**ΠΛΥΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ**

**1. Σκοπός και εφαρμογή**

Σκοπός της ασκήσεως είναι η δοκιμή διαφόρων υγρών πλύσεως (εκλουστικών υγρών) για την απομάκρυνση μείγματος ανοργάνων και οργανικών ρύπων από ρυπασμένο έδαφος. Ως πρότυπο ανοργάνου ρύπου χρησιμοποιείται ο νιτρικός ψευδάργυρος (Zn(NO3)2.6Η2Ο) και οργανικού ρύπου χρησιμοποιείται το κυανούν του μεθυλενίου (methylene blue). Η άσκηση προσομοιώνει στο εργαστήριο την τεχνολογία *πλύση εδάφους*, που χρησιμοποιείται για εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών.

**2. Εισαγωγή**

Το μεγαλύτερο μέρος των ρύπων του εδάφους συνδέεται με το λεπτόκοκκο κλάσμα του, δηλαδή την ιλύ και την άργιλο, που έχουν συγκριτικά μεγάλη ειδική επιφάνεια. Η πλύση του εδάφους είναι *ex-situ* τεχνολογία, η οποία βασίζεται στις εξής διεργασίες: (1) Εκρόφηση ρύπων από το έδαφος και διάλυσή τους στο υγρό πλύσεως. Η εκρόφηση από άμμο και χαλίκια είναι εν γένει απλή και αποτελεσματική. (2) Αιώρηση των κλασμάτων της ιλύος και της αργίλου στο υγρό πλύσεως και απομάκρυνσή τους από το υπόλοιπο έδαφος.

Διάφορες χημικές ουσίες προστίθενται συνήθως στο υγρό πλύσεως, για να βοηθήσουν στην εκρόφηση και διάλυση των ρύπων. Για παράδειγμα, όξινα υδατικά διαλύματα προστίθενται συνήθως για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη. Εάν, αντί για υδατικά διαλύματα χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες για την απομάκρυνση υδροφόβων οργανικών ρύπων, η τεχνολογία καλείται *εκχύλιση εδάφους*. Στην άσκηση αυτή, μελετάται η εκρόφηση ρύπων από το έδαφος και η διάλυσή τους στο υγρό πλύσεως.

**3. Περίληψη της μεθόδου**

Θα χρησιμοποιηθεί άμμος ή κάποιο άλλο καθαρό έδαφος, το οποίο θα ρυπανθεί τεχνητά με μείγμα κάποιου οργανικού και ανοργάνου ρύπου. Στην περίπτωσή μας, θα χρησιμοποιηθεί το κυανούν του μεθυλενίου (ΚΜ), ως πρότυπο οργανικού ρύπου, το οποίο επιλέγεται, διότι ο προσδιορισμός του σε υδατικά διαλύματα γίνεται εύκολα με φασματοσκοπία ορατού. Ως πρότυπο ανοργάνου ρύπου θα χρησιμοποιηθεί ο νιτρικός ψευδάργυρος (ΝΨ), διότι ο προσδιορισμός του σε υδατικά διαλύματα γίνεται εύκολα με φασματοσκοπία ατομικής απορροφήσεως. Μετά την τεχνητή επιρρύπανση του εδάφους, θα χρησιμοποιηθούν διάφορα υγρά πλύσεως, που θα αναμειχθούν με το έδαφος σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, και θα μετρηθεί η % απομάκρυνση των ρύπων από το ρυπασμένο έδαφος. Αυτή υπολογίζεται από ισοζύγιο μάζας με βάση την συγκέντρωση των ρύπων που μετράται απ’ ευθείας στο υγρό πλύσεως και την συγκέντρωσή τους στο ρυπασμένο έδαφος.

**4. Προετοιμασία ρυπασμένου εδάφους**

Θα παρασκευασθεί υδατικό διάλυμα περιέχον 100 mg/L KM και 50 mg/L ΝΨ. Για την προετοιμασία του ρυπασμένου εδάφους, θα χρησιμοποιηθεί επιρρύπανση καθαρού εδάφους ή άμμου χρησιμοποιώντας το ανωτέρω διάλυμα ΚΜ και ΝΨ. Ακολουθούνται τα εξής βήματα:

1. Ζυγίζουμε 9 δείγματα άμμου, βάρους 2,5±0,5g και τα τοποθετούμε σε αντίστοιχους προζυγισμένους σωλήνες φυγοκέντρησης, χωρητικότητας 50 mL ο καθένας.
2. Προσθέτουμε 10 mL του αρχικού διαλύματος ΚΜ και ΝΨ σε 6 από τους σωλήνες φυγοκέντρησης.
3. Προσθέτουμε 10 mL υπερκαθαρού νερού στους 3 σωλήνες φυγοκέντρησης (δείγματα ελέγχου).
4. Τοποθετούμε όλα τα δείγματα σε τράπεζα ανάδευσης για 15 min.
5. Υποβάλουμε σε φυγοκέντρηση όλα τα δείγματα σε 3000g για 5 min.
6. Χύνουμε τα υπερκείμενα υγρά από τα 9 δείγματα σε αντίστοιχες καθαρές φιάλες και μετρούμε την συγκέντρωση των ΚΜ και ΝΨ σε αυτά, σύμφωνα με την παράγραφο 5, κατωτέρω.
7. Ζυγίζουμε τους σωλήνες φυγοκέντρησης με το έδαφος και το υπολειμματικό διάλυμα. Υπολογίζουμε τον όγκο του υπολειμματικού διαλύματος αφαιρώντας από το συνολικό βάρος το βάρος του κενού σωλήνα και του εδάφους.

**5. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των προσροφημένων ρύπων**

Για τον προσδιορισμό του ΚΜ θα χρησιμοποιήσουμε φασματοφωτομετρία ορατού σε μήκος κύματος 660 nm, στο οποίο δεν υπάρχει παρεμπόδιση από τα νιτρικά ανιόντα του ΝΨ. Ακολουθείται η εξής διαδικασία:

1. Παρασκευάζουμε πρότυπα διαλύματα ΚΜ σε υπερκαθαρό νερό, συγκεντρώσεων 0, 1, 2, 5 και 10 mg/L και μετρούμε την απορρόφησή τους.
2. Μετρούμε την απορρόφηση ενός εκάστου των υπερκείμενων υγρών των 9 δειγμάτων από το βήμα 6 της παραγράφου 4, ανωτέρω.
3. Αφαιρούμε την απορρόφηση του δείγματος ελέγχου από την απορρόφηση του κανονικού δείγματος και χρησιμοποιώντας την καμπύλη αναφοράς, προσδιορίζουμε τις συγκεντρώσεις, *C*, του ΚΜ των δειγμάτων του βήματος 2.
4. Υπολογίζουμε τις αρχικές συγκεντρώσεις του προσροφημένου ΚΜ σε mg/kg στα ανωτέρω δείγματα, χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$q\_{αρχ}=\frac{\left(C\_{αρχικό}-C\_{τελικό}\right)\left(όγκος διαλύματος\right)}{μάζα εδάφους}$(1)

Εδώ όγκος διαλύματος είναι τα 10mL του διαλύματος των 100 mg/L ΚΜ.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Zn, ακολουθείται η εξής διαδικασία:

1. Παράγεται η καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου, χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα Zn, συγκεντρώσεων 0, 1, 2 και 6 mg/L.
2. Αραιώνουμε όλα τα δείγματα 10 φορές, για να διασφαλίσουμε επαρκή όγκο για ανάλυση με ατομική απορρόφηση και συγκεντρώσεις εντός της περιοχής βαθμονόμησης του οργάνου.
3. Μετρούμε την συγκέντρωση Zn σε όλα τα αραιωμένα δείγματα.
4. Από τις συγκεντρώσεις του Zn στα διαλύματα αυτά, υπολογίζεται η συγκέντρωση του προσροφημένου Zn, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1), ανωτέρω.

**6. Υγρά πλύσεως**

Κάθε ομάδα θα μελετήσει 3 υγρά πλύσεως, τα οποία διαμορφώνονται για τις 3 ομάδες ως εξής:

* Ομάδα Α: υπερκαθαρό νερό, διάλυμα HCl 1M και διάλυμα NaOH 1Μ.
* Ομάδα Β: διάλυμα HCl 0,5Μ, διάλυμα NaOH 0,5Μ και ακετόνη 50%v/v σε υπερκαθαρό νερό.
* Ομάδα Γ: διάλυμα HCl 0,1Μ, διάλυμα NaOH 0,1Μ και ακετόνη 10%v/v σε υπερκαθαρό νερό.

**7. Πλύση εδάφους**

Η ικανότητα κάθε υγρού πλύσεως να απομακρύνει τους ρύπους από το ρυπασμένο έδαφος μπορεί να εκτιμηθεί με έκθεση του ρυπασμένου εδάφους στο υγρό πλύσεως και μέτρηση των αντιστοίχων συγκεντρώσεων του ΚΜ και του ψευδαργύρου. Ακολουθείται η εξής διαδικασία:

1. Προσθέτουμε 10 mL κάθε υγρού πλύσεως σε δύο δείγματα ρυπασμένου εδάφους και σε ένα δείγμα καθαρού εδάφους (σύνολο 30 mL ανά εκλουστικό υγρό).
2. Τοποθετούμε τα δείγματα εδάφους-υγρού πλύσεως σε δονούμενη τράπεζα για ανάδευση για 15 min.
3. Υποβάλουμε τα μείγματα σε φυγοκέντρηση για 5 min σε 3000g.
4. Αδειάζουμε το υπερκείμενο υγρό κάθε σωλήνα φυγοκέντρησης σε φιάλες των 15 mL.
5. Κατόπιν, διηθούμε το υπερκείμενο υγρό χρησιμοποιώντας φίλτρο 0,45 μm προσαρμοσμένο σε σύριγγα (διήθηση σύριγγας), για απομάκρυνση τυχόν εναπομεινάντων αιωρούμενων σωματιδίων και τοποθετούμε το διήθημα σε καθαρές φιάλες.

**8. Ανάλυση των υγρών πλύσεως**

Προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις των ΚΜ και ψευδαργύρου στο έκπλυμα κάθε δείγματος. Χρησιμοποιούμε φασματοσκοπία ορατού σε 660 nm για το ΚΜ και ατομική απορρόφηση για τον ψευδάργυρο. Τα δείγματα που προορίζονται για ατομική απορρόφηση αραιώνονται 10 φορές πριν την ανάλυση.

Αφαιρούμε την απορρόφηση του υγρού πλύσεως του καθαρού εδάφους από την απορρόφηση του υγρού πλύσεως του ρυπασμένου εδάφους, πριν υπολογίσουμε την συγκέντρωση, χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία ορατού. Κάποια από τα δείγματα αυτά ενδέχεται να απαιτούν αραίωση, ώστε η απορρόφησή τους να είναι εντός της καμπύλης βαθμονόμησης.

**9. Ανάλυση δεδομένων**

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα, να υπολογισθούν και να παρουσιασθούν σε μορφή πίνακα τα εξής:

* Η αρχική συγκέντρωση (πριν την πλύση) των ρύπων σε κάθε δείγμα εδάφους, δηλαδή το *qαρχ* σε mg/kg, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1).
* Η μάζα που εκπλύνεται από κάθε δείγμα εδάφους, δηλαδή το *m* σε mg, χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$m=\left(C\_{υπ}\right)\left(όγκος υγρού πλύσεως\right)$$

όπου *Cυπ*= συγκέντρωση ρύπου στο υγρό πλύσεως

**Προσοχή:** Το υγρό πλύσεως περιλαμβάνει τα 10 mL του σημείου 7.1 συν το υπολειμματικό διάλυμα του σημείου 4.7.

* Η τελική συγκέντρωση (μετά την πλύση) των ρύπων σε κάθε δείγμα εδάφους, δηλαδή το *qτελ* σε mg/kg, χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις:

$$Αρχική μάζα=\left(q\_{αρχ}\right)\left(μάζα εδάφους\right)$$

$$Τελική μάζα= Αρχική μάζα-m$$

$$q\_{τελ}=\frac{Τελική μάζα}{μάζα εδάφους}$$

* Η % απομάκρυνση της μάζας του ρύπου από κάθε δείγμα εδάφους, με βάση την αρχική μάζα ρύπου σε κάθε δείγμα εδάφους, χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$\%Απομάκρυνση μάζας=\left(\frac{q\_{αρχ-}q\_{τελ}}{q\_{αρχ}}\right)\left(100\right)$$

**Να παρουσιασθεί ένα παράδειγμα υπολογισμού για κάθε περίπτωση ανωτέρω.**