sorption study of radionickel on attapulgite as a function of pH, ionic strength and temperature. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 288(3), 851-858.
92. Fu, C., Zhu, X., Dong, X., Zhao, P., & Wang, Z. (2021). Study of adsorption property and mechanism of lead (II) and cadmium (II) onto sulfhydryl modified attapulgite. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(2), 102960.
93. Zhang, Q., Chu, R., Wei, Y., & Cai, L. (2022). A comparative study of Cd (II) adsorption on calcined raw attapulgite and calcined aluminium hydroxide-modified attapulgites in aqueous solution. *RSC advances*, 12(22), 13695-13705.
94. Παπαγεωργίου Σέργιος, 2008 Μελέτη ρόφησης βαρέων μετάλλων από αλγινικό ασβέστιο προερχόμενο από το φαιοφύκος *Laminaria digitate*, σελ. 28.

95. Παπαδάκη Σοφία, 2019, Διερεύνηση της προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου, καδμίου, μαγγανίου και μολύβδου σε νανοσωλήνες άνθρακα, σελ. 23.
96. Μαρίνου Ανέζα, Απομάκρυνση φωσφορικών από υδατικά διαλύματα με τη χρήση συνθετικής ρητίνης, 2016. σελ. 18.
97. Wang, J., Zhang, D., Liu, S., & Wang, C. (2020). Enhanced removal of chromium (III) for aqueous solution by EDTA modified attapulgite: Adsorption performance and mechanism. *Science of the Total Environment*, 720, 137391.
98. Chia, X. K., Hadibarata, T., Kristanti, R. A., Jusoh, M. N. H., Tan, I. S., & Foo, H. C. Y. (2024). The function of microbial enzymes in breaking down soil contaminated with pesticides: a review. *Bioprocess and biosystems engineering*, 47(5), 597-620.
99. Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J., & Hussain, M. (2021). A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 9050-9066.
100. Srivastava, V., Sarkar, A., Singh, S., Singh, P., De Araujo, A. S., & Singh, R. P. (2017). Agroecological responses of heavy metal pollution with special emphasis on soil health and plant performances. *Frontiers in Environmental Science*, 5, 64.

Πτυχιική Εργασία	ΣΦΑΚΙΑΝΑΚΗΣ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ (15738)	
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ, ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΠΟΥΔΡΑΣ ΦΛΟΙΟΥ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ	ΓΙΑΝΝΟΥΛΗ ΑΡΕΤΗ (16103)	
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ (ΦΛΟΥΔΕΣ) ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	ΜΠΑΡΤΖΩΚΑ ΘΕΟΔΟΣΙΑ (16047)	
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΟΥΔΡΑΣ ΦΛΟΙΟΥ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ	ΚΑΤΣΑΟΥΝΟΣ ΧΡΗΣΤΟΣ (16104)	
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΦΥΛΛΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	ΜΠΑΝΑΣΙΟΥ ΚΥΡΙΑΚΗ (15997)	
ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΝΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΔΑΦΩΝ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	ΧΑΒΕΛΑ ΒΑΣΙΛΙΚΗ (13633)	