

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΕΛΑΙΟΔΕΝΔΡΩΝ
(ΚΛΑΔΕΥΜΑΤΑ) ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΝΕΡΩΝ ΚΑΙ
ΕΔΑΦΩΝ ΑΠΟ Pb ΚΑΙ Ni: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΗΣ Π. ΑΝΑΣΤΟΠΟΥΛΟΣ
ΓΕΩΠΟΝΟΣ Γ.Π.Α

ΥΠΟΒΛΗΘΗΚΕ ΣΤΟ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΑΘΗΝΑ 2016

Επιβλέπων: Αν. Καθηγητής Κων/νος Οικαλιώτης

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΕΛΑΙΟΔΕΝΔΡΩΝ (ΚΛΑΔΕΥΜΑΤΑ) ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΝΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΦΩΝ ΑΠΟ Pb ΚΑΙ Ni: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΙΩΑΝΝΗΣ Π. ΑΝΑΣΤΟΠΟΥΛΟΣ
ΓΕΩΠΟΝΟΣ Γ.Π.Α

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΟΙΧΑΛΙΩΤΗΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ
ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΜΕΛΗ:

ΙΩΑΝΝΗΣ ΜΑΣΣΑΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΙΟΥΔΑΝΗΣ ΧΑΤΖΗΠΑΥΛΙΔΗΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΗΣ
ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΟΙΧΑΛΙΩΤΗΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ
ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΙΩΑΝΝΗΣ ΜΑΣΣΑΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΙΟΥΔΑΝΗΣ ΧΑΤΖΗΠΑΥΛΙΔΗΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΗΣ
ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΤΑΜΑΤΗΣ, ΤΑΚΤΙΚΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΥ
ΕΘΝΙΚΟΥ ΜΕΤΣΟΒΙΟΥ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ

ΔΕΣΠΩ ΦΑΤΤΑ-ΚΑΣΙΝΟΥ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΡΙΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΤΗΣ ΚΥΠΡΟΥ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΚΑΡΠΟΥΖΑΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ
ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

**“Η έγκριση της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής από το Γεωπονικό
Πανεπιστήμιο Αθηνών, δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέως”
(Ν. 5343/1932, άρθρο 202, παρ.2).**

*Αφιερωμένο στην πολυαγαπημένη
μου οικογένεια και στο μικρό
Παναγιωτάκη*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ένα μεγάλο όνειρο, ένα σημαντικό ταξίδι έφτασε στο προορισμό του. Οι ευχαριστίες, τελικά είναι ένα πολύ δύσκολο κείμενο, όχι γιατί δεν ξέρεις που θα αποδώσεις το ευχαριστώ αλλά γιατί με γλυκιά νοσταλγία αναγκάζεσαι να φέρεις σκέψεις, εικόνες, μνήμες της αφετηρίας αυτού του ταξιδιού, που πρέπει να αποδοθούν σε μία, δύο σελίδες. Εικόνες πολύχρωμες, συγκινητικές, χαρούμενες, καταστάσεις δύσκολες που σε αποθάρρυναν αλλά αποδυναμώνονταν εστιάζοντας στον στόχο σου με τη βοήθεια των συνοδοιπόρων σου και με υπομονή. Για άλλους αποτελούν ένα αναγκαίο κομμάτι ολοκλήρωσης της διδακτορικής διατριβής που μέσα σε λίγα λεπτά έχει γραφτεί. Προσωπικά εμένα αυτό το ουσιαστικό και πολύ συναισθηματικό κομμάτι με δυσκόλεψε. Είναι το σημείο που δεν έχει όρους και κανόνες και μιλάει η ψυχή. Ξεκινάω, γράφω, σταματάω, σκέφτομαι, συγκινούμαι....Προσπαθώ να μην ξεχάσω κανέναν. Θέλω να τους ευχαριστήσω όλους έναν προς έναν. Νιώθω πολύ περήφανος και ευγνώμων που στη ζωή μου κατάφερα να κάνω το στόχο μου πραγματικότητα αλλά και πολύ τυχερός που βρέθηκα σε τόσους καταπληκτικούς ανθρώπους-καταξιωμένους επιστήμονες-συνεργάτες.

Θεωρώ χρέος μου σε αυτό το σημείο να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα μου, Κων/νο Οιχαλιώτη, αναπληρωτή καθηγητή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, που με αποδέχτηκε, με εμπιστεύτηκε αναθέτοντάς μου την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Τον ευχαριστώ για τις γνώσεις που με δίδαξε, για τις επιστημονικές του συμβουλές, για τη ενεργό συμμετοχή του και για τις λύσεις που έδινε στα εμπόδια που προέκυπταν. Η πολύτιμη, καταλυτική συνεισφορά του και η ασφάλεια που δημιουργούσε η παρουσία του σε αυτό το δύσκολο αλλά ευχάριστο μονοπάτι ήταν καθοριστική. Νιώθω πολύ ευγνώμων που έτυχα να είμαι υπό την επίβλεψη ενός καταξιωμένου επιστήμονα μα πάνω απ' όλα ανθρώπου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ από καρδιάς το οφείλω στον συν-επιβλέποντα της διδακτορικής μου διατριβής, τον επίκουρο καθηγητή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, Ιωάννη Μάσσα. Τον ευχαριστώ είναι πολύ λίγο και δεν ξέρω αν θα καλύψει όλα αυτά που μου προσέφερε. Η ουσιαστική, εποικοδομητική, συνεργασία, η συνεχόμενη καθοδήγηση, οι ατελείωτες ώρες ερμηνείας των αποτελεσμάτων, η συνεχής επικοινωνία και η καθοριστική συνεισφορά του τόσο στο πειραματικό όσο και στα αποτελέσματα και συζήτηση, ήταν για μένα ανεκτίμητοι παράγοντες

κάνοντας με να νιώθω πολύ τυχερός. Ήταν ο άνθρωπος που παρόλο το φόρτο που έχει ένας ακαδημαϊκός καθηγητής ποτέ δεν με έκανε να αισθανθώ άσχημα (ψάχνω να βρω μία στιγμή αλλά δεν υπάρχει), καταλαβαίνοντας πάντα την αγωνία μου για την καλύτερη έκβαση και υποστήριξη αυτής της διδακτορικής διατριβής. Η ανθρωπιά του, η καλοσύνη του και η εμπιστοσύνη του στο πρόσωπό μου συνέβαλε θετικά στη διεκπεραίωση της διατριβής αυτής.

Ευχαριστώ θερμά τον αγαπητό επίκουρο καθηγητή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, Ιορδάνη Χατζηπαυλίδη, που δέχτηκε να συμμετάσχει στην τριμελή επιτροπή τριμελή και στις συμβουλές του σε θέματα κομποστοποίησης.

Ιδιαίτερα επίσης ευχαριστώ την ευγενέστατη και συμπαθέστατη καθηγήτρια του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, Αικατερίνη Χαραλάμπους, που δέχτηκε με θέρμη και με χαρά να συμμετέχει στην κρίση και παρουσίαση της διδακτορικής μου διατριβής καθώς και για τη βοήθειά στις μετρήσεις του ζ-δυναμικού των προσροφητικών υλικών.

Επίσης είναι τιμή μου και μεγάλη μου χαρά η θετική ανταπόκριση της αναπληρώτριας καθηγήτριας του Πανεπιστημίου Κύπρου, Δέσπω Φάττα-Κάσινου, να συμμετέχει στην κρίση, αξιολόγηση της διδακτορικής μου διατριβής και να ταξιδέψει από την αγαπητή Κύπρο, ώστε να παρευρεθεί στην παρουσίασή της. Γι' αυτό το λόγο θα ήθελα να την ευχαριστήσω θερμά.

Ευχαριστίες επίσης θα ήθελα να εκφράσω, στον αναπληρωτή καθηγητή του Πανεπιστημίου της Θεσσαλίας, Δημήτριο Καρούζα, που ανταποκρίθηκε θετικότερα να συμμετέχει στην αξιολόγηση και στην παρουσίαση της διδακτορικής διατριβής. Τον ευχαριστώ επίσης για το γεγονός ότι η μακρινή απόσταση του τόπου εργασίας του (Λάρισα) έως την Αθήνα, δεν αποτέλεσε ανασταλτικό παράγοντα.

Ένα ειλικρινές ευχαριστώ στον καθηγητή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, Γεώργιο Σταμάτη, που δέχτηκε απλόχερα και θερμά να συμμετέχει στην κρίση και αξιολόγηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω τον λέκτορα του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Διονύσιο Γασπαράτο, για τη φιλική και εποικοδομητική σχέση που αναπτύξαμε όλα αυτά τα χρόνια που εργαζόταν στο εργαστήριο Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Από καμία μελέτη (πτυχιακή, μεταπτυχιακή, διδακτορική) δεν λείπει το όνομα του Στυλιανού Δάλλα, εργαστηριακού παρασκευαστή του εργαστηρίου Εδαφολογίας

και Γεωργικής Χημείας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών; δικαιολογημένα γιατί είναι ένα από τα πιο αγαπητά μέλη του εργαστηρίου. Ένα ειλικρινές ευχαριστώ στον καλό φίλο Στέλιο για την πολύτιμη βοήθειά του και το γέλιο που μου χάρισε δημιουργώντας μία ευχάριστη ατμόσφαιρα στο χώρο του εργαστηρίου.

Θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω την Δάφνη Ιωάννου, ΕΕΔΙΠ του εργαστηρίου Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, για τη βοήθειά της στη λειτουργία της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης καθώς και για τη φιλία που αναπτύξαμε όλα αυτά τα χρόνια. Ευχαριστώ επίσης και την Μαρία Μπουζίνη, εργαστηριακή παρασκευάστρια του εργαστηρίου.

Κατά τη διεκπεραίωση της διατριβής αυτής, χρειάστηκε να πραγματοποιηθούν επιπρόσθετες μετρήσεις και γι' αυτό το σκοπό οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους:

A) Πέτρο Ταραντίλη, αναπληρωτή καθηγητή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών καθώς και στον υποψήφιο διδάκτορα Ελευθέριο Πετράκη, για τις λήψεις φασμάτων *FTIR* των προσροφητικών υλικών.

B) Γεώργιο Ρωμανό, ερευνητή Β βαθμίδας στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του ερευνητικού κέντρου Δημόκριτος, για τις μετρήσεις της ειδικής επιφάνεια των προσροφητικών υλικών.

Γ) Αικατερίνη Χαραλάμπους (καθηγήτριας του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου), της Ευαγγελίας Παυλάτου (αναπληρώτριας καθηγήτριας του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου) και του υποψ. Διδάκτορα Δημήτριο Τσούκληρη, για τις μετρήσεις του ζ-δυναμικού των προσροφητικών μας υλικών.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω τη συνάδελφο Ευαγγελία Πόγκα για την άριστη συνεργασία που είχαμε και την ενεργή συμμετοχή της για την προετοιμασία και την εκτέλεση των πειραμάτων του 4 Κεφαλαίου (Επίδραση του χρόνου και οργανικών υποστρωμάτων στη διαθεσιμότητα των Pb^{2+} και Ni^{2+} σε έδαφος της τάξεως Alfisols).

Κατά τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής ήταν τιμή μου να έχω υπό την έμμεση επίβλεψή μου πτυχιακές διατριβές κατά τις οποίες υπήρχε άριστη συνεργασία. Γι αυτό το σκοπό θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνάδελφους, Γεώργιο Ταγκαλάκη, Κωνσταντίνα Γκούζου, Βασίλειο Σιναπίδη, Ρία Παναγιώτου και Ηλία Μαργιωτούδη.

Ευχαριστώ τους αγαπημένους φίλους του εργαστηρίου: Βασίλειο Κόκκορη, Σταμάτη Καβασίλη, Γεώργιο Ταγκαλάκη, Φωτεινή Γιαννακοπούλου, Φώτη Γεωργούλια, Ειρήνη Σκούρτη, Πένυ Βασιλείου, Σπυριδούλα Γιαννάτου, Ορέστη Καϊρη, Θεοδώρα Δημητρίου, Υλιάνα Μαζανίτου, Βασιλική Σκιαδά, Δημήτριο Αρριανά, Χριστίνα Νικολάου, Ιωάννη Μάραντο και Γεώργιο Καλύβα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους καθηγητές του εργαστηρίου Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας, Κωνσταντίνο Οιχαλιώτη, Ιωάννη Μάσσα, Χαρίκλεια Καλλιάνου, Ιωάννη Ασημακόπουλου, Νικόλαο Μουστάκα, Κωνσταντίνα Χαϊντούτη, Διονύσιο Καλύβα, Βασιλική Κόλλια-Κουσουρή και Κωνσταντίνο Κοσμά που μου δίδαξαν τον κόσμο της εδαφολογίας.

Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ) για τη χορήγηση υποτροφίας κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής.

Ολόψυχα ευχαριστώ την αγαπητή φίλη Μίνα Καραμεσούτη και στο σύζυγο της Κωνσταντίνο Δρυμάκη για τη συμπαράσταση τους, τη φιλία τους και τη βοήθειά τους στο χειρισμό προγραμμάτων υπολογιστή.

Ευχαριστώ για την αγάπη σας και την υποστήριξή σας, Αντώνη, Παναγιώτη, Ελένη, Λίτσα, Δημήτρη, Λιλή, Κατερίνα, Ρούλα, Σέβη, Γεωργία, Δημήτρη, Ράνια, Έλσα, Γιώργο.

Ένα μεγάλο πελώριο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για την κατανόηση, τη βοήθεια που μου παρείχε και για την αγάπη τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η προσρόφηση θεωρείται μία φθινή και αποτελεσματική μέθοδος απομάκρυνσης ή μείωσης της διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον. Διάφορα προσροφητικά υλικά, είτε ανόργανα όπως ζεόλιθοι, άργιλοι, μπετονίτες είτε οργανικά όπως υπολείμματα/υποπροϊόντα γεωργικών βιομηχανιών και φυτικά υπολείμματα βρίσκουν εφαρμογή σε ρυπασμένους υδάτινους και εδαφικούς πόρους με στόχο τη διαχείριση ρύπανσης. Πάρα πολλοί ερευνητές, βελτιστοποιούν την προσροφητική ικανότητα των υλικών με διάφορες μεθόδους όπως: α) φυσικές (π.χ. θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία και σε διάφορα επίπεδα επάρκειας οξυγόνου), β) χημικές (π.χ. χρήση όξινων ή βασικών διαλυμάτων) ή βιολογικές όπως η κομποστοποίηση.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή εξετάστηκε η επίδραση της κομποστοποίησης ως βιολογικής διαδικασίας στη συμπεριφορά των κλαδεμάτων ελαιοκομίας σε τεχνητά ρυπασμένα με Pb, Ni ή Pb+Ni, υδάτινα και εδαφικά συστήματα. Τα κλαδέματα ελαιοκομίας επιλέχθηκαν, ως λιγνινοκυτταρινούχα υλικά, διαθέσιμα με ετήσια περιοδικότητα σε εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες σε πολλές παραμεσόγειες περιοχές, που όμως έχουν ελάχιστα μελετηθεί ως προσροφητικά υλικά· πιθανά λόγω της συνήθους (και σήμερα υπό κατάργηση) πρακτικής της καύσης τους στους ελαιώνες μετά το κλάδεμα των ελαιοδένδρων.

Σε σύγκριση με τα κλαδέματα ελαιοκομίας, τα κομποστοποιημένα κλαδέματα ελαιοκομίας παρουσίασαν σημαντικές φυσικοχημικές διαφορές όπως υψηλότερη τιμή pH, υψηλότερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και χαμηλότερο λόγο C / N, καθώς και αλλαγές στις ενεργές ομάδες επιφανείας.

Για τη μελέτη των κλαδεμάτων ελαιοκομίας και των κομποστοποιημένων κλαδεμάτων ελαιοκομίας σε τεχνητά ρυπασμένα υδάτινα και εδαφικά συστήματα, εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές πειραματικές διαδικασίες.

Στα υδάτινα συστήματα πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου. Εξετάστηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου στο διάλυμα, η επίδραση της θερμοκρασίας, του χρόνου ανάδευσης και της αρχικής τιμής pH των διαλυμάτων των μετάλλων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση του Pb ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή του Ni και μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε τιμή pH 5. Από τις εξεταζόμενες ισόθερμες βρέθηκε ότι τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά στην ισόθερμη του Langmuir, ενώ η κινητική

περιγράφεται ικανοποιητικά από το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης. Η κομποστοποίηση οδήγησε σε αύξηση της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας των του Pb και του Ni. Επίσης εξετάστηκε μελέτη σε διμεταλλικά συστήματα (ταυτόχρονη δηλαδή παρουσία του Pb και Ni). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η κομποστοποίηση μείωσε την ανταγωνιστική δράση του Ni έναντι του Pb.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκρόφησης με τη χρήση των εξής εκροφητικών διαλυμάτων: απιονισμένο νερό, 0,1 M HNO₃, 0,1 M HCl, 0,1 M NaNO₃ και 0,1 M EDTA. Υψηλά ποσοστά εκρόφησης παρουσιάστηκαν με τη χρήση 0,1 M HNO₃ και 0,1 M EDTA και για τα δύο μέταλλα, όμως στην περίπτωση του Ni η προσρόφηση ήταν λιγότερο ισχυρή (τα ποσοστά φυσιοροφημένου και εύκολα ανταλλάξιμου Ni ήταν υψηλά).

Στο εδαφικό σύστημα, κλαδέματα ελαιοκομίας (P) και κομποστοποιημένα κλαδέματα ελαιοκομίας (C) προστέθηκαν σε ένα ελαφρώς όξινο έδαφος της τάξεως Alfisols, σε αναλογία 1 g οργανικού υλικού : 10 g εδάφους. Παράλληλα, εξετάστηκε και η επίδραση της γλυκόζης (G) ως ευ- αποδομήσιμης μορφής άνθρακα σε αναλογία 4 mg C / g εδάφους. Έπειτα, σε όλες τις μεταχειρίσεις (P, C και G) πραγματοποιήθηκε μονομεταλλική (500 mg Pb / kg ή 500 mg Ni / kg) ή διμεταλλική (500 mg Pb / kg και 500 mg Ni / kg) ρύπανση στο μίγμα έδαφος – οργανικό υλικό. Όλες οι μεταχειρίσεις επώαστηκαν στους χρόνους 0,125, 1, 3, 9, 27, 54, 108, 216, και 301 ημέρες και καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων η υδατοϊκανότητα διατηρήθηκε στο 50%. Σε κάθε χρονική στιγμή πραγματοποιήθηκε κλασμάτωση των βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της τροποποιημένης BCR (Community Bureau of Reference) σε ανεξάρτητα δείγματα (destructive sampling). Ταυτόχρονα, σε αντίστοιχα ομοειδή δείγματα, στους ίδιους χρόνους επώασης μετρήθηκε η μικροβιακή δραστηριότητα μέσω της έκλυσης CO₂. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα δύο μέταλλα έχουν διαφορετική συμπεριφορά και αλληλεπίδραση με το εδαφικό κolloειδές.

Ο Pb βρέθηκε να συνδέεται ισχυρά στο αναγώγιμο κλάσμα και οι μεταχειρίσεις με τα κλαδέματα ελαιοκομίας (P) και τα κομποστοποιημένα κλαδέματα ελαιοκομίας (C) μείωσαν εξίσου το ανταλλάξιμο κλάσμα ενώ αυξήθηκε το οξειδώσιμο, ενώ η γλυκόζη βρέθηκε να μην επηρεάζει την κλασμάτωση του Pb. Αντιθέτως το Ni βρέθηκε να συνδέεται με το ανταλλάξιμο κλάσμα και όλες οι μεταχειρίσεις P, C και G μείωσαν το ανταλλάξιμο κλάσμα σύμφωνα με τη σειρά P > C > G, ενώ αυξήθηκε το οξειδώσιμο, με τη σειρά P > G > C.

Η μικροβιακή δραστηριότητα παρουσίασε επίσχεση παρουσία ρύπανσης με Pb και Ni ή οποία με τη ενσωμάτωση των οργανικών υλικών εξουδετερώθηκε (G, C) ή και αντιστράφηκε (P).

Με βάση τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι προσροφητικά υλικά με βάση τα ελαιοκλαδέματα μπορούν αποτελεσματικά να εφαρμοστούν για τον περιορισμό/διαχείριση της ρύπανσης με Ni και Pb. Στην περίπτωση των υδάτινων συστημάτων, η χρήση των κομποστοποιημένων κλαδεμάτων ελαιοκομίας αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο προσροφητικό υλικό. Στα εδαφικά συστήματα στην περίπτωση του Pb αποτελεσματικότερα εμφανίζονται τα κλαδέματα ελαιοκομίας και το αντίστοιχο κομπόστ ενώ στην περίπτωση του Ni τα κλαδέματα ελαιοκομίας.

Λέξεις κλειδιά: Βιορόφηση, Freundlich, Βαρέα μέταλλα, Langmuir, Υποπροϊόντα της βιομηχανίας ελαιολάδου, Κλαδέματα ελαιοκομίας, Κομποστοποίηση, Ισόθερμες, Pb, Ni, Τροποποιημένη BCR, Έδαφος, Ρύπανση, Οργανικά υλικά

ABSTRACT

Adsorption is considered an inexpensive and efficient method for removing, or reducing the availability of heavy metals in the environment. Various adsorbents, either inorganic such as zeolites and clays including bentonites or organic such as wastes/by-products of agricultural industries and plant residues can be applied in polluted water and soil aimed at pollution abatement. Researchers optimize the adsorption capacity of the materials by various methods including: a) physical treatments (e.g. heating at high temperature and at various oxygen levels), b) chemical treatment (e.g. use of acidic or basic solutions), or biological, such as composting.

In the present thesis the effect of composting (a biological process) was examined in the performance of olive tree pruning material in water and soil systems artificially contaminated with Pb, Ni and Pb + Ni. The pruning material was selected because it is rich in lignin-cellulose compounds and it is available annually in extremely large quantities in many Mediterranean areas, but hardly has been studied as adsorbent, possibly due to the widespread (and now banned) in-farm practice of setting them on fire after pruning of olive trees.

The compost derived from the pruning material (C) showed significant physicochemical differences compared to the original pruning material (P), such as higher pH value, higher cation exchange capacity, a lower C / N ratio, and changes in active surface groups.

The composted and non-composted olive pruning material was added to the water and soil systems artificially contaminated with Pb and Ni. Their effects were studied under two different experimental procedures.

In aqueous systems batch-type experiments were performed. The effects of the initial concentration of the metals in solution, the temperature, agitation time and the initial pH value of the solutions were examined. The results showed that the sorption of Pb was significantly greater than the sorption of Ni and the maximum adsorption rate was observed at pH 5. The experimental data are well described by the Langmuir isotherm, while kinetics are well described by the pseudo-second-order model. Composting led to an increase of the maximum adsorption capacity for Pb and Ni. Bimetallic systems (i.e. simultaneous presence of Pb and Ni) were also examined. The results showed that composting reduced the antagonistic effect of Ni to Pb.

Additionally, desorption experiments were carried out using the following desorbent solutions: deionized water, 0.1 M HNO₃, 0.1 M HCl, 0.1 M NaNO₃ and 0.1 M EDTA. High desorption rates were observed using 0.1 M HNO₃ and 0.1 M EDTA for both metals, but in the case of Ni adsorption was weaker (physisorbed and readily exchangeable Ni rates were high).

In the soil system, pruning material (P) and composted pruning material (C) were added to a slightly acid soil of order of Alfisols at a ratio of 1 g organic material : 10 g soil. Moreover, the effect of glucose (G) was examined as a readily-degradable form carbon added at a rate of C 4 mg / g soil. Then, in all the treatments (P, C and G), Ni and Pb were applied in monometallic form (500 mg Pb / kg or 500 mg Ni / kg) or in bimetallic form (500 mg Pb / kg and 500 mg Ni / kg) simulating pollution of each mix soil-organic mix. All treatments were incubated for 0.125, 1, 3, 9, 27, 54, 108, 216, and 301 days, and throughout the course of the experiments water content was maintained at 50% of the water holding capacity. At each time point fractionation of heavy metals by the method of the modified BCR (Community Bureau of Reference) was carried out, to independent samples (destructive sampling). In parallel, the microbial activity was estimated through the release of CO₂ from corresponding similar samples. Results showed that the two metals have different effect and interaction with the soil colloid.

The Pb was found to bind strongly onto the reducible fraction. Treatments with pruning material (P) and composted pruning material (C) led to decreased exchangeable fraction and increased oxidizable fraction while glucose did not affect the fractionation of Pb. In contrast, Ni was found to be associated with the exchangeable fraction. All treatments P, C and G reduced the exchangeable fraction in the order of P > C > G, while they increased the oxidizable fraction in the order P > G > C.

The microbial activity was reduced in the presence of pollution with Pb and Ni, but the incorporation of the organic materials counterbalanced (G, C) or even reversed (P) this effect.

Based on the above, it is concluded that adsorbents based on olive-tree pruning materials can be effectively applied to reduce/abate pollution with Ni and Pb. In the case of waters, use of composted olive-tree pruning is highly effective. In soil systems, in the case of Pb both non-composted olive-tree pruning material and

composted olive-tree pruning material were highly effectively, while in the case of Ni non-composted olive-tree pruning material was more effective.

Keywords: Biosorption, Freundlich, Heavy metals, Langmuir, Olive by-products, Olive tree pruning waste, Composting, Pb, Ni, Isotherms, Modified BCR, Soil, Pollution, Organic materials

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Κεφάλαιο 1	1
Περίληψη	1
1.1 Εισαγωγή.....	2
1.1.1 Επεξεργασία αποβλήτων.....	2
1.1.2 Υπολείμματα και υποπροϊόντα προερχόμενα από τη βιομηχανία παραγωγής ελαιόλαδου.....	3
1.2 Μοντέλα βιορόφησης.....	6
1.2.1 Μοντέλα στην ισορροπία, μοντέλα κινητικής και θερμοδυναμική μελέτη..	7
1.3 Τα βαρέα μέταλλα.....	8
1.3.1. Διφασικοί και τριφασικοί ελαιοπυρήνες.....	8
1.3.1.1 Το κάδμιο	9
1.3.1.2 Ο χαλκός	9
1.3.1.3 Το χρώμιο	10
1.3.1.4 Ο σίδηρος.....	11
1.3.1.5 Ο μόλυβδος.....	11
1.3.1.6 Το νικέλιο.....	12
1.3.1.7 Ο ψευδάργυρος	12
1.3.2 Οι πυρήνες (κουκούτσια).....	13
1.3.2.1 Το κάδμιο	13
1.3.2.2 Ο χαλκός και το νικέλιο	14
1.3.2.3 Το χρώμιο	15
1.3.2.4 Ο σίδηρος.....	15
1.3.2.5 Ο μόλυβδος.....	16
1.3.2.6 Άλλα μέταλλα	16
1.3.3. Τα κλαδέματα ελαιοκομίας.....	17
1.3.4. Άλλα απόβλητα ελαιοκομίας (πχ. φύλλα)	17
1.3.5. Γενική τάση της βιορόφησης των βαρέων μετάλλων.....	18
1.4. Οργανικοί ρύποι (χρωστικές, φαινολικές, φυτοφάρμακα)	19
1.4.1. Οι χρωστικές	19
1.4.2. Οι φαινολικές ενώσεις	21
1.4.3. Φυτοφάρμακα	23
1.5. Ραδιονουκλίδια	24
1.6. Η βιορόφηση ως προσέγγιση στην περίπτωση ρυπασμένων εδαφών	24
1.7 Εκτίμηση των θερμοδυναμικών παραμέτρων. Μέτα-ανάλυση και ενδεχόμενα σφάλματα.	26
1.8 Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές.....	27
Βιβλιογραφία	30
Κεφάλαιο 2	38
2.1 Πειράματα προσρόφησης	38
2.1.1 Υλικά.....	38
2.1.2 Πειράματα διαλείποντος έργου.....	39
2.2 Μοντέλα βιορόφησης.....	41
2.2.1 Ισόθερμες προσρόφησης.....	41
2.2.2 Μοντέλα κινητικής και μηχανισμός της προσρόφησης.....	43
2.2.3 Θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος.....	46
2.3 Πειράματα επώασεων	47
2.3.1. Μέθοδος υπολογισμού μικροβιακής αναπνοής	47

2.3.2. Μεθοδολογία κλασμάτωσης – Τροποποιημένη BCR: Διαδικασία διαδοχικής εκχύλισης 3 σταδίων	48
2.3.3 Προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων	50
Βιβλιογραφία	51
Κεφάλαιο 3	53
Περίληψη	53
3.1 Εισαγωγή.....	55
3.2 Υλικά και μέθοδοι.....	57
3.2.1 Χειρισμοί υλικών	57
3.2.2 Σχεδιασμός πειραμάτων διαλείποντος έργου	57
3.3 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	58
3.3.1 Η επίδραση της κομποστοποίησης	58
3.3.2 Φάσματα <i>FTIR</i>	60
3.3.3 Η επίδραση της τιμής του pH	61
3.3.4 Η επίδραση του χρόνου ανάδευσης	63
3.3.5 Μοντέλα κινητικής και μηχανισμός της προσρόφησης.....	64
3.3.6 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	66
3.3.7 Ισόθερμες προσρόφησης.....	67
3.3.8 Θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος.....	71
3.3.9 Πειράματα εκρόφησης.....	73
3.3.10 Διμεταλλικό σύστημα προσρόφησης.....	75
3.3.11 Συμπεράσματα	79
Βιβλιογραφία	80
Κεφάλαιο 4	84
Περίληψη	84
4.1 Εισαγωγή.....	86
4.2. Υλικά και μέθοδοι.....	90
4.2.1 Έδαφος και οργανικά υλικά.....	90
4.2.2 Πειράματα επωάσεων	91
4.2.3 Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων της μικροβιακής αναπνοής	92
4.3. Αποτελέσματα και Συζήτηση	92
4.3.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους	92
4.3.2 Η μικροβιακή αναπνοή	93
4.3.3 Κύριες επιδράσεις στη μικροβιακή αναπνοή.....	93
4.3.4 Η επίδραση της οργανικής προσθήκης	93
4.3.5 Η επίδραση των βαρέων μετάλλων εντός κάθε οργανικής προσθήκης.....	97
4.3.6 Κλασμάτωση των βαρέων μετάλλων και στατιστική επεξεργασία	101
4.3.7 Η περίπτωση του Pb.....	101
4.3.8 Η περίπτωση του Ni.....	106
4.3.9 Η περίπτωση του Pb παρουσία Ni.	112
4.3.10 Η περίπτωση του Ni παρουσία Pb	117
4.3.11 Στατιστική επεξεργασία στις 301 ημέρες. Η περίπτωση του Pb	121
4.3.12 Η επίδραση του συνοδού μετάλλου στην κλασμάτωση του Pb.	122
4.3.13 Η επίδραση της οργανικής εισροής στην κλασμάτωση του Pb.	124
4.3.14 Στατιστική επεξεργασία στις 301 ημέρες. Η περίπτωση του Ni	125
4.3.15 Η επίδραση του συνοδού μετάλλου στην κλασμάτωση του Ni.....	127
4.3.16 Η επίδραση της οργανικής εισροής στην κλασμάτωση του Ni.	128
4.4 Συμπεράσματα	131
Βιβλιογραφία	132
Γενικά Συμπεράσματα και Μελλοντική Έρευνα	135

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ..... 138

Κεφάλαιο 1

Χρήση υλικών (υπολείμμάτων και υποπροϊόντων) προερχόμενων από την παραγωγή βιομηχανίας ελαιολάδου ως βιοροφητές.

(Δημοσιευμένο ως: Anastopoulos, I., Massas, I., & Ehaliotis, C. (2015). Use of residues and by-products of the olive-oil production chain for the removal of pollutants from environmental media: A review of batch biosorption approaches. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 50(7), 677-718, Παράρτημα 1)

Περίληψη

Υπολείμματα και υποπροϊόντα που προέρχονται από τη βιομηχανία παραγωγής ελαιόλαδου εξετάζονται ευρέως ως βιοροφητές για την απομάκρυνση διάφορων ρύπων από τους υδάτινους και σε λιγότερη έκταση, από τους εδαφικούς πόρους. Η υψηλή προσροφητική τους ικανότητα, το χαμηλό κόστος τους, η ικανότητά τους για επαναχρησιμοποίηση καθώς και η διαθεσιμότητά τους είναι μερικά από τα χαρακτηριστικά τους που ενισχύουν την παραπάνω τοποθέτηση. Σε αυτή τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, αναλύονται και μελετώνται υλικά ως βιοροφητές από υπολείμματα, απόβλητα και υποπροϊόντα της βιομηχανίας ελαιολάδου. Πιο συγκεκριμένα, περιλαμβάνονται πληροφορίες από πειράματα διαλείποντος έργου σχετικά με τη χρήση τους σε θέματα απορρύπανσης τόσο των υδάτινων, όσο και των εδαφικών πόρων από διάφορους ρύπους όπως: βαρέα μέταλλα, χρωστικές, ραδιονουκλίδια, φαινολικές ενώσεις και φυτοφάρμακα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα υλικά αυτά είναι ικανά να απομακρύνουν διάφορους ρύπους από υδάτινα διαλύματα και κυρίως Pb και Cd. Ωστόσο, για μία αποτελεσματική μελέτη του μηχανισμού της προσρόφησης κρίνεται αναγκαία η ανάπτυξη και η βελτιστοποίηση των πρωτοκόλλων των πειραμάτων διαλείποντος έργου καθώς και η χρήση υλικών αναφοράς.

Λέξεις κλειδιά: Βιορόφηση, Freundlich, Βαρέα μέταλλα, Langmuir, Υποπροϊόντα της βιομηχανίας ελαιολάδου

1.1 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη της βιομηχανίας καθώς και της γεωργίας, έχουν οδηγήσει στη δημιουργία διάφορων ρύπων που η κατάληξή τους σε σημαντικό βαθμό είναι στους υδάτινους και εδαφικούς πόρους, με αποτέλεσμα τη ρύπανση και υποβάθμιση φυσικών πόρων. Οι ρύποι αυτοί, συχνά περιλαμβάνουν βαρέα μέταλλα, χρωστικές, φαινόλες, φυτοφάρμακα καθώς και αρωματικές ενώσεις. Η παρουσία τους στα απόβλητα, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, μπορεί να επιφέρει αρνητικές επιπτώσεις σε οργανισμούς.

1.1.1 Επεξεργασία αποβλήτων

Υπάρχουν πάρα πολλές τεχνολογίες που εφαρμόζονται στα απόβλητα και στα ύδατα για την απομάκρυνση των διάφορων ρύπων (οργανικών και ανόργανων) όπως: η καταβύθιση, η ιοντοανταλλαγή, η συσσωμάτωση, η προσρόφηση, η χρήση μεμβρανών (Febrianto κ.α., 2009, Bhatnagar κ.α., 2011). Ωστόσο, σε πρακτικό επίπεδο, πολλές φορές η εφαρμογή είναι δύσκολη και σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος, καθιστά τις μεθόδους μη εφαρμόσιμες σε ευρεία κλίμακα (Bhatnagar κ.α., 2010a).

Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους επεξεργασίας των αποβλήτων, η προσρόφηση διαθέτει διάφορα θετικά χαρακτηριστικά όπως η εύκολη λειτουργία και σχεδιασμός σχετικών συστημάτων καθώς και η ευρεία εφαρμογή για απομάκρυνση μίας μεγάλης γκάμας ρύπων (π.χ. βαρέων μετάλλων, ραδιονουκλιδίων, χρωστικών, φυτοφαρμάκων και άλλα) (Febrianto κ.α., 2009, Bhatnagar κ.α., 2010b).

Διάφορα υλικά μπορούν με χαμηλός κόστος να μετατραπούν σε φθηνά 'προσροφητικά υλικά' όπως στερεά / ημι-στερεά απόβλητα και γεωργικά υποπροϊόντα (π.χ. φλοιός ρυζιού, φλούδες μπανάνας, φλούδες πορτοκαλιού, σπόροι δημητριακών, πριονίδι και υπολείμματα καρύδας (Bhatnagar κ.α., 2010a, Okoro και Okoro, 2011). Ανάμεσα στα υλικά αυτά, υπολείμματα και απόβλητα προερχόμενα από την παραγωγή ελαιολάδου, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον για τη χρήση τους ως βιοροφητές (Hubbe κ.α., 2011, Bhatnagar, 2014).

1.1.2 Υπολείμματα και υποπροϊόντα προερχόμενα από τη βιομηχανία παραγωγής ελαιόλαδου.

Η ελιά ανήκει στην οικογένεια *Oleaceae* και περιλαμβάνει 30 διαφορετικά είδη. Το μοναδικό είδος που καλλιεργείται από το οποίο παράγεται βρώσιμος καρπός είναι το είδος *Olea europaea* L. Παγκοσμίως, υπάρχουν 900 εκατομμύρια παραγωγικές ελιές οι οποίες καταλαμβάνουν έκταση γύρω στα 9.6 εκατομμύρια εκτάρια. Η καλλιέργεια της ελιάς καθώς και η παραγωγή ελαιολάδου συνεισφέρει στη παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων υπολειμμάτων, υποπροϊόντων και αποβλήτων (Νιαounakis και Halvadakis, 2006). Η καλλιέργεια της ελιάς, είναι διαδεδομένη στις χώρες της Μεσογείου και αποτελεί μέρος της τοπικής κληρονομιάς και είναι θεμελιώδους σημασίας για την αγροτική οικονομία και το περιβάλλον. Οι χώρες που βρίσκονται στη λεκάνη της Μεσογείου και στη Μέση ανατολή, καλύπτουν το 96% της συνολικής έκτασης της καλλιέργειας της ελιάς, τη συνολική παραγωγή των δέντρων της ελιάς και τη συνολική παραγωγή του λαδιού (IOC <http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/131-world-olive-oil-figures,2013>).

Τα κυριότερα στερεά απόβλητα και υποπροϊόντα της βιομηχανίας παραγωγής ελαιολάδου είναι τα: κλαδέματα ελαιοκομίας (pruning material), φύλλα (leaves), η ελαιοπυρήνα (pomaces) και το πυρηνόξυλο (exhausted pomaces or cakes), τα οποία σχηματικά απεικονίζονται στο Σχήμα 1.1. Τα παραπάνω παράγονται σε 3 επίπεδα. Τα κλαδέματα ελαιοκομίας παράγονται στον αγρό. Η δι- και τρι-φασική ελαιοπυρήνα μαζί με τα φύλλα παράγονται στο μύλο. Το πυρηνόξυλο παράγεται στη μονάδα επεξεργασίας της ελαιοπυρήνας.

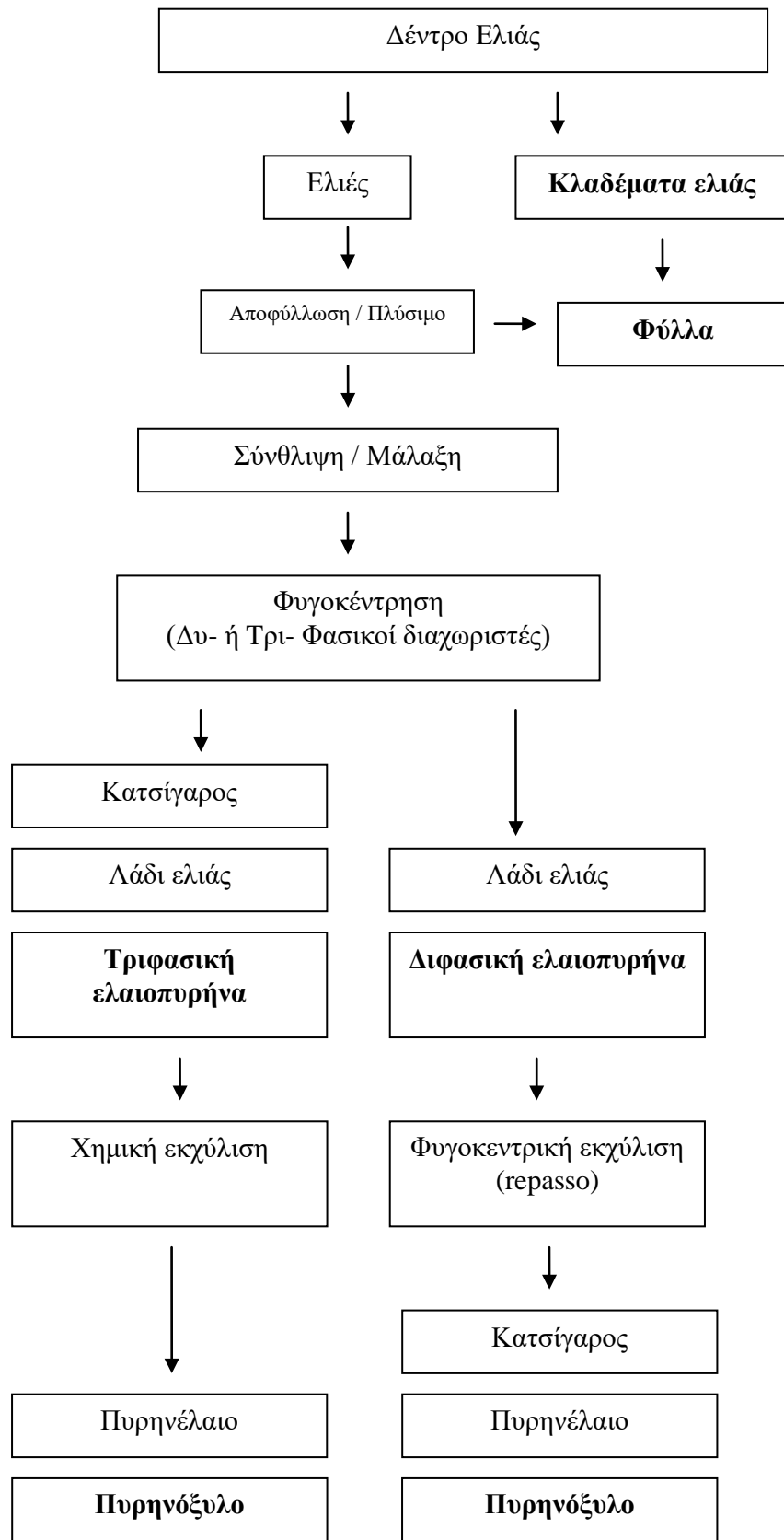
Τα κλαδέματα ελαιοκομίας αποτελούνται από κλαδιά και φύλλα και συσσωρεύονται στον αγρό. Εκτός από τα φύλλα, τα υλικά αυτά είναι πλούσια σε λιγνίνη και έχουν υψηλό λόγο C / N. Για να αυξηθεί η ειδική τους επιφάνεια απαιτείται ο τεμαχισμός τους ή καλύτερα η κονιορτοποίησή τους. Οι βιοροφητικές τους ικανότητες μπορούν να βελτιστοποιηθούν μέσω διαδικασιών όπως η πυρόλυση, η παραγωγή ενεργού άνθρακα καθώς και μέσω της κομποστοποίησης.

Τα φύλλα ελιάς, παράγονται στον αγρό κατά τη διάρκεια του κλαδέματος καθώς και επίσης στο μύλο κατά τη διάρκεια απομάκρυνσης των φύλλων πριν το πλύσιμο. Κατέχουν χαμηλό ποσοστό λιγνίνης, είναι πλούσια σε ενώσεις άνθρακα και εμφανίζουν χαμηλό λόγο C / N. Αυτό διευκολύνει την κομποστοποίησή τους οδηγώντας στην παρασκευή ενός καλά χουμποποιημένου βιοροφητικού υλικού.

Η ελαιοπυρήνα, είναι το υλικό αυτό που παραμένει κατά τη διαδικασία παραγωγής λαδιού στους μύλους και αποτελείται από τον ελαιοπολτό και τους πυρήνες (κουκούτσια). Για την ελαιοποίηση του ελαιοκάρπου, υπάρχει η διφασική (two – phase – romace ή alperujo) και η τριφασική διεργασία (three – phase – romace ή orujo). Και οι δύο μέθοδοι παράγουν την ελαιοπυρήνα και το ελαιόλαδο και η βασική τους διαφορά είναι η έλλειψη παραγωγής υγρών αποβλήτων στη διφασική μέθοδο. Στην τριφασική μέθοδο, η παραγωγή υγρών αποβλήτων (alrechín) αποτελείται από φυτικά υγρά προερχόμενα από το ζεστό νερό που προστίθεται κατά τη διάρκεια της μάλαξης της θρυμματισμένης ελαιοζύμης μαζί με το νερό που εμπεριέχεται στον ελαιοκάρπο και το νερό που χρησιμοποιείται για το πλύσιμο του ελαιοκάρπου πριν το άλεσμα στο θρυπτήριο. Η τριφασική ελαιοπυρήνα (orujo) αποτελείται από χαμηλό ποσοστό νερού (40 – 45%) ως αποτέλεσμα του διαχωρισμού των αποβλήτων από την ελαιοπυρήνα κατά τη φυγοκέντρωση. Αντιθέτως, δεν χρειάζεται διαχωρισμός των αποβλήτων στη διφασική μέθοδο, επειδή δεν προστίθεται νερό κατά τη μάλαξη της ελαιοζύμης.

Η διφασική ελαιοπυρήνα, εμπεριέχει υψηλό ποσοστό νερού (70%), καθώς το νερό που περιέχεται στον καρπό δεν απομακρύνεται κατά την παραγωγή ελαιολάδου, και υψηλή συγκέντρωση φαινολικών, που δεν απομακρύνονται με τα απόβλητα. Οι ελαιοπυρήνες, έχουν υψηλό λόγο C / N, είναι πλούσιες σε λιγνίνη λόγω της παρουσίας των πυρήνων που έχουν υψηλό ποσοστό λιγνίνης. Μπορούν περαιτέρω να βελτιστοποιηθούν οι προσροφητικές τους ικανότητες μέσω της κομποστοποίησης, της πυρόλυσης και της παραγωγής ενεργού άνθρακα. Οι διφασικοί ελαιοπυρήνες έχουν υψηλό ποσοστό υγρασίας το οποίο αυξάνει τις τεχνικές δυσκολίες και το κόστος επεξεργασίας συγκριτικά με τις τριφασικές ελαιοπυρήνες.

Το πυρηνόξυλο (exhausted cakes), προέρχεται από τις ελαιοπυρήνες οι οποίες έχουν υποστεί περαιτέρω επεξεργασία με σκοπό την εξαγωγή του παραμένου λαδιού (kernel oil), με εκχύλιση μέσω οργανικών διαλυτών (όπως n-εξάνιο). Η διφασική ελαιοπυρήνα λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σε νερό, απαιτεί ξήρανση η οποία αυξάνει το κόστος και την κατανάλωση ενέργειας. Σε αυτήν την περίπτωση, το παραμένον λάδι (repasso) μπορεί να απομακρυνθεί μέσω περαιτέρω φυγοκέντρωσης οδηγώντας πάλι σε τελικό προϊόν, το πυρηνόξυλο. Από το πυρηνόξυλο, συγκριτικά με την ελαιοπυρήνα, μπορεί να δημιουργηθούν βιοροφητικά υλικά υψηλής ποιότητας καθώς περιέχουν μικρή ποσότητα νερού (περίπου 15%) και χαμηλή συγκέντρωση λιπιδίων και λαδιού.



Σχήμα 1.1 Υποπροϊόντα και απόβλητα προερχόμενα από τη βιομηχανία παραγωγής ελαιολάδου.

Τα απόβλητα, υποπροϊόντα και υπολείμματα της βιομηχανίας παραγωγής ελαιολάδου, εκτός από τη χρήση τους ως βιοροφητικά υλικά, βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην παραγωγή διαφόρων προϊόντων και διεργασιών όπως: α) θέρμανση της ριζόσφαιρας και παροχή θρεπτικών σε καλλιέργεια αγγουριού από κομπόστ (40% φύλλων ελιάς και 60% ελαιοπυρήνα) (Ehaliotis κ.α., 1999), β) υπολείμματα κλαδεμάτων για βελτίωση της γονιμότητας των εδαφών (Repullo κ.α., 2012) και παραγωγή αιθανόλης (Martín κ.α., 2010), γ) συμμετοχή υποπροϊόντων στην παρασκευή σιτηρεσίου μηρυκαστικών (Molina-Alcaide και Yáñez-Ruiz, 2008), δ) χρήση ελαιοπυρήνας που έχουν απομακρυνθεί τα κουκούτσια για διατροφή των ζώων (Ragni κ.α., 2003), ε) χρήση κουκουτσιών ελαιοκάρπου για παραγωγή βιοκαυσίμων (Pattara κ.α., 2010) και στ) συμμετοχή των κουκουτσιών ελαιοκάρπου στην παρασκευή καλλυντικών (Dermeche κ.α., 2013).

Σε αυτή τη βιβλιογραφική ανασκόπηση περιλήφθησαν εργασίες από το 2000 έως και το 2015 και αναλύθηκαν τα προσροφητικά χαρακτηριστικά των στερεών / ημιστερεών βιοροφητών προερχόμενων από τη βιομηχανία παραγωγής ελαιολάδου, για την απομάκρυνση διάφορων ρύπων (βαρέων μετάλλων, χρωστικών, φαινολικών ενώσεων, ραδιονουκλιδίων και φυτοφαρμάκων) από υδάτινους και εδαφικούς πόρους. Πιο συγκεκριμένα συζητήθηκε η προσροφητική ικανότητα, η εφαρμογή μοντέλων ισόθερμων και κινητικής καθώς και η θερμοδυναμική μελέτη της βιορόφησης. Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιορόφηση όπως το pH, ο χρόνος ανάδευσης, η αρχική συγκέντρωση μετάλλου επίσης σχολιάστηκαν. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε επεξεργασία και σχολιασμός δεδομένων (meta-data analysis) των αποτελεσμάτων των πειραμάτων βιορόφησης.

1.2 Μοντέλα βιορόφησης

Για τη δημιουργία ενός ασφαλούς και αποτελεσματικού συστήματος βιορόφησης, είναι αναγκαίο να συλλεχθούν δεδομένα κινητικής, θερμοδυναμικής καθώς και αποτελέσματα προσρόφησης στην ισορροπία.

1.2.1 Μοντέλα στην ισορροπία, μοντέλα κινητικής και θερμοδυναμική μελέτη

Για το χαρακτηρισμό της βιορόφησης και τη σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των βιοροφητών, χρησιμοποιούνται εξισώσεις – μοντέλα, τόσο στη γραμμική όσο και στη μη γραμμική τους μορφή. Η ισόθερμη προσρόφησης περιγράφει τη σχέση που υπάρχει ανάμεσα στο ποσό της προσροφημένης ουσίας και στην ουσία που έχει παραμείνει στο διάλυμα, σε σταθερή θερμοκρασία. Οι πιο γνωστές εξισώσεις – μοντέλα δύο παραμέτρων, που χρησιμοποιούνται είναι του Langmuir και του Freundlich (Η αναλυτική παρουσίαση των δυο μοντέλων περιλαμβάνεται στο Κεφάλαιο 2. «Γενικά Υλικά και Μέθοδοι»). Διάφορα υλικά, απόβλητα, υποπροϊόντα της βιομηχανίας παραγωγής ελαιολάδου έχουν χρησιμοποιηθεί ως βιοροφητές για την απομάκρυνση διάφορων ρύπων από υδάτινα διαλύματα. Οι παράμετροι των ισόθερμων Langmuir και Freundlich, για τα παραπάνω υλικά, παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 2 και 3 στο Παράρτημα 1. Τα υλικά αυτά, κατεργασμένα με φυσικό ή χημικό τρόπο, δείχνουν γενικά ότι είναι αποτελεσματικοί βιοροφητές σε μία ευρεία γκάμα ρύπων όπως βαρέα μέταλλα, χρωστικές, ραδιονουκλίδια, φαινόλες και φυτοφάρμακα. Η φυσική κατεργασία περιλαμβάνει μεθόδους όπως η πρόπλυση του βιοροφητή με απιονισμένο νερό (ζεστό ή κρύο), ενώ οι χημικοί μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χρήση χημικών διαλυμάτων με σκοπό την αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του βιοροφητή. Τελευταία, πολλοί ερευνητές χρησιμοποιούν βιολογικές μεθόδους, όπως η κομποστοποίηση, που έχει ως στόχο, όπως συμβαίνει και με τις χημικές μεθόδους, την αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των βιοροφητών και τη βελτίωση της προσροφητικής τους ικανότητας. Οι περισσότερες εργασίες εστιάζουν στη βιορόφηση βαρέων μετάλλων από υδάτινα διαλύματα.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2, Παράρτημα 1, με βάση τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα όπως προκύπτει από την ισόθερμη του Langmuir, η μεγαλύτερη προσρόφηση για το Cd, παρουσιάζεται στους τροποποιημένους πυρήνες ελιάς (200 mg Cd / g), για το Cu στα φύλλα ελιάς (71,43 mg Cu / g), για το Cr(VI) στην ελαιοπυρήνα (33,44 mg Cr(VI) / g), για το Fe(III) στην ελαιοπυρήνα (58,48 mg Fe(III) / g), για το Fe(II) σε τροποποιημένο ενεργό άνθρακα (62,50 mg Fe(II) / g), για το Pb και Ni σε ενεργό άνθρακα προερχόμενο από πυρήνα ελιάς (549,45 mg Pb / g και 21,95 mg Ni / g) και Zn σε τροποποιημένη με διάλυμα NaOH ελαιοπυρήνα (27 mg Zn / g). Οι παραπάνω διαφοροποιήσεις είναι δύσκολο να αποδοθούν σε κάποιο

συγκεκριμένο παράγοντα. Η προσρόφηση επηρεάζεται από παράγοντες όπως η συγγένεια μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή, των αρχικών πειραματικών συνθηκών (π.χ. εύρος αρχικής συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας), το χημισμό των μετάλλων καθώς και την κατάσταση του προσροφητικού υλικού δηλαδή εάν έχει υποστεί κάποιου είδους επεξεργασία.

Η μελέτη της κινητικής, καθώς παρέχει πληροφορίες για τον πιθανό μηχανισμό της βιορόφησης, είναι σημαντική για την πρόβλεψη των βέλτιστων συνθηκών. Τα πιο ευρέως κυρίαρχα και εφαρμοζόμενα μοντέλα κινητικής είναι το μοντέλο ψευδοπρώτης και ψευδοδεύτερης τάξης (Η αναλυτική παρουσίασή τους περιλαμβάνεται στο Κεφάλαιο 2. «Γενικά Υλικά και Μέθοδοι»).

Η θερμοδυναμική μελέτη παρέχει πληροφορίες σχετικά με το αυθόρμητο ή όχι της αντίδρασης και για το εύρος της θερμοκρασίας στο οποίο ευνοείται η βιορόφηση. Οι σημαντικότεροι θερμοδυναμικοί παράγοντες είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG^0), η ενθαλπία (ΔH^0) και η εντροπία (ΔS^0) (Η αναλυτική παρουσίασή τους περιλαμβάνεται στο Κεφάλαιο 2. «Γενικά Υλικά και Μέθοδοι»).

1.3 Τα βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα είναι από τους πλέον πιο ανθεκτικούς ρύπους στο περιβάλλον προκαλώντας την υποβάθμιση των οικοσυστημάτων και επηρεάζοντας την υγεία του ανθρώπινου πληθυσμού (Febrianto κ.α., 2009).

1.3.1. Διφασικοί και τριφασικοί ελαιοπυρήνες

Οι διφασικές και τριφασικές ελαιοπυρήνες, στη φυσική τους μορφή ή κατεργασμένες, είναι ικανές να προσροφούν βαρέα μέταλλα από υδάτινα διαλύματα. Προκύπτουν από τη διαδικασία παραγωγής του λαδιού και αποτελούνται από φλούδα, σάρκα και κουκούτσια του καρπού. Η διφασική ελαιοπυρήνα (alperujo), όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση σε νερό και σε φαινολικές ενώσεις συγκριτικά με την τριφασική, και μπορεί με μία δεύτερη φυγοκέντρωση να αποδώσει λάδι (repasso). Οι ελαιοπυρήνες επίσης μπορεί να αποδώσουν λάδι με τη χρήση οργανικών ενώσεων (πχ n-εξάνιο).

Πολλές εργασίες αναφέρονται στη χρήση τέτοιων υλικών για τη βιορόφηση Pb, Cu, Zn, Cr(VI), Cd, Ni και Fe(III). Για εύρος θερμοκρασίας 20 – 30 °C, στάχτη

προερχόμενη από ελαιοπυρήνα ή ακατέργαστη ελαιοπυρήνα, έδειξαν μεγάλη προσροφητική ικανότητα για ένα μεγάλο εύρος βαρέων μετάλλων (Πίνακας 2, Παράρτημα 1) όπως: Cd = 7,32 mg / g, Cr(VI) = 33,44 mg / g, Ni = 10,64 mg / g και Pb = 19,53 mg / g. Η χημική ισορροπία επιτυγχάνεται γρήγορα (από μερικά λεπτά έως μερικές ώρες) και από τη μελέτη της θερμοδυναμικής αποδείχτηκε ότι η βιορόφηση ήταν αυθόρμητη με ενδόθερμο χαρακτήρα. Πιο κάτω, αναλύονται για κάθε μέταλλο η συμπεριφορά στη χημική ισορροπία, η θερμοδυναμική και οι ισόθερμες προσρόφησης.

1.3.1.1 Το κάδμιο

Για το Cd, εξετάστηκε η προσρόφηση του από ελαιοπυρήνα (Doğruum και Çelik, 2006, Azouaou κ.α., 2008) και στάχτη πυρηνόξυλου (Elouear κ.α., 2008). Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα για όλες τις περιπτώσεις, βρέθηκε σε εύρος pH 4.5 – 6 (εύρος pH που μελετήθηκε 2 – 8). Η χημική ισορροπία επιτεύχθηκε σε χρόνο ανάδευσης, 30 και 40 min για τις ελαιοπυρήνες και 120 min για τη στάχτη πυρηνόξυλου. Πειράματα εκρόφησης έδειξαν ότι η χρήση 0,2 M HNO₃ έχει ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη ανάκτηση του μετάλλου (Doğruum και Çelik, 2006). Τα πειραματικά δεδομένα βρέθηκαν ότι ακολουθούν την ισόθερμη του Langmuir, εκτός των Azouaou κ.α. (2008), που ακολουθούν την ισόθερμη του Freundlich.

1.3.1.2 Ο χαλκός

Η βιορόφηση του Cu από ελαιοπυρήνα, η οποία έχει προπλυθεί με νερό και n-εξάνιο (Pagnanelli κ.α., 2002), από στάχτη ελαιοπυρήνας (Bouzid κ.α., 2008), από στερεό απόβλητο ελαιοκομίας (Chouchène κ.α., 2014) και από βιο-εξανθράκωμα ελαιοπυρήνας αφού έχει υποστεί τη διεργασία της πυρόλυσης στους 300 και 600 °C και την υδροθερμική μέθοδο στους 300 °C (Pellera κ.α., 2012), εξετάστηκε από διάφορους ερευνητές. Μεγαλύτερη βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας του υλικού βρέθηκε να επιτυγχάνεται με τη διαδικασία της πρόπλυσης με νερό και με τη πυρόλυση στους 300 °C. Τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται καλύτερα από την ισόθερμη του Langmuir εκτός από την περίπτωση εφαρμογής των βιο-εξανθρακωμάτων ελαιοπυρήνας που ακολουθούν την ισόθερμη του Freundlich.

Σύμφωνα με τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα όπως προκύπτει από την ισόθερμη του Langmuir, τη μεγαλύτερη προσρόφηση παρουσιάζει η προπλυμένη ελαιοπυρήνα με νερό σε pH 5 ($q_m = 13,5 \text{ mg Cu / g}$) (Pagnanelli κ.α., 2002). Η χημική ισορροπία, βρέθηκε να επιτυγχάνεται στα 60, 120 ή 240 min. Συγκριτικά με τιμές pH διαλύματος 3 και 5, σε τιμή pH 7 παρατηρήθηκε η ελάχιστη προσρόφηση. Αύξηση της θερμοκρασίας από τους 10 στους 40 °C, οδήγησε σε αύξηση της προσρόφησης ενώ η θερμοδυναμική μελέτη έδειξε ότι η βιορόφηση είναι αυθόρμητη με ενδόθερμο χαρακτήρα (Bouزيد κ.α., 2008).

1.3.1.3 Το χρώμιο

Οι Dakiky κ.α., 2002, και οι Malkoc κ.α., 2006, εξέτασαν τη χρήση ελαιοπυρήνων ως προς την ικανότητά τους να προσροφούν Cr(VI) από υδάτινα διαλύματα. Μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε τιμή pH 2 (εύρος pH = 1 – 10) ενώ η προσρόφηση ολοκληρώθηκε μέσα σε 120 / 180 min. Τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από την ισόθερμη του Langmuir, ενώ τα αποτελέσματα κινητικής δείχνουν ότι ακολουθούν το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης (Dakiky κ.α., 2002) και η βιορόφηση είναι αυθόρμητη και ενδόθερμη αντίδραση (Malkoc κ.α., 2006). Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα μέταλλα, στα οποία παρατηρείται μέγιστη προσρόφηση σε υψηλές τιμές pH, η προσρόφηση του Cr σε χαμηλές τιμές pH, έχει πολλάκις αναφερθεί σε διάφορα οργανικά βιοροφητικά υλικά (Singha et al., 2005, Albadarin et al., 2011). Επιπρόσθετα, έχει αναφερθεί ότι το εξασθενές χρώμιο όταν έρχεται σε επαφή με κυτταρινούχα βιοροφητικά υλικά όπως ίνες καρύδας, κουκούτσια από χουρμάδες, και υπολείμματα τσαγιού, ανάγεται σε τρισθενές, το οποίο είναι λιγότερο τοξικό. Τα βιοροφητικά υλικά σε χαμηλές τιμές pH, είναι κυρίως θετικά φορτισμένα, λόγω της πρωτονίωσης των ενεργών ομάδων και οι επικρατούσες μορφές του Cr^{6+} είναι ανιονικές (HCrO_4^- and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Συνεπώς, σε χαμηλές τιμές pH, η προσρόφηση είναι αυξημένη, λόγω της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ της θετικά φορτισμένης επιφάνειας και των αρνητικά φορτισμένων ιόντων του Cr. Αντιθέτως αύξηση του pH, οδηγεί σε αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια, με αποτέλεσμα τη μείωση της προσρόφησης (Singha κ.α., 2005). Σε τιμές pH > 6, η επικρατούσα μορφή του Cr^{6+} είναι επίσης ανιονική (CrO_4^{2-}), με αποτέλεσμα τη

μειωμένη προσρόφηση. Αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25 °C στους 60 °C, οδήγησε σε αύξηση της προσρόφησης του Cr^{6+} (Malkoc κ.α., 2006). Μία πιθανή εξήγηση είναι ότι το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές το οποίο έχει μικρότερη σφαίρα ενυδάτωσης (Schneider κ.α., 2007).

Αντιθέτως με τις προαναφερθείσες εργασίες, οι El – Hamouz κ.α., 2007, μελέτησαν την ικανότητα ενεργού άνθρακα προερχόμενου από πυρηνόξυλο, να προσροφά χρώμιο από υδάτινα συστήματα και παρατήρησαν ότι αύξηση του pH από 2 σε 10, αύξησε την προσρόφηση του. Οι ίδιοι αναφέρουν ότι σε υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας, η μορφή χρωμίου που επικρατεί είναι η Cr^{3+} , και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι σε χαμηλές τιμές pH η επιφάνεια του προσροφητή είναι θετικά φορτισμένη, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό απωστικών δυνάμεων και κατ' επέκταση τη χαμηλή προσρόφηση.

1.3.1.4 Ο σίδηρος

Ο Fe, είναι ουσιώδες μικροθρεπτικό στοιχείο, που σε υψηλές συγκεντρώσεις για την αποφυγή τοξικότητας και επιβάρυνσης των υδάτινων και εδαφικών πόρων, επιβάλλεται ο έλεγχός του. Ωστόσο, ελάχιστα έχει μελετηθεί η συμμετοχή του Fe στην επιβάρυνση/υποβάθμιση των φυσικών πόρων. Η ικανότητα της ελαιοπυρήνας να προσροφά Fe, ελέγχθηκε από τους Al – Anber και Al – Anber, 2008. Η βιορόφηση εξετάστηκε σε θερμοκρασία 28, 35 και 45 °C και τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από την ισόθερμη του Freundlich (Παράρτημα 1, Πίνακας 3). Μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε τιμή pH 4,5, στους 28 °C με ποσότητα βιοροφητικού υλικού 5 g / L. Η βιορόφηση του Fe αποδείχθηκε ότι είναι αυθόρμητη και εξώθερμη.

1.3.1.5 Ο μόλυβδος

Η βιορόφηση του Pb από απόβλητο προερχόμενη από διαφασικό φυγοκεντρικό σύστημα (Martín-Lara κ.α., 2009, Blázquez κ.α., 2010), ελαιοπυρήνα (Doğurum και Çelik, 2006), πυρηνόξυλο (Gharaibeh κ.α., 1998) και από στάχτη πυρηνόξυλου (Elouear κ.α., 2009) εξετάστηκε με χρήση πειραμάτων διαλείποντος έργου. Η επίδραση του pH και του χρόνου ανάδευσης ελέγχθηκαν σε εύρος pH = 2 – 7 και $t =$

5 – 300 min, αντίστοιχα. Μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε τιμή pH 6 και η ισορροπία επήλθε σε 30 min (Doyumum και Çelik, 2006) ή 60 min (Blázquez κ.α., 2011). Τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από την ισόθερμη του Langmuir εκτός από την περίπτωση της εργασίας των Gharaibeh κ.α., 1998, που περιγράφονται από την ισόθερμη του Freundlich. Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας (10 – 40 °C), μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε στους 30 °C (Doyumum και Çelik, 2006) και 40 °C (Elouear κ.α., 2009). Η βιορόφηση του Pb βρέθηκε να ακολουθεί κινητική ψευδοδεύτερης τάξης (Elouear κ.α., 2009) και από τη μελέτη της θερμοδυναμικής προέκυψε ότι η βιορόφηση ήταν αυθόρμητη και ενδόθερμη (Doyumum και Çelik, 2006, Elouear κ.α., 2009). Πειράματα εκρόφησης με 0,5 M HNO₃ έδειξαν ότι το ποσοστό εκρόφησης φτάνει το 95,92%, αποτέλεσμα που αποδίδεται στον ανταγωνισμό του Pb με τα κατιόντα υδρογόνου, για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης (Doyumum και Çelik, 2006).

1.3.1.6 Το νικέλιο

Για την απομάκρυνση του Ni από υδάτινα συστήματα έχουν χρησιμοποιηθεί ελαιοπυρήνα (Nuhoglu και Malkoc, 2009, Chouchène κ.α., 2014,) και στάχτη από πυρηνόξυλο (Elouear κ.α., 2008). Η επίδραση της αρχικής τιμής του pH στην προσρόφηση, μελετήθηκε σε εύρος 2 – 8 και η μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε εύρος pH 4 – 6. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση εξετάστηκε από 10 έως 75 °C. Αύξηση στους 40 °C (Elouear κ.α., 2008) και στους 60 °C (Nuhoglu και Malkoc, 2009), βελτίωσε την προσρόφηση ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας είχε σαν αποτέλεσμα μείωση της προσρόφησης του Ni (Chouchène κ.α., 2014). Τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής έδειξαν ότι η βιορόφηση του Ni είναι ενδόθερμη και αυθόρμητη (Elouear κ.α., 2008, Nuhoglu και Malkoc, 2009).

1.3.1.7 Ο ψευδάργυρος

Για την απομάκρυνση του Zn από υδάτινα συστήματα χρησιμοποιήθηκαν ελαιοπυρήνα (Hawari κ.α., 2009), πυρηνόξυλο (Gharaibeh κ.α., 1998), τροποποιημένη με χημικά διαλύματα ελαιοπυρήνα (Fernando κ.α., 2009) και στάχτη

από πυρηνόξυλο (Elouear κ.α., 2009). Η μελέτη της επίδρασης της τιμής του pH και του χρόνου ανάδευσης στην προσρόφηση, μελετήθηκε σε εύρος 2 – 7 και 5 – 600 min, αντίστοιχα. Μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε pH 6 και 60 – 180 min ήταν αρκετά για να επιτευχθεί η χημική ισορροπία. Τροποποίηση της ελαιοπυρήνας με NaOH βελτίωσε την προσρόφηση (Fernando κ.α., 2009). Η κινητική βρέθηκε να ακολουθεί τα μοντέλα ψευδοπρώτης (Elouear κ.α., 2009) και ψευδοδεύτερης τάξης (Hawari κ.α., 2009). Στις περισσότερες περιπτώσεις η ισόθερμη του Langmuir περιγράφει πιο ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα (Elouear κ.α., 2009, Hawari κ.α., 2009, Fernando κ.α., 2009) από ότι η ισόθερμος του Freundlich (Gharaibeh κ.α., 1998, Fernando κ.α., 2009). Η βιορόφηση του Zn βρέθηκε να αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 10 στους 55 °C (Elouear κ.α., 2009, Hawari κ.α., 2009).

1.3.2 Οι πυρήνες (κουκούτσια)

Οι πυρήνες στη φυσική τους μορφή ή σε κατεργασμένη, καθώς και η δημιουργία ενεργών ανθράκων προερχομένων από τους πυρήνες, έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδάτινα διαλύματα. Οι περισσότερες εργασίες εστιάζουν στην προσρόφηση των Cd, Cr, Pb, Cu και Ni, ενώ λιγότερες εξετάζουν την προσρόφηση των Al και Fe. Μικρή προσρόφηση των Cu, Ni, Pb και Fe παρατηρείται στους ακατέργαστους πυρήνες, ενώ υψηλές τιμές προσρόφησης παρατηρούνται στους τροποποιημένους πυρήνες λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων. Από τα αποτελέσματα των εργασιών αυτών προκύπτει, ότι οι τροποποιημένοι πυρήνες είναι καταλληλότεροι απ' ότι οι μη τροποποιημένοι, για την βιορόφηση βαρέων μετάλλων.

1.3.2.1 Το κάδμιο

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, μελετήθηκε η προσρόφηση του Cd από πυρήνες (Fiol κ.α., 2006, de Hoces κ.α., 2006, Azouaou κ.α., 2008, Salem και Allia, 2008, Rouibah κ.α., 2009, Babakhouya κ.α., 2010), τροποποιημένους πυρήνες (Aziz κ.α., 2009a, Aziz κ.α., 2009b), και ενεργούς άνθρακες (Kula κ.α., 2008, Bohli κ.α., 2012, Alslaihi κ.α., 2013, Bohli κ.α., 2013, Alslaihi κ.α., 2014). Η μεγαλύτερη προσρόφηση του Cd παρατηρήθηκε στους τροποποιημένους με H₂SO₄ και 0,1 M

NaOH ($q_m = 128,20 \text{ mg /g}$) (Aziz κ.α., 2009b) και με NaHCO₃ ($q_m = 200 \text{ mg /g}$) (Aziz κ.α., 2009a) πυρήνες. Οι ενεργοί άνθρακες παρουσίασαν μικρότερη ($q_m = 1,85 \text{ mg /g}$) (Kula κ.α., 2008), ίδια ($q_m = 11,72 \text{ mg /g}$) (Alslaibi κ.α., 2013) ή υψηλότερη προσροφητική ικανότητα ($q_m = 59,88 \text{ mg /g}$) (Bohli κ.α., 2013) από τους μη τροποποιημένους πυρήνες, αλλά σταθερά χαμηλότερη προσρόφηση από τους τροποποιημένους πυρήνες. Μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε στους 20 °C (Kula κ.α., 2008, Rouibah κ.α., 2009) και στους 80 °C (de Hoces κ.α., 2006). Στις περισσότερες μελέτες, η βιορόφηση του Cd ακολουθεί κινητική ψευδοδεύτερης τάξης, ωστόσο οι Salem και Allia, 2008, αναφέρουν ότι ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ισόθερμη του Langmuir περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα ενώ οι Fiol κ.α., 2006, και Rouibah κ.α., 2009, αναφέρουν ότι η ισόθερμη του Freundlich και οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich, περιγράφουν καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, αντίστοιχα. Η θερμοδυναμική μελέτη, έδειξε ότι η βιορόφηση του Cd είναι αυθόρμητη και ενδόθερμη (Babakhouya κ.α., 2010) ή εξώθερμη (Aziz κ.α., 2009b, Kula κ.α., 2008).

1.3.2.2 Ο χαλκός και το νικέλιο

Η προσρόφηση του Cu είναι πολύ μικρή όταν χρησιμοποιούνται μη τροποποιημένοι πυρήνες, ωστόσο αυξάνεται στην περίπτωση ενεργών ανθράκων που προέρχονται από πυρήνες (Fiol κ.α., 2006, Youssef κ.α., 2006, Bohli κ.α., 2013, Alslaibi κ.α., 2014a). Στην περίπτωση του Cr(VI), οι ελαιοπυρήνες παρουσίασαν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα ($q_m = 33,44 \text{ mg / g}$) απ' ό τι οι πυρήνες ($q_m = 14,34 \text{ mg / g}$) και οι ενεργοί άνθρακες προερχόμενοι από τους πυρήνες ($q_m = 25,60 \text{ mg / g}$). Παρόμοια τάση παρατηρείται και για το Ni (Youssef κ.α., 2006, Fiol κ.α., 2006, Bohli κ.α., 2012, Bohli κ.α., 2013, Alslaibi κ.α., 2014b). Μέγιστη προσρόφηση και για τα δυο μέταλλα παρατηρήθηκε σε pH 4,5 – 6 και η ισορροπία επήλθε σε 60 min (Fiol κ.α., 2006) ή 270 min (Bohli κ.α., 2013). Τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από την ισόθερμη του Langmuir (Bohli κ.α., 2012, Bohli κ.α., 2013, Alslaibi κ.α., 2014a, Alslaibi κ.α., 2014b) ή την ισόθερμη του Freundlich (Fiol κ.α., 2006). Οι Youssef κ.α., 2006, συμπέραναν ότι οι οξειδωμένοι ενεργοί άνθρακες τροποποιημένοι με νιτρικό οξύ ή υπερθειικό αμμώνιο και υπεροξείδιο του υδρογόνου, αυξάνει την προσροφητική ικανότητα των μη

τροποποιημένων ανθράκων. Οι Alslaibi κ.α., 2014a, Alslaibi κ.α., 2014b, αναφέρουν ότι η θέρμανση με μικροκύματα συγκριτικά με τη συμβατική θέρμανση, οδήγησε στην παραγωγή ενεργών ανθράκων με υψηλότερη προσροφητική ικανότητα και με μικρότερο κόστος παραγωγής.

1.3.2.3 Το χρώμιο

Πυρήνες (Rouibah κ.α., 2009) και χημικά τροποποιημένοι ενεργοί άνθρακες (Attia κ.α., 2010) εξετάστηκαν για την απομάκρυνση Cr(VI) από υδάτινα συστήματα. Η επίδραση της τιμής του pH ελέγχθηκε σε εύρος 1 – 12 και μέγιστη προσρόφηση του Cr(VI) παρατηρήθηκε σε τιμή pH 1,5 – 2. Η χημική ισορροπία επιτυγχάνεται στα 30 min (Rouibah κ.α., 2009) και στα 100 min (Attia κ.α., 2010) και η κινητική ακολουθεί το μοντέλο ψευδοπρώτης (Attia κ.α., 2010) και ψευδοδεύτερης τάξης (Rouibah κ.α., 2009), αντίστοιχα. Οι Rouibah κ.α., 2009, παρατήρησαν ότι αύξηση της θερμοκρασίας από τους 5 στους 22 °C, οδήγησε σε αύξηση της προσρόφησης του Cr(VI), ενώ περαιτέρω αύξηση στους 40 και στους 50 °C, δεν απέδωσε αύξηση της προσρόφησης. Οι Blázquez κ.α., 2011, αναφέρουν ότι σε υψηλές θερμοκρασίες (εύρος μελέτης 25 – 80 °C) ευνοήθηκε η προσρόφηση.

1.3.2.4 Ο σίδηρος

Η χρήση πυρήνων (προπλυμένων με κρύο και με ζεστό νερό) μελετήθηκε για την απομάκρυνση του Fe από υδάτινα διαλύματα από τους Nieto κ.α., 2010. Σε μία νεότερη εργασία οι Hodaifa κ.α., 2013, μελέτησαν επιπλέον την επίδραση της έκπλυσης των πυρήνων με n-εξάνιο ή οξικό αιθυλεστέρα, στη βιορόφηση του Fe. Οι πυρήνες που είχαν υποστεί πλύση με ζεστό και κρύο νερό, παρουσίασαν τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Ωστόσο, όπως και στην περίπτωση του Cu και του Ni, η βιορόφηση του Fe από τους πυρήνες ($q_m = 1,20 \text{ mg / g}$) (Nieto κ.α., 2010, Hodaifa κ.α., 2013) βρέθηκε να είναι μικρότερη από αυτή που παρατηρήθηκε στις ελαιοπυρήνες ($q_m = 58,48 \text{ mg / g}$) (Al-Anber και Al-Anber, 2008). Η προσρόφηση ήταν γρήγορη (η ισορροπία επιτεύχθηκε στα 10 – 20 min) και περιγράφεται ικανοποιητικά και από τα μοντέλα ψευδοπρώτης και ψευδοδεύτερης τάξης. Η αύξηση

της θερμοκρασίας από τους 5 στους 70 °C αύξησε την προσρόφηση του Fe. Η θερμοδυναμική μελέτη έδειξε ότι η προσρόφηση του Fe ήταν αυθόρμητη και ενδόθερμη. Η παραγωγή ενεργών ανθράκων από πυρήνες με θέρμανση (συμβατική ή χρήση μικροκυμάτων) ελέγχθηκε επίσης για τη βιορόφηση Fe σε τιμή pH 5 (Alslaibi κ.α., 2014a, Alslaibi κ.α., 2014c). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέθοδος με τη χρήση μικροκυμάτων οδήγησε στη παρασκευή ενεργών ανθράκων με υψηλότερη ειδική επιφάνεια (BET) και μεγαλύτερο όγκο των πόρων.

1.3.2.5 Ο μόλυβδος

Η χρήση πυρήνων για την απομάκρυνση του Pb εξετάστηκε εκτενώς από διάφορους ερευνητές (Fiol κ.α., 2006, Martín-Lara κ.α., 2009, Blázquez κ.α., 2010). Οι Martín-Lara κ.α., 2013, για την βελτιστοποίηση της προσροφητικής ικανότητας των πυρήνων, προχώρησαν στην τροποποίησή τους με διαλύματα όξινα (2 M HNO₃, 2 M H₂SO₄) ή βασικά (2 M NaOH). Η προσροφητική ικανότητα των ακατέργαστων πυρήνων και των τροποποιημένων με H₂SO₄, HNO₃ και NaOH, ήταν 6,32, 15,15, 49,46, και 38,2 mg / g, στους 25 °C και σε τιμή pH 5. Τα αποτελέσματα των τροποποιήσεων δείχνουν ολοφάνερα τη βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας των πυρήνων. Η χρήση ενεργού άνθρακα προερχόμενου από τους πυρήνες (Attia κ.α., 2005, Ghazy και El-Morsy, 2009, Bohli κ.α., 2013, Alslaibi κ.α., 2014a) έδωσε καλύτερα αποτελέσματα με τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα να κυμαίνεται από 112,24 – 549,45 mg / g. Επιπροσθέτως, οι Ronda κ.α., 2014, κατέληξαν ότι σε διμεταλλικό σύστημα Pb – Cu, σε τιμή pH 5 και θερμοκρασία 25 °C, η βιορόφηση του Pb δεν επηρεάστηκε από την παρουσία του Cu.

1.3.2.6 Άλλα μέταλλα

Ενεργοί άνθρακες προερχόμενοι από πυρήνες παρασκευάστηκαν για την απομάκρυνση Al (Ghazy και El-Morsy, 2007) και Zn (Alslaibi κ.α., 2014c) από υδάτινα συστήματα. Η βιορόφηση του Al περιγράφεται ικανοποιητικά από τις ισόθερμες του Langmuir και του Freundlich ενώ του Zn μόνο από του Langmuir. Από τη μελέτη της κινητικής προκύπτει ότι η βιορόφησή τους ακολουθεί το μοντέλο

κινητικής ψευδοπρώτης τάξης και οι θετικές τιμές της ενθαλπίας δείχνουν τον ενδόθερμο χαρακτήρα της προσρόφησης.

1.3.3. Τα κλαδέματα ελαιοκομίας

Παρόλο που τα κλαδέματα ελαιοκομίας (OTPW) παράγονται σε μεγάλες ποσότητες στις ελαιοπαραγωγικές χώρες, λίγες εργασίες έχουν εστιάσει στη χρήση τους ως βιοροφητές. Ξεπερνώντας τις δυσκολίες της συλλογής τους και του τεμαχισμού τους, τα κλαδέματα ελαιοκομίας μπορούν να αποτελέσουν μία υποσχόμενη ανανεώσιμη πηγή με στόχο την παρασκευή βιοροφητών. Ακατέργαστα κλαδέματα ελαιοκομίας (OTPW) εξετάστηκαν για την βιορόφηση Cd, Cu και Pb (Blázquez κ.α., 2011, Uzunosmanoglu κ.α., 2011, Calero κ.α., 2013, Ronda κ.α., 2013). Τροποποιημένα κλαδέματα ελαιοκομίας με χημικά διαλύματα ελέγχθηκαν ως πρωτότυπα βιοροφητικά υλικά για την απομάκρυνση του Pb από υδάτινα διαλύματα από τους Calero κ.α., 2013.

Οι Calero κ.α., 2013, οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι η τροποποίηση των κλαδεμάτων ελιάς με χημικά διαλύματα (όξινα και βασικά) όπως: 1M H₂SO₄, 1 M HNO₃ και 1 M NaOH αύξησαν την προσροφητική ικανότητα των κλαδεμάτων ελιάς από 27,05 mg / g (ακατέργαστο υλικό) σε 121,60 mg / g (NaOH – OTPW).

1.3.4. Άλλα απόβλητα ελαιοκομίας (πχ. φύλλα)

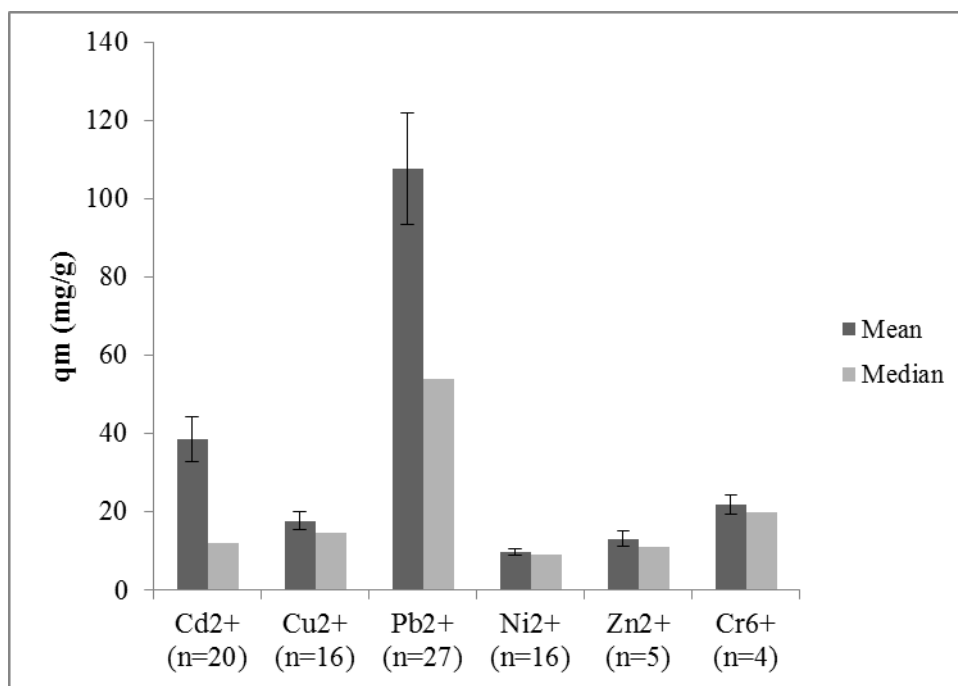
Τα φύλλα ελιάς έχουν χρησιμοποιηθεί ικανοποιητικά για τη προσρόφηση Cd (Hamdaoui, 2009, Awwad και Farhan, 2012). Ο Hamdaoui, 2009, σύγκρινε την παραδοσιακή ανάδευση με αναμίκτη καθώς και την ανάδευση με υπερήχους, για την απομάκρυνση του Cd από υδάτινα διαλύματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο συνδυασμός και των δύο αύξησε την προσροφητική ικανότητα των φύλλων ελιάς. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα υπολογιζόμενη από την ισόθερμη του Langmuir σε θερμοκρασία 25 °C και pH 5,3, για την παραδοσιακή ανάδευση, την χρήση υπερήχων και τον συνδυασμό και των δυο ήταν 42,19, 55,87 και 64,94 mg / g, αντίστοιχα. Ομοίως, η χρήση πούδρας φύλλων ελιάς, αναδείχθηκε αποτελεσματική για τη βιορόφηση Pb, Cu και Cd (Awwad και Farhan, 2012). Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα για τον Pb (pH 4, T = 30 °C), το Cu (pH 6, T = 30 °C) και για το Cd (pH 5, T = 30 °C) ήταν 119,05, 71,43 και 90,09 mg / g, αντίστοιχα.

1.3.5. Γενική τάση της βιορόφησης των βαρέων μετάλλων

Η βιορόφηση των βαρέων μετάλλων αναμένεται να είναι διαφορετική, ωστόσο, έπειτα από ταξινομήση 85 αναφορών που αφορούν στη μέγιστη προσροφητική ικανότητα (q_m της ισόθερμης του Langmuir) των βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα και τα υπολείμματα της βιομηχανίας ελαιολάδου, παρατηρείται μία ξεκάθαρη τάση (Σχήμα 1.2). Τη μεγαλύτερη βιορόφηση παρουσίασε ο Pb (μέση τιμή $q_m = 108 \text{ mg / g}$, διάμεσος τιμή = 54 mg / g) και ακολουθεί το Cd (μέση τιμή $q_m = 39 \text{ mg / g}$, διάμεσος τιμή = 12 mg / g). Τη χαμηλότερη προσρόφηση παρουσίασε το Ni (μέση τιμή $q_m = 10 \text{ mg / g}$, διάμεσος τιμή = 9 mg / g). Η τάση αυτή φαίνεται να σχετίζεται περισσότερο με τα χαρακτηριστικά των βαρέων μετάλλων παρά με τις προσροφητικές ιδιότητες των υλικών (Πίνακας 1.1). Όσο μεγαλύτερο είναι το ατομικό βάρος, η ηλεκτραρνητικότητα και το μέγεθος του ιόντος, τόσο μεγαλύτερη είναι και η προσρόφηση (Şengil και Özacar, 2009). Αντιθέτως, μεγάλες τιμές της ελεύθερης ενέργειας ενυδάτωσης υποδηλώνει ότι το ιόν του μετάλλου προτιμά να παραμείνει στην υδατική φάση αντί να προσροφηθεί στη στερεά φάση (Hui κ.α., 2005).

Πίνακας 1.1 Χαρακτηριστικές φυσικές και χημικές ιδιότητες των ιόντων Pb^{2+} , Ni^{2+} και Cd^{2+} .

Μέταλλο	Ιοντική ακτίνα pm	Ατομικό βάρος amu	Ηλεκτραρνητικότητα	Ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης Kcal / g-ion
Pb^{2+}	119	207,20	2,33	-357,8
Ni^{2+}	83	58,69	1,91	-494,2
Cd^{2+}	95	112,41	1,90	-430,5



Σχήμα 2.2 Μέσος όρος και διάμεσος της παραμέτρου q_m που αφορά στην προσρόφηση διαφόρων βαρέων μετάλλων από τα υλικά της βιομηχανίας ελαιολάδου. Τα αποτελέσματα προέρχονται από 88 αναφορές (Πίνακας 2, Παράρτημα 1). Ο μέσος όρος και η διάμεσος αναφέρονται λόγω του ότι οι τιμές q_m για τον Pb και το Cd δεν ακολουθούν κανονική κατανομή.

1.4. Οργανικοί ρύποι (χρωστικές, φαινολικές, φυτοφάρμακα)

1.4.1. Οι χρωστικές

Η παραγωγή και η εκτεταμένη χρήση των χρωστικών παγκοσμίως συμβάλλει στη δημιουργία αποβλήτων που συντελούν στη ρύπανση των υδάτων (Vijayaraghavan κ.α., 2013). Πάρα πολλά προβλήματα υγείας σχετίζονται με την ρύπανση των υδάτων από χρωστικές όπως αλλεργία, δερματίτιδα και καρκινογένεση (Bhatnagar κ.α., 2010). Οι χρωστικές παρόλο που είναι γενικά φαινολικές ενώσεις, εξετάζονται παρακάτω, σε ξεχωριστή παράγραφο. Η πλειονότητα των χρωστικών που παράγονται και χρησιμοποιούνται σήμερα είναι συνθετικές και η ξενοβιοτική φύση τους καταστέλλει τη μικροβιακή τους αποδόμηση. Επομένως κρίνεται αναγκαία η απομάκρυνση των χρωστικών πριν την διάθεση των αποβλήτων στους υδάτινους αποδέκτες.

Η απομάκρυνση της χρωστικής Methylene Blue από υδάτινα διαλύματα, εξετάστηκε με τη χρήση πυρηνόξυλου και κάρβουνου στερεού αποβλήτου προερχόμενου από τη βιομηχανία ελαιολάδου (Banat κ.α., 2007), ενεργών ανθράκων

από πυρήνες (Berrios κ.α., 2012) και ανθρακούχων υλικών αποτελούμενων από ρητίνη νεολάκης (novolac resin) και πυρήνες ελαιοκομίας (Ioannou και Simitzis, 2013). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση της χρωστικής ακολουθεί κινητική ψευδοδεύτερης τάξης και το κάρβουνο ($q_m = 62,7 \text{ mg / g}$) παρουσίασε μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα απ' ότι το πυρηνόξυλο ($q_m = 42,3 \text{ mg / g}$). Οι Berrios κ.α., 2012, αναφέρουν ότι η αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης από 50 σε 100 rpm οδήγησε σε αύξηση της προσρόφησης, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκληθεί εκρόφηση της χρωστικής Methylene Blue. Οι Ioannou και Simitzis, 2013, παρασκεύασαν ανθρακούχα υλικά συνδυάζοντας ρητίνη νεολάκης (N) και πυρήνες (B) σε αναλογία 20 / 80 και 40 / 60 w.w ακολουθώντας σκληροποίηση (c) των δειγμάτων και ανθρακοποίηση (C). Το υλικό NB40 / 60Cc, παρουσίασε την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα.

Οι χρωστικές αντίδρασης σχηματίζονται από το συνδυασμό (άζω) χρωμοφόρας ομάδας μαζί με ομάδες αντίδρασης όπως γλωροτριάζίνη, τριγλωροπυριμιδίνη κ.λ.π. (Aksu, 2005). Οι Akar κ.α., 2009, μελέτησαν τη προσρόφηση της χρωστικής Reactive Red 198 από ελαιοπυρήνα. Μέγιστη προσρόφηση ($q_m = 58,53 \text{ mg / g}$) παρατηρήθηκε σε pH 2 και η χημική ισορροπία επήλθε σε 40 min. Η προσρόφηση βρέθηκε να ακολουθεί κινητική ψευδοδεύτερης τάξης, ενώ η ισόθερμη του Langmuir αποδείχθηκε ότι εκφράζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Η μελέτη της θερμοδυναμικής έδειξε ότι η βιορόφηση είναι αυθόρμητη και ενδόθερμη αντίδραση.

Ενεργός άνθρακας από πυρηνόξυλο εξετάστηκε για την αποτελεσματικότητα του για την προσρόφηση της χρωστικής Lanaset Grey G από τους Baccar κ.α., 2010. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση περιγράφεται ικανοποιητικά από την ισόθερμη του Langmuir και η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ήταν $108,7 \text{ mg / g}$ σε pH 6 και θερμοκρασία $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Αύξηση της θερμοκρασίας από τους 10 στους $37 \text{ }^\circ\text{C}$ οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης και η μελέτη της κινητικής απέδειξε ότι η κινητική της αντίδρασης ακολουθεί το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης.

Η προσρόφηση της χρωστικής Black Dycem TTO από ενεργό άνθρακα προερχόμενο από χημικά ενεργοποιημένο πυρηνόξυλο μελετήθηκε από τους Baccar κ.α., 2013. Η προσρόφηση ολοκληρώθηκε σε 48 h και παρατηρήθηκε αύξηση όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 15 στους $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ήταν $146,31 \text{ mg / g}$ στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Τα δεδομένα έδειξαν ότι η προσρόφηση

ακολουθεί κινητική ψευδοδεύτερης τάξης και περιγράφεται από την ισόθερμη του Langmuir.

Οι Uğurlu κ.α., 2008, εξέτασαν την ικανότητα ενεργού άνθρακα ($ZnCl_2$ διάλυμα ενεργοποίησης) προερχόμενο από πυρήνες να προσροφά την χρωστική (άζω) Remazol Red B. Η προσρόφηση βρέθηκε να μειώνεται με αύξηση του pH από 3 σε 12, ενώ αυξήθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 35 °C. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ήταν 8,53 mg / g στους 25 °C σε 60 min. Τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από την ισόθερμη του Langmuir και το μοντέλο κινητικής ψευδοδεύτερης τάξης.

Η χρήση πυρήνων τροποποιημένων με διάλυμα 0,1 M NaOH, εξετάστηκε για την προσρόφηση της χρωστικής σαφρανίνης (Aziz κ.α., 2009b). Για το σκοπό αυτό διεξήχθησαν πειράματα διαλείποντος έργου μελετώντας την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου (25 – 600 mg / L), αρχικής τιμής pH του διαλύματος (4 – 10), του χρόνου ανάδευσης (5 – 180 min) και της θερμοκρασίας (25, 35 και 45 °C). Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα βρέθηκε να είναι 526,3 mg / g σε τιμή pH 6,8.

Στάχτη προερχόμενη από πυρήνες χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση της χρωστικής Reactive Blue 19 (άζω) από υδάτινα διαλύματα (Jamshidi κ.α., 2013). Μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε τιμή pH 4 και τα πειραματικά δεδομένα βρέθηκε να ακολουθούν το μοντέλο κινητικής ψευδοδεύτερης τάξης και την ισόθερμη του Langmuir.

1.4.2. Οι φαινολικές ενώσεις

Γενικά οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν προτεραιότητα για την παγκόσμια υγεία λόγω της αφθονίας τους στα ανθρωπογενή οικοσυστήματα και της υψηλής τοξικότητά τους ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Ahmaruzzaman, 2008). Η απόθεση αποβλήτων από διάφορες βιομηχανίες, τα οποία περιέχουν φαινολικές ενώσεις, στους υδάτινους αποδέκτες αποτελεί σημαντική απειλή για την παγκόσμια υγεία και την ποιότητα των νερών. Η υψηλή τοξικότητα, η συνεχώς αυξανόμενη παρουσία φαινολικών ενώσεων στο περιβάλλον καθώς και το αυστηρό νομικό πλαίσιο, έχουν παρακινήσει την επιστημονική κοινότητα στην έρευνα και ανάπτυξη διεργασιών για την απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων από τα απόβλητα. Απόβλητα και υπολείμματα της βιομηχανίας παραγωγής ελαιολάδου έχουν χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη για το σκοπό αυτό.

Η χρήση ξηρής ελαιοπυρήνας (OP-1), ξηρού πυρηνόξυλου (OP-2) και ξηρού πυρηνόξυλου που έχει υποστεί μερική ανάφλεξη (OP-3), ελέγχθηκαν για την προσρόφηση ολικών φαινολικών ενώσεων από τους Stasinakis κ.α., 2008. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στην περίπτωση των OP-1 και OP-2, ελευθερώθηκαν φαινολικές ενώσεις οδηγώντας σε αύξηση της υπολειμματικής ολικής τους συγκέντρωσης. Αντιθέτως, το υλικό OP-3 αντεπεξήλθε ικανοποιητικά στην προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων και η προσρόφηση ολοκληρώθηκε σε 5 h. Η προσρόφηση φαινολικών με παρουσία προσροφητικού υλικού 10 g / L και συγκέντρωση φαινολικών ουσιών 50 mg / L, ήταν μεγαλύτερη από 40% αναφέρουν σε άλλη εργασία τους οι Nesseris και Stasinakis, 2012.

Ενεργός άνθρακας (ενεργοποιημένος με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας) παραγόμενος από στερεό απόβλητο της βιομηχανίας παραγωγής ελαιολάδου, χρησιμοποιήθηκε αποτελεσματικά για την απομάκρυνση φαινολικών από υδάτινα διαλύματα (Aïouèche κ.α., 2000). Η αύξηση της ιοντικής ισχύος (προσθήκη NaCl) και της σκληρότητας του νερού (προσθήκη CaCO₃) μείωσε την προσροφητική ικανότητα του υλικού.

Οι Mameri κ.α., 2000, παρασκεύασαν ενεργούς άνθρακες από στερεό απόβλητο της βιομηχανίας παραγωγής ελαιολάδου αφού προηγήθηκε ανθρακοποίηση του υλικού στους 800 °C και ενεργοποίηση του με φυσικό τρόπο (CO₂, υδρατμούς ή αέρα). Μεγάλο μικροπορώδες και μεγάλη ειδική επιφάνεια BET (1500 m² / g) παρατηρήθηκε στην ενεργοποίηση με υδρατμούς. Αυτός είναι ο λόγος που το συγκεκριμένο υλικό παρουσίασε τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα (11,24 mg / g). Τα αποτελέσματα προσαρμόζονται ικανοποιητικά στην ισόθερμη του Freundlich.

Οι Ioannou και Simitzis, 2009, παρασκεύασαν ανθρακούχα υλικά συνδυάζοντας ρητίνη νεολάκης (N) και πυρήνες ελαιοκομίας (B) σε αναλογία 20 / 80 και 40 / 60 w.w ακολουθώντας σκληροποίηση (c) των δειγμάτων και ανθρακοποίηση (C). Τα υλικά ελέγχθηκαν ως προς την ικανότητά τους να προσροφούν φαινόλη και 3-νιτροφαινόλη, από υδάτινα διαλύματα. Σε όλες τις πειραματικές συνθήκες παρατηρήθηκε μεγαλύτερη προσρόφηση της φαινόλης απ' ό τι της 3-νιτροφαινόλης.

Κορμός ελιάς, κονιορτοποιήθηκε και υπέστη πλύσεις με διάφορα διαλύματα (όπως εξάνιο, αιθανόλη ή διχλωρομεθάνιο) με σκοπό τη απομάκρυνση φαινόλης, 2-χλωροφαινόλης, 3-χλωροφαινόλης, 4-χλωροφαινόλης, 2-νιτροφαινόλης, 4-νιτροφαινόλης και 2,4- δινιτροφαινόλης (El-Sheikh κ.α., 2013). Η μεγάλη προσρόφηση που παρατηρήθηκε οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την πρόπλυση των

δειγμάτων απομακρύνθηκαν ουσίες από την επιφάνεια του υλικού με αποτέλεσμα την ανάδειξη θέσεων εύκολης πρόσβασης από τα μόρια των υπό μελέτη ενώσεων. Η προσρόφηση περιγράφεται ικανοποιητικά από την ισόθερμη του Freundlich και η θερμοδυναμική μελέτη έδειξε ότι η προσρόφηση ήταν εξώθερμη αντίδραση. Εξαιρέση αποτελεί η προσρόφηση της 2-χλωροφαινόλης που ήταν ενδόθερμη.

Ενεργοί άνθρακες προερχόμενοι από πυρήνες με φυσικές (Nouri και Ouederni, 2013, Temdrara κ.α., 2011) ή χημικές μεθόδους (Aladham, 2012, Bohli κ.α., 2013, Nouri και Ouederni, 2013 Temdrara κ.α., 2011) ή συνδυασμός και των δύο (Temdrara κ.α., 2011) εξετάστηκαν ως προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση φαινολών από υδάτινα διαλύματα. Πειράματα διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν σε εύρος θερμοκρασίας 25 – 40 °C και τα πειραματικά δεδομένα βρέθηκαν να περιγράφονται ικανοποιητικά από την ισόθερμη του Langmuir (Temdrara κ.α., 2011, Aladham, 2012, Bohli κ.α., 2013, Nouri και Ouederni, 2013) και του Freundlich (Nouri και Ouederni, 2013). Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα q_m κυμάνθηκε από 4,60 – 333,3 mg / g.

1.4.3. Φυτοφάρμακα

Ελάχιστες αναφορές έχουν γίνει για την εφαρμογή των αποβλήτων και των υπολειμμάτων της βιομηχανίας ελαιολάδου για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων από υδάτινα διαλύματα. Πυρήνες ενεργοποιημένοι με συνδυασμό θερμικής (300 °C) και χημικής μεθόδου εξετάστηκαν για την προσρόφηση “drin” φυτοφαρμάκων (El Bakouri κ.α., 2009). Μέγιστη βιορόφηση παρατηρήθηκε για μέγεθος σωματιδίων 63 – 100 μm και η σειρά μέγιστης προσρόφησης ήταν εξής: aldrin > dieldrin > endrin. Η προσροφητική ικανότητα επηρεάστηκε αρνητικά από την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 10 στους 40 °C και η μελέτη κινητικής έδειξε ότι χημική ισορροπία επήλθε μέσα σε 240 min.

Αποτελεσματική χρήση πολυμερικού τμήματος από κατσίγαρο για την προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου Cyhalofop-butyl εξετάστηκε από τους Iorio κ.α., 2007. Η μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε τιμή pH 4,5 και με λόγο προσροφητικό υλικό / όγκος διαλύματος προσροφούμενης ουσίας ίσο με 0,5. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα όπως υπολογίστηκε από την ισόθερμη του Langmuir ήταν 43,68 mg / g σε τιμή pH 4 στους 20 °C.

1.5. Ραδιονουκλίδια

Τα ραδιονουκλίδια συσσωρεύονται είτε στα ανώτερα στρώματα (επιφανειακά) των εδαφών είτε στα ιζήματα των υδάτινων συστημάτων. Μπορούν εύκολα να εισαχθούν στην τροφική αλυσίδα προκαλώντας ιδιαίτερα προβλήματα (Das, 2012). Ελάχιστες αναφορές έχουν γίνει για την εφαρμογή των αποβλήτων και των υπολειμμάτων της βιομηχανίας ελαιολάδου για την απομάκρυνση ραδιονουκλιδίων από υδάτινα διαλύματα.

Οι Eroglu κ.α., 2009, και Yarıcı κ.α., 2011, παρατήρησαν ικανοποιητική προσρόφηση των ραδιονουκλιδίων Ga-67 και Ti-201 από ελαιοπυρήνα. Η προσρόφηση φαίνεται να έχει επιτευχθεί στα 120 min (Eroglu κ.α., 2009) και στα 10 min (Yarıcı κ.α., 2011) και βρέθηκε να είναι μέγιστη στις εξής συνθήκες: pH 10, T = 10 °C, μέγεθος σωματιδίων 0,150 – 0,212 mm και ποσότητα προσροφητικού υλικού 15 g / L.

Ελαιοπυρήνα ακατέργαστη ή ανθρακοποιημένη (1 h στους 500 °C) εξετάστηκε για την απομάκρυνση ¹³⁷Cs από υδάτινα διαλύματα (Omar και Abd El-Baset Attia, 2013). Η μελέτη της κινητικής έδειξε ότι τα 120 min είναι ικανοποιητικά ώστε να επιτευχθεί η χημική ισορροπία και τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από το μοντέλο κινητικής ψευδοδεύτερης τάξης. Το ποσοστό προσρόφησης ήταν 80% και 99% για την ακατέργαστη και την ανθρακοποιημένη ελαιοπυρήνα, αντίστοιχα. Τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από τις ισόθερμες των Langmuir, Freundlich και Dubinin Radushkevich (D-R). Πειράματα εκρόφησης έδειξαν ότι η χρήση HCl μπορεί να ανακτήσει το προσροφημένο ¹³⁷Cs ενισχύοντας την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του υλικού.

Ενεργοί άνθρακες χημικά ενεργοποιημένοι (ZnCl₂) εξετάστηκαν για την προσρόφηση ουράνιου και θορίου από νερά (Kütahyalı και Eral, 2010). Η μέγιστη προσρόφηση για το ουράνιο και το θόριο επιτεύχθηκε σε τιμές pH 6 και 4, αντίστοιχα (εύρος μελέτης pH = 2 – 7).

1.6. Η βιορόφηση ως προσέγγιση στην περίπτωση ρυπασμένων εδαφών

Απόβλητα και υπολείμματα της βιομηχανίας ελαιολάδου και κυρίως ελαιοπυρήνες, έχουν μελετηθεί σαν πρόσθετα εδάφους με σκοπό να μειώσουν τη διαθεσιμότητα κυρίως φυτοφαρμάκων (Πίνακας 5, Παράρτημα 1). Ο συνδυασμός

πειραμάτων διαλείποντος έργου μαζί με πειράματα έκπλυσης σε στήλες και πειράματα επώσεων με εδάφη μάρτυρες και με εδάφη στα οποία έχουν προστεθεί τα οργανικά υλικά, χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της διαθεσιμότητας των φυτοφαρμάκων.

Είναι κοινά αποδεκτό ότι η οργανική ουσία του εδάφους είναι ο κυρίως προσροφητής των μορίων των φυτοφαρμάκων, λειτουργεί ως μη πολικό μέσο με υψηλή σχέση (συγγένεια) για τυπικά μη πολικά μόρια φυτοφαρμάκων (Wauchop κ.α., 2002). Η εφαρμογή οργανικών υλικών στα εδάφη, επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση των φυτοφαρμάκων και οδηγεί σε μείωση της κινητικότητας τους στο εδαφικό σύστημα. Γενικά, στα εδαφικά κολλοειδή, η προσρόφηση ενός γεωργικού φαρμάκου, εκφράζεται από το συντελεστή προσρόφησης K_d ($K_d=C_s/C_i$), όπου C_s είναι η συγκέντρωση του γεωργικού φαρμάκου που έχει προσροφηθεί στο έδαφος και C_i είναι η συγκέντρωση στην ισορροπία του γεωργικού φαρμάκου στο εδαφικό διάλυμα. Υπάρχει ένας πιο αξιόπιστος συντελεστής, ο k_{oc} , ο οποίος αναφέρεται στο συντελεστή προσρόφησης (K_d) ο οποίος κανονικοποιείται ως προς την οργανική ουσία του εδάφους ($k_{oc}=K_d/f_{OC}$, όπου K_d είναι ο συντελεστής προσρόφησης και f_{OC} είναι το κλάσμα του οργανικού άνθρακα στο έδαφος). Ο συντελεστής αυτός δείχνει την τάση μιας οργανικής ουσίας να προσροφάται-μετακινείται στο έδαφος και είναι πιο αξιόπιστος αφού λαμβάνει υπόψη του την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικό άνθρακα (Koskinen και Harper, 1990).

Πειράματα διαλείποντος έργου, έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της προσρόφησης αγροχημικών ενώσεων από βιοροφητές. Σημαντικά ευρήματα, σχετικά με την εφαρμογή υπολειμμάτων και υποπροϊόντων προερχόμενων από τη βιομηχανία ελαιολάδου, στα εδάφη, περιλαμβάνονται στο Παράρτημα 1, Πίνακας 5. Η ισόθερμη του Freundlich, περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα της προσρόφησης, ενώ η ισόθερμη του Langmuir δεν εφαρμόζεται, επειδή η παραδοχή της μονοστρωματικής προσρόφησης δεν είναι ρεαλιστική στην περίπτωση της πολυπλοκότητας του εδαφικού περιβάλλοντος. Παρόλη την εφαρμογή των υποπροϊόντων της βιομηχανίας ελαιολάδου στα εδάφη για την προσρόφηση φυτοφαρμάκων, τα υλικά αυτά, δεν έχουν εφαρμοσθεί για άλλους σημαντικούς ρύπους όπως τα βαρέα μέταλλα.

Προφανώς, επειδή τα εδάφη είναι αποδέκτες φυτοφαρμάκων και ο κίνδυνος έκπλυσης αυτών των μορίων σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα είναι υψηλός, οδήγησε στην κατά προτεραιότητα μελέτη της χρήσης βιοροφητικών υλικών για τη μείωση της κινητικότητας των φυτοφαρμάκων στα εδάφη. Συγκριτικά, τα βαρέα μέταλλα μπορεί

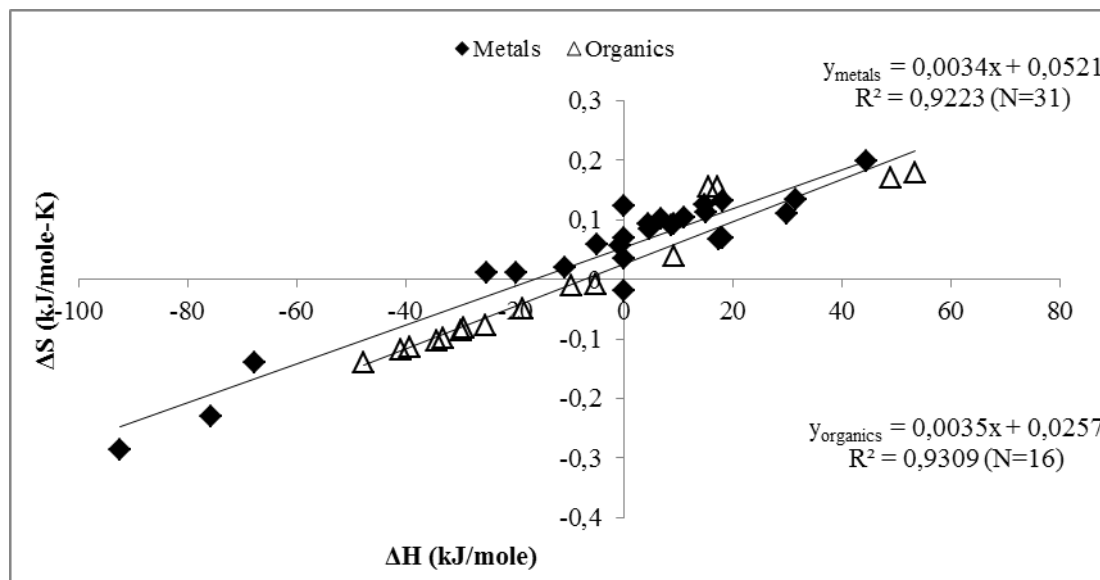
να δεσμευτούν ισχυρά στα εδαφικά κolloειδή (ιοντοανταλλακτικές επιφάνειες). Η μελέτη της επίδρασης βιοροφητών προερχόμενων από υλικά ελαιοκομίας στη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στα εδάφη θα μπορέσει να δώσει νέα γνώση στη διαχείριση εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα, ειδικότερα σε περιοχές που επικρατεί η καλλιέργεια της ελιάς.

1.7 Εκτίμηση των θερμοδυναμικών παραμέτρων. Μέτα-ανάλυση και ενδεχόμενα σφάλματα

Το γεγονός ότι η βιορόφηση είναι αυθόρμητη αντίδραση και επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την πρακτική αξιοποίηση βιοροφητικών υλικών σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές. Στην πλειονότητα των μελετών βιορόφησης, οι δυο παράμετροι αξιολογούνται με τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG^0), της ενθαλπίας (ΔH^0) και της εντροπίας (ΔS^0) από σειρά δεδομένων προσρόφησης σε διαφορετικές θερμοκρασίες (συνήθως τρεις) και στην κατάσταση ισορροπίας (Ramesh και Lee, 2005). Ωστόσο, από τη μελέτη της γραμμικής παλινδρόμησης τιμών ΔH^0 και ΔS^0 που προέρχονται από διαφορετικά συστήματα προσρόφησης, προκύπτει μία ολοφάνερη αντισταθμιστική επίδραση μεταξύ της εντροπίας και της ενθαλπίας. Σύμφωνα με τους Ramesh και Lee, 2005, και Liu και Lee, 2014, η γραμμικότητα των μεγεθών ειδικά για μη υδροφοβικές ουσίες, είναι αμφισβητήσιμη και αποδίδεται σε σφάλμα της μεθόδου επειδή τα μεγέθη ΔH^0 και ΔS^0 υπολογίζονται από τον ίδιο μαθηματικό τύπο.

Με αφορμή τα αποτελέσματα των παραπάνω ερευνητών, πραγματοποιήθηκε μέτα-ανάλυση στα δεδομένα της παρούσας επισκόπησης αξιοποιώντας τις τιμές ΔH^0 και ΔS^0 που προέρχονται από 31 μελέτες βιορόφησης βαρέων μετάλλων και 16 μελέτες βιορόφησης οργανικών ρύπων, με υλικά (υπολείμματα, απόβλητα) που προέρχονται από τη βιομηχανία ελαιολάδου (Παράρτημα 1, Πίνακας A1). Όπως φαίνεται στο σχετικό ΔH^0 και ΔS^0 διάγραμμα (Σχήμα 1.3), παρατηρείται μία έντονη γραμμικότητα και στις δύο περιπτώσεις, που υποδεικνύει ότι οι θερμοδυναμικοί παράμετροι πρέπει να αξιολογούνται με ιδιαίτερη προσοχή. Τα αποτελέσματα αυτής της μέτα-ανάλυσης των δεδομένων της επισκόπησης βρίσκονται σε συμφωνία με αντιφατικά αποτελέσματα μελετών που αναφέρουν για παράδειγμα ότι η βιορόφηση του Ni από στερεό υπόλειμμα προερχόμενο από την παραγωγή ελαιολάδου είναι είτε

αντίδραση αυθόρμητη και ενδόθερμη (Elouear κ.α., 2008, Nuhoglu και Malkoc, 2009) ή μη αυθόρμητη και εξώθερμη (Hawari κ.α., 2014).



Σχήμα 1.3. Γραμμική παλινδρόμηση των τιμών ενθαλπίας ΔH και εντροπίας ΔS από μελέτες που αφορούν στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων ($n = 31$) και οργανικών ρύπων ($n = 16$) από υλικά της βιομηχανίας ελαιολάδου. Τα αριθμητικά αποτελέσματα αυτών των μελετών, παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα 1 – Πίνακας A1.

1.8 Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές

Σε αυτήν τη βιβλιογραφική επισκόπηση, παρουσιάζεται και αξιολογείται ένας μεγάλος αριθμός εργασιών σχετικά με βιοροφητικά υλικά, συχνά τροποποιημένα, προερχόμενα από τη βιομηχανία παραγωγής ελαιολάδου. Αυτά τα βιοροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται για διάφορους τύπους ρύπων που βρίσκονται σε νερά, απόβλητα και εδάφη. Η προσρόφηση βρέθηκε να εξαρτάται από την προσροφούμενη ουσία ενώ από τις παραμέτρους που καθορίζουν την προσρόφηση (π.χ. θερμοκρασία, χρόνος ανάδευσης, αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα, αρχικό pH διαλύματος κ.α.) το pH βρέθηκε να είναι από τους πιο σημαντικούς παράγοντες. Παρότι οι πειραματικές συνθήκες της προσρόφησης και η τροποποίηση των υλικών ποικίλουν ευρέως, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1) Ως βιοροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως οι ελαιοπυρήνες και οι πυρήνες, ενώ τα κλαδέματα ελαιοκομίας έχουν μελετηθεί πολύ λιγότερο παρόλη τη μεγάλη διαθεσιμότητά τους και την υψηλή τους περιεκτικότητα σε λιγνίνη.

2) Τα περισσότερα βιοροφητικά υλικά παρουσιάζουν υψηλή προσροφητική ικανότητα για τα ιόντα μετάλλων για τα οποία έχουν γίνει οι περισσότερες μελέτες, ενώ λιγότερες είναι οι μελέτες που αφορούν στην απομάκρυνση χρωστικών, ραδιονουκλιδίων και φαινολικών ενώσεων από νερά και απόβλητα.

3) Στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων, βέλτιστες τιμές pH που παρατηρήθηκε μέγιστη προσρόφηση ήταν 5 – 6 εκτός από την περίπτωση του Cr που η μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε χαμηλότερες τιμές pH λόγω της επικράτησης των ανιονικών μορφών του στοιχείου.

4) Τα απόβλητα και τα υπολείμματα της βιομηχανίας ελαιολάδου αποδείχθηκαν ισχυρά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση κυρίως του Pb αλλά και του Cd από υδάτινα διαλύματα, ενώ δεν προσροφούν ικανοποιητικά τα μέταλλα Cu, Cr, Zn και κυρίως το Ni.

5) Ο ενεργός άνθρακας που προέρχεται από ακατέργαστα υλικά των υποπροϊόντων της βιομηχανίας ελαιολάδου, με ελάχιστες εξαιρέσεις, παρουσίασε βελτιωμένες προσροφητικές ικανότητες.

6) Εκτεταμένη κονιορτοποίηση και μείωση του μεγέθους των σωματιδίων των χρησιμοποιούμενων υλικών, οδηγεί σε αύξηση της ενεργής ειδικής επιφάνειας, με αποτέλεσμα την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας.

7) Στην περίπτωση των εδαφών, τα φυτοφάρμακα αποτελούν κύρια προτεραιότητα για τη μείωση της κινητικότητάς τους μέσω της βιορόφησης. Οι ελαιοπυρήνες (ακατέργαστες ή τροποποιημένες) είναι καλές υποψήφιες για την παραπάνω περίπτωση γιατί εκτός από την υψηλή προσροφητική τους ικανότητα, παράγονται σε μεγάλες ποσότητες και έχουν χαμηλό κόστος.

8) Οι θερμοδυναμικοί παράγοντες που βασίζονται σε σειρά πειραματικών δεδομένων στη χημική ισορροπία σε διάφορες θερμοκρασίες, πρέπει να αξιολογούνται με ιδιαίτερη προσοχή.

Υπάρχουν ακόμη αρκετοί τομείς που μπορούν να μελετηθούν σε μελλοντικές εργασίες όπως: α) η απόδοση των προσροφητικών υλικών σε πολύ-μεταλλικό σύστημα ρύπων, β) η εξομοίωση του μηχανισμού της προσρόφησης μέσω μηχανικών μοντέλων, γ) η απόδοση των βιοροφητικών υλικών σε πραγματικά απόβλητα, δ) η

δυνατότητα ανάκτησης των βαρέων μετάλλων από τα βιοροφητικά υλικά και ε) η απόδοση της βιορόφησης με πειράματα συνεχούς ροής.

Από την παρούσα επισκόπηση προκύπτει ότι για την ικανοποιητική σύγκριση, αξιολόγηση και αξιοποίηση των αποτελεσμάτων εργασιών που μελετούν την προσρόφηση οργανικών ρύπων και βαρέων μετάλλων από υλικά που προέρχονται από την βιομηχανία ελαιολάδου, απαιτείται η διαμόρφωση ενός γενικού πρωτοκόλλου κοινής πειραματικής πρακτικής. Γενικά, τα υποπροϊόντα της βιομηχανίας ελαιολάδου υπόκεινται σε διάφορες τροποποιήσεις, οι πειραματικές συνθήκες και οι διαδικασίες τροποποίησης των υλικών δεν αναφέρονται με ικανοποιητική ακρίβεια και σε πολλές εργασίες σχετικές με το θέμα δεν ακολουθούνται πρότυπες αναφορές. Συνεπώς, έχοντας ως στόχο τη βελτιστοποίηση της έρευνας και του οφέλους προς την κοινωνία που μπορεί να προκύψει από αυτή, προτείνεται οι μελλοντικές μελέτες να περιλαμβάνουν: α) τα βασικά χαρακτηριστικά των υλικών (μέγεθος σωματιδίων, ειδική επιφάνεια BET, ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, βασική στοιχειακή ανάλυση), β) αλλαγές των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών μετά από φυσικές-χημικές και βιολογικές τροποποιήσεις των πρωταρχικών υλικών, γ) στην περίπτωση της μελέτης τροποποιημένων υλικών θα πρέπει να περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη των αρχικών υλικών κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, με στόχο την κατανόηση των αποτελεσμάτων που επέφεραν οι τροποποιήσεις των υλικών, δ) το pH θα πρέπει να μετράται στην χημική ισορροπία και όχι στις αρχικές συνθήκες και ε) θα πρέπει να πραγματοποιούνται διαδικασίες ανάκτησης των βαρέων μετάλλων από τα βιοροφητικά υλικά με ταυτόχρονο έλεγχο και συζήτηση ενδεχόμενων μηχανισμών προσρόφησης.

Βιβλιογραφία

- Abdelkreem, M. 2013. Adsorption of phenol from industrial wastewater using olive mill waste. *APCBEE Procedia*, 5, 349-357.
- Ahmaruzzaman, M. 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143, 48-67.
- Aioueche, F., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Piron, D. & Mameri, N. 2000. Electro-activation of granular carbon from olive mill solid residue. *Environmental Technology*, 21, 1215-1221.
- Akar, T., Tosun, I., Kaynak, Z., Ozkara, E., Yeni, O., Sahin, E. N. & Akar, S. T. 2009. An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1217-1225.
- Aksu, Z. 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 40, 997-1026.
- Aladham, R. a. F. 2012. Removal of polyphenols from olive mill wastewater using activated olive stones. Faculty of Graduate Studies Removal of Polyphenols from Olive Mill Wastewater using Activated Olive Stones By Ruba Abdelrahman Farid Aladham Supervisor Dr. Hafez Q. Shaheen Co-Supervisor Dr. Shehdeh W. Jodeh This Thesis is Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master in Water and Environmental Engineering, Faculty of Graduate Studies, An-Najah National University.
- Al-Anber, Z. A. & Al-Anber, M. A. 2008. Thermodynamics and kinetic studies of iron (III) adsorption by olive cake in a batch system. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 52, 108-115.
- Albadarin, A. B., Ala'a, H., Al-Laqtah, N. A., Walker, G. M., Allen, S. J. & Ahmad, M. N. 2011. Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chemical Engineering Journal*, 169, 20-30.
- Albadarin, A. B., Mangwandi, C., Walker, G. M., Allen, S. J., Ahmad, M. N. & Khraisheh, M. 2013. Influence of solution chemistry on Cr (VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. *Journal of Environmental Management*, 114, 190-201.
- Albarrán, A., Celis, R., Hermosín, M., López-Piñero, A. & Cornejo, J. 2004. Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere*, 54, 717-724.
- Albarrán, A., Celis, R., Hermosín, M., López-Piñero, A., Ortega-Calvo, J. & Cornejo, J. 2003. Effects of solid olive-mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. *Soil Use and Management*, 19, 150-156.
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A. & Abu Foul, A. 2014c. Preparation of activated carbon from olive stone waste: optimization study on the removal of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , and Zn^{2+} from aqueous solution using response surface methodology. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35, 913-925.
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A. & Foul, A. A. 2013. Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 589-599.
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A. & Foul, A. A. 2014a. Comparison of activated carbon prepared from olive stones by microwave and conventional

- heating for iron (II), lead (II), and copper (II) removal from synthetic wastewater. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33, 1074-1085.
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A. & Foul, A. A. 2014b. Microwave irradiated and thermally heated olive stone activated carbon for nickel adsorption from synthetic wastewater: a comparative study. *AIChE Journal*, 60, 237-250.
- Attia, A., Khedr, S. & Elkholy, S. 2010. Adsorption of chromium ion (VI) by acid activated carbon. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27, 183-193.
- Attia, A. A., Shouman, M. A. & El-Nabarawy, T. 2005. Sorption of Pb²⁺ Ions on to Activated Carbon Prepared from Olive Stones. *Carbon Letters*, 6, 141-147.
- Awwad, A. M. & Farhan, A. M. 2012. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamics of Biosorption of Lead (II) Copper (II) and Cadmium (II) Ions from Aqueous Solutions onto Olive Leaves Powder. *American Journal of Chemistry*, 2, 238-244.
- Aziz, A., Elandaloussi, E. H., Belhalfaoui, B., Ouali, M. S. & De Ménorval, L. C. 2009a. Efficiency of succinylated-olive stone biosorbent on the removal of cadmium ions from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73, 192-198.
- Aziz, A., Ouali, M. S., Elandaloussi, E. H., De Menorval, L. C. & Lindheimer, M. 2009b. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 441-447.
- Azouaou, N., Sadaoui, Z. & Mokaddem, H. 2008. Removal of cadmium from aqueous solution by adsorption on vegetable wastes. *Journal of Applied Sciences*, 8, 4638-4643.
- Babakhouya, N., Boughrara, S. & Abad, F. 2010. Kinetics and thermodynamics of Cd (II) ions sorption on mixed sorbents prepared from olive stone and date pit from aqueous solution. *American Journal of Environmental Sciences*, 6, 470-476
- Baccar, R., Blázquez, P., Bouzid, J., Feki, M., Attiya, H. & Sarrà, M. 2013. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by-product. *Fuel Processing Technology*, 106, 408-415.
- Baccar, R., Blázquez, P., Bouzid, J., Feki, M. & Sarrà, M. 2010. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. *Chemical Engineering Journal*, 165, 457-464.
- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Ahmad, R. & Bni-Khalid, F. 2007. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresource Technology*, 98, 3017-3025.
- Berrios, M., Martin, M. A. & Martin, A. 2012. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 780-784.
- Bhatnagar, A., Kaczala, F., Hogland, W., Marques, M., Paraskeva, C. A., Papadakis, V. G. & Sillanpää, M. 2014. Valorization of solid waste products from olive oil industry as potential adsorbents for water pollution control—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 268-298.
- Bhatnagar, A. & Sillanpää, M. 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical Engineering Journal*, 157, 277-296.
- Bhatnagar, A., Vilar, V. J., Botelho, C. M. & Boaventura, R. A. 2010. Coconut-based biosorbents for water treatment—a review of the recent literature. *Advances in Colloid and Interface Science*, 160, 1-15.

- Bhatnagar, A., Vilar, V. J., Botelho, C. M. & Boaventura, R. A. 2011. A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environmental Technology*, 32, 231-249.
- Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G. & Martín-Lara, M. 2010. Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. *Chemical Engineering Journal*, 160, 615-622.
- Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G. & Martín-Lara, M. 2011. Batch and continuous packed column studies of chromium (III) biosorption by olive stone. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30, 576-585.
- Blázquez, G., Martín-Lara, M., Tenorio, G. & Calero, M. 2011. Batch biosorption of lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, 168, 170-177.
- Bohli, T., Fiol, N., Villaescusa, I. & Ouederni, A. 2013. Adsorption on activated carbon from olive stones: kinetics and equilibrium of phenol removal from aqueous solution. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 4, 1-5.
- Bohli, T., Ouederni, A., Fiol, N. & Villaescusa, I. 2012. Uptake of Cd^{2+} and Ni^{2+} metal ions from aqueous solutions by activated carbons derived from waste olive stones. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 3, 232-236.
- Bohli, T., Villaescusa, I. & Ouederni, A. 2013. Comparative study of bivalent cationic metals adsorption Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) on olive stones chemically activated carbon. *Journal of Chemical Engineering Process & Technology*, 4, 1-7.
- Bouazid, J., Elouear, Z., Ksibi, M., Feki, M. & Montiel, A. 2008. A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 838-845.
- Cabrera, A., Cox, L., Fernández-Hernández, A., Civantos, C. G.-O. & Cornejo, J. 2009. Field appraisalment of olive mills solid waste application in olive crops: effect on herbicide retention. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 132, 260-266.
- Cabrera, A., Cox, L., Velarde, P., Koskinen, W. C. & Cornejo, J. 2007. Fate of diuron and terbuthylazine in soils amended with two-phase olive oil mill waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 4828-4834.
- Calero De Hoces, M., Hernáinz Bermúdez De Castro, F., Blázquez García, G. & Tenorio Rivas, G. 2006. Equilibrium modeling of removal of cadmium ions by olive stones. *Environmental Progress*, 25, 261-266.
- Calero, M., Pérez, A., Blázquez, G., Ronda, A. & Martín-Lara, M. A. 2013. Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecological Engineering*, 58, 344-354.
- Chouchene, A., Jeguirim, M. & Trouvé, G. 2014. Biosorption performance, combustion behavior, and leaching characteristics of olive solid waste during the removal of copper and nickel from aqueous solutions. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16, 979-986.
- Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. & Mer'eb, M. 2002. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 6, 533-540.
- Das, N. 2012. Remediation of radionuclide pollutants through biosorption—an overview. *CLEAN—Soil, Air, Water*, 40, 16-23.

- Delgado-Moreno, L., Almendros, G. & Peña, A. 2007. Raw or incubated olive-mill wastes and its biotransformed products as agricultural soil amendments Effect on sorption-desorption of triazine herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 836-843.
- Delgado-Moreno, L. & Peña, A. 2008. Sorption/desorption behaviour of sulfonylurea herbicides as affected by the addition of fresh and composted olive cake to soil. *Weed Research*, 48, 461-469.
- Delgado-Moreno, L., Peña, A. & Almendros, G. 2010. Contribution by different organic fractions to triazines sorption in Calcaric Regosol amended with raw and biotransformed olive cake. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 93-99.
- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F. & Michaud, P. 2013. Olive mill wastes: biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry*, 48, 1532-1552.
- Doyurum, S. & Çelik, A. 2006. Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions by olive cake. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 22-28.
- Ehaliotis, C., Papadopoulou, K., Kotsou, M., Mari, I. & Balis, C. 1999. Adaptation and population dynamics of *Azotobacter vinelandii* during aerobic biological treatment of olive-mill wastewater. *FEMS Microbiology Ecology*, 30, 301-311.
- El Bakouri, H., Usero, J., Morillo, J. & Ouassini, A. 2009. Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Bioresource Technology*, 100, 4147-4155.
- El-Hamouz, A., Hilal, H. S., Nassar, N. & Mardawi, Z. 2007. Solid olive waste in environmental cleanup: Oil recovery and carbon production for water purification. *Journal of Environmental Management*, 84, 83-92.
- Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N. & Amor, R. B. 2009. Study of adsorbent derived from exhausted olive pomace for the removal of Pb²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solutions. *Environmental Engineering Science*, 26, 767-774.
- Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M. & Montiel, A. 2008. The use of exhausted olive cake ash (EOCA) as a low cost adsorbent for the removal of toxic metal ions from aqueous solutions. *Fuel*, 87, 2582-2589.
- El-Sheikh, A. H., Newman, A. P., Said, A. J., Alzawahreh, A. M. & Abu-Helal, M. M. 2013. Improving the adsorption efficiency of phenolic compounds into olive wood biosorbents by pre-washing with organic solvents: Equilibrium, kinetic and thermodynamic aspects. *Journal of Environmental Management*, 118, 1-10.
- Eroglu, H., Yapici, S., Nuhoglu, C. & Varoglu, E. 2009. Biosorption of Ga-67 radionuclides from aqueous solutions onto waste pomace of an olive oil factory. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 729-738.
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N. & Ismadji, S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616-645.
- Fernando, A., Monteiro, S., Pinto, F. & Mendes, B. 2009. Production of biosorbents from waste olive cake and its adsorption characteristics for Zn²⁺ ion. *Sustainability*, 1, 277-297.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J. & Serarols, J. 2006. Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology*, 50, 132-140.
- Gámiz, B., Celis, R., Cox, L., Hermosín, M. & Cornejo, J. 2012. Effect of olive-mill waste addition to soil on sorption, persistence, and mobility of herbicides used in Mediterranean olive groves. *Science of the Total Environment*, 429, 292-299.

- Gámiz, B., Celis, R., Hermosín, M. C. & Cornejo, J. 2013. Effect of olive-mill waste addition to agricultural soil on the enantioselective behavior of the chiral fungicide metalaxyl. *Journal of Environmental Management*, 128, 92-99.
- Gharaibeh, S., Moore, S. & Buck, A. 1998. Effluent treatment of industrial wastewater using processed solid residue of olive mill products and commercial activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71, 291-298.
- Ghazy, S. & El-Morsy, S. 2007. Removal of aluminum from water samples by sorption onto powdered activated carbon prepared from olive stones. *Carbon Letters*, 8, 191-198.
- Ghazy, S. & El-Morsy, S. 2009. Sorption of lead from aqueous solution by modified activated carbon prepared from olive stones. *African Journal of Biotechnology*, 8, 4140-4148.
- Hamdaoui, O. 2009. Removal of cadmium from aqueous medium under ultrasound assistance using olive leaves as sorbent. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48, 1157-1166.
- Hawari, A., Khraisheh, M. & Al-Ghouti, M. A. 2014. Characteristics of olive mill solid residue and its application in remediation of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution: Mechanistic study. *Chemical Engineering Journal*, 251, 329-336.
- Hawari, A., Rawajfih, Z. & Nsour, N. 2009. Equilibrium and thermodynamic analysis of zinc ions adsorption by olive oil mill solid residues. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1284-1289.
- Hodaifa, G., Ochando-Pulido, J., Alami, S. B. D., Rodriguez-Vives, S. & Martinez-Ferez, A. 2013. Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones. *Industrial Crops and Products*, 49, 526-534.
- Hubbe, M. A., Hasan, S. H. & Ducoste, J. J. 2011. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. 1. Metals. *BioResources*, 6, 2161-2287.
- Hui, K., Chao, C. & Kot, S. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 127, 89-101.
- Ioannou, Z. & Simitzis, J. 2009. Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 954-964.
- Ioannou, Z. & Simitzis, J. 2013. Production of carbonaceous adsorbents from agricultural by-products and novolac resin under a continuous countercurrent flow type pyrolysis operation. *Bioresource Technology*, 129, 191-199.
- Iorio, M., Sannino, F., Martino, A. D., Pinna, M., Capasso, R., Del Re, A., Capri, E., Fragoulis, G. & Trevisan, M. Removal of Cyhalofop acid from aqueous solutions by sorption on polymerin. 13th Symposium Pesticide Chemistry, Piacenza, Italy, 3-6 September 2007., 2007. La Goliardica Pavese srl, 607-613.
- Jamshidi, B., Ehrampoush, M. H. & Dehvari, M. 2013. Utilization of olive kernel ash in removal of RB19 from synthetic textile wastewater. *Journal of Environmental Treatment Techniques*, 1, 150-156.
- Koskinen, W. C. & Harper, S. S. 1990. The retention process: mechanisms. In: CHANG, H. H. (ed.) *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison: Soil Science Society of America.

- Kula, I., Uğurlu, M., Karaoğlu, H. & Celik, A. 2008. Adsorption of Cd (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresource Technology*, 99, 492-501.
- Kütahyalı, C. & Eral, M. 2010. Sorption studies of uranium and thorium on activated carbon prepared from olive stones: kinetic and thermodynamic aspects. *Journal of Nuclear Materials*, 396, 251-256.
- Liu, X. & Lee, D.-J. 2014. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. *Bioresource Technology*, 160, 24-31.
- López-Piñeiro, A., Albarrán, A., Cabrera, D., Peña, D. & Becerra, D. 2012. Environmental fate of terbuthylazine in soils amended with fresh and aged final residue of the olive-oil extraction process. *International Journal of Environmental Research*, 6, 933-944.
- López-Piñeiro, A., Albarrán, A., Cabrera, D., Peña, D. & Nunes, J. M. R. 2011. De-oiled two-phase olive mill waste application impact on phosphorus sorption and fractionation in a Mediterranean soil under olive production. *Soil Science*, 176, 22-32.
- López-Piñeiro, A., Cabrera, D., Albarrán, A. & Peña, D. 2011. Influence of two-phase olive mill waste application to soil on terbuthylazine behaviour and persistence under controlled and field conditions. *Journal of Soils and Sediments*, 11, 771-782.
- López-Piñeiro, A., Cabrera, D., Peña, D., Albarrán, A. & Rato Nunes, J. 2009. Phosphorus adsorption and fractionation in a two-phase olive mill waste amended soil. *Soil Science Society of America Journal*, 73, 1539-1544.
- López-Piñeiro, A., Peña, D., Albarrán, A., Becerra, D. & Sánchez-Llerena, J. 2013. Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with olive mill waste of different degrees of organic matter maturity. *Journal of Environmental Management*, 122, 76-84.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y. & Dundar, M. 2006. Adsorption of chromium (VI) on pomace—an olive oil industry waste: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 142-151.
- Mameri, N., Aiouche, F., Belhocine, D., Grib, H., Lounici, H., Piron, D. L. & Yahiat, Y. 2000. Preparation of activated carbon from olive mill solid residue. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75, 625-631.
- Martín, J. F. G., Cuevas, M., Bravo, V. & Sánchez, S. 2010. Ethanol production from olive prunings by autohydrolysis and fermentation with *Candida tropicalis*. *Renewable Energy*, 35, 1602-1608.
- Martín-Lara, M., Blázquez, G., Ronda, A., Pérez, A. & Calero, M. 2013. Development and characterization of biosorbents to remove heavy metals from aqueous solutions by chemical treatment of olive stone. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 10809-10819.
- Martín-Lara, M., Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G. & Tenorio, G. 2009. Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal*, 44, 151-159.
- Molina-Alcaide, E. & Yáñez-Ruiz, D. R. 2008. Potential use of olive by-products in ruminant feeding: A review. *Animal Feed Science and Technology*, 147, 247-264.
- Nesseris, G. K. & Stasinakis, A. S. 2012. Investigation of municipal and olive mill wastewater co-treatment in activated sludge–powdered activated carbon (AS-PAC) systems. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87, 540-545.
- Niaounakis, M. & Halvadakis, C. P. 2006. *Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey 2nd Edition*, Elsevier.

- Nieto, L. M., Alami, S. B. D., Hodaifa, G., Faur, C., Rodríguez, S., Giménez, J. A. & Ochando, J. 2010. Adsorption of iron on crude olive stones. *Industrial Crops and Products*, 32, 467-471.
- Nouri, H. & Ouederni, A. 2013. Modeling of the dynamics adsorption of phenol from an aqueous solution on activated carbon produced from olive stones. *Journal Chemical Engineering & Process Technology*, 4, 254–261.
- Nuhoglu, Y. & Malkoc, E. 2009. Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni (II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresource Technology*, 100, 2375-2380.
- Okoro, I. & Okoro, S. 2011. Agricultural by products as green chemistry absorbents for the removal and recovery of metal ions from waste-water environments. *Continental Journal of Water, Air and Soil Pollution*, 2, 15-22.
- Omar, H. & Attia, L. 2013. Kinetic and Equilibrium Studies of Cesium-137 Adsorption on Olive Waste from Aqueous Solutions. *The Arab Journal of Nuclear Sciences and Application*, 46, 58-70.
- Pagnanelli, F., Toro, L. & Veglio, F. 2002. Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study. *Waste Management*, 22, 901-907.
- Pattara, C., Cappelletti, G. & Cichelli, A. 2010. Recovery and use of olive stones: commodity, environmental and economic assessment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 1484-1489.
- Pellera, F.-M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J.-Y. & Gidaracos, E. 2012. Adsorption of Cu (II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Environmental Management*, 96, 35-42.
- Peña, D., Albarrán, Á., López-Piñeiro, A., Rato-Nunes, J. M., Sánchez-Llerena, J. & Becerra, D. 2013. Impact of oiled and de-oiled olive mill waste amendments on the sorption, leaching, and persistence of S-metolachlor in a calcareous clay soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 48, 767-775.
- Ragni, M., Melodia, L., Bozzo, F., Colonna, M., Megna, V., Toteda, F. & Vicenti, A. 2003. Use of a de-stoned olive pomace in feed for heavy lamb production. *Italian Journal of Animal Science (Italy)*, 485-487.
- Ramesh, A., Lee, D. & Wong, J. 2005. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 588-592.
- Redondo-Gómez, S., Cox, L., Cornejo, J. & Figueroa, E. 2007. Combined effect of diuron and simazine on photosystem II photochemistry in a sandy soil and soil amended with solid olive-mill waste. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 42, 249-254.
- Repullo, M., Carbonell, R., Hidalgo, J., Rodríguez-Lizana, A. & Ordóñez, R. 2012. Using olive pruning residues to cover soil and improve fertility. *Soil and Tillage Research*, 124, 36-46.
- Ronda, A., Martín-Lara, M., Calero, M. & Blázquez, G. 2013. Analysis of the kinetics of lead biosorption using native and chemically treated olive tree pruning. *Ecological Engineering*, 58, 278-285.
- Ronda, A., Martín-Lara, M. Á., Blázquez, G., Bachs, N. M. & Calero, M. 2014. Copper biosorption in the presence of lead onto olive stone and pine bark in batch and continuous systems. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33, 192-204.

- Rouibah, K., Meniai, A.-H., Rouibah, M. T., Deffous, L. & Lehocine, M. B. 2009. Elimination of chromium (VI) and cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption onto olive stones. *Open Chemical Engineering Journal*, 3, 41-48.
- Salem, Z. & Allia, K. 2008. Cadmium biosorption on vegetal biomass. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6.
- Şengil, İ. A. & Özacar, M. 2009. Competitive biosorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1488-1494.
- Shen, Y.-S., Wang, S.-L., Huang, S.-T., Tzou, Y.-M. & Huang, J.-H. 2010. Biosorption of Cr (VI) by coconut coir: Spectroscopic investigation on the reaction mechanism of Cr (VI) with lignocellulosic material. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 160-165.
- Singha, B., Naiya, T. K., Kumar Bhattacharya, A. & Das, S. K. 2011. Cr (VI) Ions Removal from Aqueous Solutions Using Natural Adsorbents–FTIR Studies. *Journal of Environmental Protection*, 2, 729-735
- Stasinakis, A. S., Elia, I., Petalas, A. V. & Halvadakis, C. P. 2008. Removal of total phenols from olive-mill wastewater using an agricultural by-product, olive pomace. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 408-413.
- Temdrara, L., Khelifi, A., Djafer, A. & Addoun, A. Study of development of porosity of activated carbon for elimination of organic pollutant in aqueous solution. *Smallwat 3rd International Conference, University of Hassiba Benbouali, Algeria, 2011.*
- Uğurlu, M., Gürses, A. & Açıkyıldız, M. 2008. Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 228-235.
- Uzunosmanoglu, O., Uyanik, A. & Engin, M. S. 2011. The removal of cadmium (II), copper (II) and lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20, 3135-3140.
- Vijayaraghavan, J., Basha, S. S. & Jegan, J. 2013. A review on efficacious methods to decolorize reactive azo dye. *Journal of Urban and Environmental Engineering (JUEE)*, 7, 30–47.
- Wauchope, R. D., Yeh, S., Linders, J. B. H. J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z. & Lane, M. 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, 58, 419-445.
- Yapici, S., Eroglu, H. & Varoglu, E. 2011. Bio-sorption of Tl-201 radionuclide on olive pomace. *Applied Radiation and Isotopes*, 69, 614-622.
- Youssef, A., El-Nabarawy, T. & El-Shafey, E. 2006. Modified activated carbons from olive stones for the removal of heavy metals. *Carbon Letters*, 7, 1-8.

Κεφάλαιο 2

2.1 Πειράματα προσρόφησης

2.1.1 Υλικά

Τα κλαδέματα ελαιοκομίας (**Olive Tree Pruning Waste**) προέρχονται από την περιοχή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Αφού τεμαχίστηκαν με ειδικό μηχάνημα, πλύθηκαν ελαφρά για την απομάκρυνση ξένων ουσιών με απιονισμένο νερό, στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε αεροζήρανση και τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 50 °C, μέχρι σταθεροποίηση του βάρους τους. Έπειτα, το ξηρανθέν δείγμα κονιορτοποιήθηκε και για την ομογενοποίηση της διαμέτρου των κόκκων των ΟΤΡW, το τελικό δείγμα πέρασε από κόσκινο 0,5 mm. Αυτό το κλάσμα του υλικού (<0,5 mm) χρησιμοποιήθηκε για όλα τα πειράματα της βιορόφησης και στα πειράματα των επώασεων.

Για την παρασκευή του κομπόστ, 180 kg τεμαχισμένων ΟΤΡW, τοποθετήθηκαν σε ειδικούς κάδους κομποστοποίησης. Στον πάτο του κάδου, τοποθετήθηκε δίχτυ, έτσι ώστε να επιτρέπεται ο παθητικός αερισμός του δείγματος. Κατά την κομποστοποίηση των οργανικών υλικών, ο λόγος C / N επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό αποδόμησης. Ο ιδανικός λόγος C / N κυμαίνεται μεταξύ 25 – 30, αφού θεωρείται ότι οι μικροοργανισμοί χρειάζονται περίπου μια μονάδα αζώτου για κάθε 30 μέρη άνθρακα που αποδομούν για να παραμείνουν ενεργοί (Chowdhury κ.α., 2013). Στους ιστούς των μικροοργανισμών, ο λόγος C / N κυμαίνεται από 5 : 1 έως 10 : 1. Τα βακτήρια έχουν γενικά περισσότερη πρωτεΐνη από τους μύκητες, και συνεπώς και μικρότερο λόγο C / N. Επομένως, οι μικροοργανισμοί που αυξάνονται ραγδαία στα αρχικά στάδια της κομποστοποίησης πρέπει να ενσωματώνουν στα κύτταρά τους κατά μέσο όρο οκτώ μέρη άνθρακα για κάθε ένα μέρος αζώτου. Λόγω του ότι μόνο το 1 / 3 περίπου του άνθρακα που μεταβολίζεται από τα μικρόβια ενσωματώνεται στα κύτταρά τους (το υπόλοιπο εκπνέεται και χάνεται ως CO₂), τα μικρόβια χρειάζεται να βρουν περίπου 1 g N για κάθε 24 g C που αποδομούν. Αυτή η ανάγκη οδηγεί πρακτικά σε επίσχεση της μικροβιακής δραστηριότητας και της αναπαραγωγής αποδομητών (κυρίως προβλήματα στην πρωτεϊνοσύνθεση) όταν ο λόγος C / N στα αποδομούμενα υλικά του κομποστοωρού ξεπερνά το 25 - 30. Για το λόγο αυτό προσθέτουμε άζωτο σε εύκολα αφομοιώσιμη μορφή. Εάν πάλι ο λόγος C

/ N είναι αρκετά χαμηλός (π.χ. C / N=10 - 15) και ο οργανικός άνθρακας εύκολα αποδομήσιμος (χωρίς μεγάλη περιεκτικότητα σε λιγνίνες) τότε μπορεί να έχουμε συσσώρευση ταχέως εκλυόμενης αμμωνίας που δεν επανακινητοποιείται. Υπερβολική ποσότητα αμμωνίας μπορεί επίσης να αποβεί ιδιαίτερα τοξική, παρεμποδίζοντας έτσι την διαδικασία της κομποστοποίησης (USEPA, 1994). Οι παραπάνω λόγοι είναι η αιτία κατά την οποία πριν την έναρξη της κομποστοποίησης προστίθεται ποσότητα αζωτούχου λιπάσματος για τη διόρθωση του λόγου C / N στο $\approx 30/1$. Η νιτρική αμμωνία είναι μια καλή επιλογή διότι έχει σχετικά χαμηλό κόστος και παρέχει έναν καλό συνδυασμό αμμωνιακής μορφής N (που αφομοιώνεται με μικρότερο ενεργειακό κόστος από τους μικροοργανισμούς αλλά είναι τοξική σε μεγάλες συγκεντρώσεις και μπορεί και να απωλεσθεί ως αμμωνία αν το pH ανεβεί υπερβολικά ψηλά σε κάποιες περιοχές του κομποστοσωρού) και νιτρικής μορφής (που έχει μεγαλύτερο ενεργειακό κόστος αφομοίωσης, αλλά δεν παρουσιάζει τα προβλήματα ρύθμισης των νιτρικών).

Για να διορθωθεί η αρχική σχέση C / N των κλαδεμάτων ελαιοκομίας από 64 / 1 στο 30 / 1, προστέθηκαν στο αρχικό δείγμα 2,8 kg νιτρικής αμμωνίας (34.5% N). Σε τακτά χρονικά διαστήματα, γινόταν έλεγχος της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Όταν η θερμοκρασία έπεφτε γύρω στους 30 °C, γίνονταν γυρίσματα του κομπόστ. Στους πρώτους 4 μήνες (σταθεροποιητική περίοδος) η θερμοκρασία κυμάνθηκε από 29,2 έως 60,1 °C, ενώ στους επόμενους δύο μήνες (περίοδος ωρίμανσης) η θερμοκρασία κυμάνθηκε από 24,5 έως 28,3 °C. Το ώριμο κομπόστ (Compost Olive Tree Pruning Waste) συλλέχθηκε, πλύθηκε αρκετές φορές με απιονισμένο νερό, ξηράθηκε σε φούρνο στους 50 °C, κονιορτοποιήθηκε και πέρασε από κόσκινο 0,5 mm, όπως ακριβώς πραγματοποιήθηκε στα OTPW. Από εδώ και στο εξής, τα κλαδέματα ελαιοκομίας και το παραγόμενο κομπόστ θα αναφέρονται ως OTPW και COTPW, αντίστοιχα.

2.1.2 Πειράματα διαλείποντος έργου

Σε πλαστικά φιαλίδια (falcon) τοποθετήθηκε κατάλληλη ποσότητα (C)-OTPW και συγκεκριμένος όγκος διαλύματος Pb ή/και Ni, προκαθορισμένων συγκεντρώσεων. Τα stock διαλύματα των ιόντων μετάλλων παρασκευάστηκαν διαλύοντας κατάλληλες ποσότητες σκόνης $Pb(NO_3)_2$ ή $Ni(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ σε απεσταγμένο νερό και ακολούθησε προσθήκη μικρών ποσοτήτων οξέος ή βάσεως

προκειμένου να ρυθμιστεί το pH στις επιθυμητές τιμές. Έπειτα ακολούθησε ρύθμιση της θερμοκρασίας στις επιθυμητές τιμές. Στη συνέχεια, τα φιαλίδια ανακινήθηκαν σε διάφορους χρόνους. Πριν και μετά την ανακίνηση, καταγράφηκε η τιμή pH του διαλύματος και αιωρήματος αντίστοιχα, με pH-μετρο Crison micropH 2002. Έπειτα ακολούθησε φυγοκέντρηση σε συγκεκριμένες στροφές και προκαθορισμένη διάρκεια και τέλος πραγματοποιήθηκε διήθηση.

Η ακριβής συγκέντρωση των κατιόντων μετάλλων στο υπερκείμενο διάλυμα προσδιορίστηκε με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης Varian SpectraA300. Το προσροφημένο ποσό μετάλλου ανά ξηρό βάρος υλικού σε mg / g υπολογίστηκε ως εξής:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2.1)$$

όπου q_t είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί από τα (C)-OTPW σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t εκφρασμένη σε mg / g, V είναι ο όγκος των διαλυμάτων των ιόντων μετάλλων σε L, C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση των ιόντων μετάλλων στο διάλυμα σε mg / L, C_t είναι η τελική συγκέντρωση των ιόντων μετάλλων στο διάλυμα στη χρονική στιγμή t εκφρασμένη σε mg / L. m είναι το ξηρό βάρος των (C)-OTPW σε g.

Τα πειράματα εκρόφησης έλαβαν χώρα αφού πρώτα πραγματοποιήθηκε προσρόφηση συγκεκριμένης συγκέντρωσης μετάλλου στα (C)-OTPW. Το ποσοστό εκρόφησης % υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{εκρόφηση\%} = \frac{q_d}{q_e} \times 100 \quad (2.2)$$

όπου q_d , είναι το ποσό μετάλλου που εκροφάται και q_e είναι το ποσό που προσροφάται, αντίστοιχα.

2.2 Μοντέλα βιορόφησης

Με στόχο την ανάπτυξη ενός αποτελεσματικού και ακριβούς σχεδίου απομάκρυνσης ρύπων από υδάτινα συστήματα, χρειάζεται η μελέτη της ισορροπίας, της κινητικής και της θερμοδυναμικής κατάστασης του συστήματος.

2.2.1 Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης είναι ένα χρήσιμο εργαλείο που παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη θεωρητική μέγιστη προσροφητική ικανότητα και τις ενδεχόμενες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφητικών μέσων και των προσροφημένων ουσιών (Bharathi και Ramesh, 2013). Οι πιο γνωστές και ευρέως εφαρμόσιμες είναι οι ισόθερμες του Langmuir και του Freundlich.

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

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

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

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.

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.

Στην παρούσα εργασία, οι σταθερές q_m και b_L υπολογίστηκαν από την κλίση και από την τεταγμένη επί την αρχή αντίστοιχα (C_e/q_e έναντι C_e), της γραφικής παράστασης της γραμμικής μορφής Langmuir (Εξίσωση 2.4)

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:

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

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

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.

Υπάρχουν περιπτώσεις, που παρατηρείται οι ισόθερμες να αποτελούνται από δύο επίπεδα οπότε μπορεί να εφαρμοσθεί η ισόθερμος του Langmuir δύο επιπέδων (López-Riñeiro κ.α., 2009), όπως φαίνεται στην εξίσωση (2.7):

$$q = q_{e1} + q_{e2} = q_{m1} \frac{b_{L1} C_e}{1 + b_{L1} C_e} + q_{m2} \frac{b_{L2} C_e}{1 + b_{L2} C_e} \quad (2.7)$$

Για το κάθε επίπεδο ξεχωριστά εφαρμόζεται η γραμμική μορφή του Langmuir (Εξίσωση 2.4) έτσι όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Το συνολικό άθροισμα της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας q_m προκύπτει από το μονομερές άθροισμα των δύο επιπέδων (q_{m1} και q_{m2}).

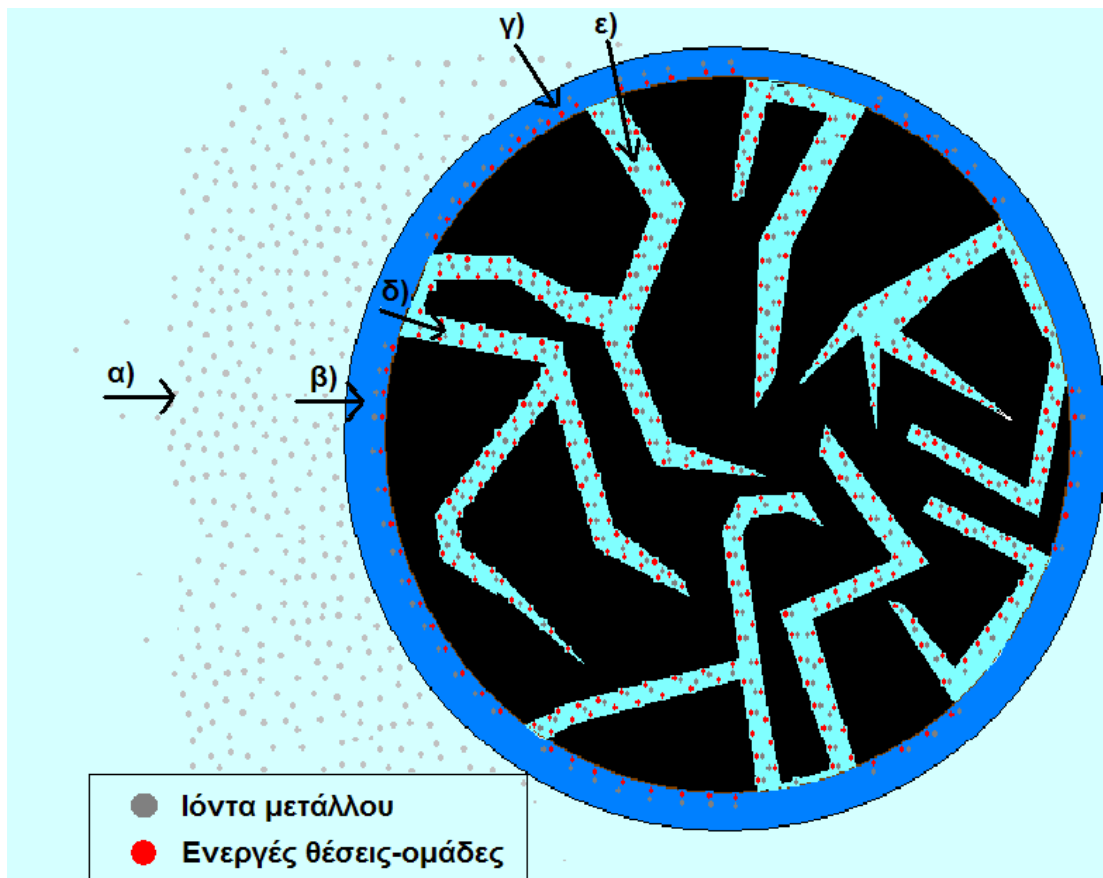
2.2.2 Μοντέλα κινητικής και μηχανισμός της προσρόφησης

Η μελέτη της κινητικής, είναι σημαντική για την πρόβλεψη των βέλτιστων συνθηκών στην εφαρμογή διαδικασιών προσρόφησης σε μεγάλη κλίμακα. Η εφαρμογή των μοντέλων κινητικής δίνει επίσης πληροφορίες για τους πιθανούς μηχανισμούς της προσρόφησης. Γενικά, σύμφωνα με τους Maksin κ.α., 2012, 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 (Crini και Badot, 2008). 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 (Crini και Badot, 2008). 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. Αξίζει να αναφερθεί ότι παραπάνω μοντέλα κινητικής περιλαμβάνουν όλα τα προαναφερθέντα στάδια (α-ε) γι' αυτό αποκαλούνται ψευδομοντέλα και η αναπαραγωγή της κινητικής της προσρόφησης με αυτά τα μοντέλα δεν έχουν φυσική σημασία (Crini και Badot, 2008). Αυτή είναι και η αιτία που στη βιβλιογραφία προτείνεται η αναπαραγωγή της κινητικής από μοντέλα που βασίζονται στη μεταφορά μάζας (Crank, 1975, McKay κ.α., 1986, Findon κ.α., 1993).



Σχήμα 2.1 Σχηματική απεικόνιση των σταδίων της προσρόφησης των ιόντων μετάλλου σε ένα πορώδες μέσο όπου 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.

Για τη μελέτη του μηχανισμού της προσρόφησης και την εύρεση του πιο αργού σταδίου, το οποίο καλείται ρυθμορυθμιστικό βήμα (rate limiting-step) και καθορίζει το ρυθμό της προσρόφησης, εφαρμόζονται διάφορα μοντέλα με κυριότερα το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης (Weber and Morris, 1963) και το μοντέλο του Boyd (Boyd κ.α., 1947).

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. Τα πειραματικά δεδομένα προκειμένου να ακολουθούν κινητική ψευδοπρώτης τάξης θα πρέπει η γραφική παράσταση $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t , να είναι ευθεία γραμμή. Από την κλίση της ευθείας γραμμής και από την τεταγμένη επί την αρχή υπολογίζονται οι σταθερές k_1 και q_e , αντίστοιχα.

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 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) είναι η σταθερά κινητικής δεύτερης τάξης. Για να ακολουθεί η ρόφηση κινητική ψευδοδεύτερης τάξης, θα πρέπει η γραφική παράσταση t / q_t έναντι του t να προκύπτει ευθεία. Από την κλίση της ευθείας και από την τεταγμένη επί την αρχή, υπολογίζονται η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί στη χημική ισορροπία q_e και η σταθερά k_2 , αντίστοιχα.

Το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης (Weber και Morris, 1963) ορίζεται ως εξής:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (2.10)$$

όπου q_t (mg / g) είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t και k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) είναι η σταθερά ταχύτητας της διάχυσης. Εάν η γραφική παράσταση q_t έναντι $t^{0.5}$ είναι ευθεία γραμμή και περνάει από την αρχή των αξόνων και επομένως $C = 0$, τότε η ενδοσωματιδιακή διάχυση είναι το ρυθμορυθμιστικό βήμα που ελέγχει την προσρόφηση (Maksin κ.α., 2012). Εάν η ευθεία δεν περνάει από την αρχή των αξόνων και επομένως $C \neq 0$, τότε η ενδοσωματιδιακή διάχυση δεν είναι το μόνο καθοριστικό για την ταχύτητα στάδιο αλλά υπάρχει κάποιος βαθμός επίδρασης της οριακής στοιβάδας (Maksin κ.α., 2012).

Το μοντέλο του Boyd (Boyd κ.α., 1947) παρουσιάζεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$B_t = -0.4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (2.11)$$

όπου q_e (mg / g) είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί στη χημική ισορροπία και q_t (mg / g) είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t . Εάν η γραφική παράσταση B_t έναντι t είναι ευθεία γραμμή και περνάει από την αρχή των αξόνων, τότε η ενδοσωματιδιακή διάχυση είναι το ρυθμορυθμιστικό βήμα, το στάδιο δηλαδή που ελέγχει την προσρόφηση (Feng κ.α., 2012). Αντιθέτως, εάν είναι ευθεία γραμμή και δεν περνάει από την αρχή των αξόνων, τότε η διάχυση των ιόντων μετάλλου μέσα από στάσιμο υμένιο που περιβάλλει το προσροφητικό υλικό (film diffusion), αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα (Pirbazari κ.α., 2014).

2.2.3 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 (Munagarati κ.α., 2010).

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 (Yang κ.α., 2010) ειδικά, αρνητικές τιμές δηλώνουν ότι η προσρόφηση είναι εξώθερμη αντίδραση (García-Rosales κ.α., 2012).

Θετικές τιμές της ΔS^0 δηλώνουν αύξηση της αταξίας του συστήματος κατά τη προσρόφηση (Yurtsever και Şengil, 2009) ενώ αρνητικές τιμές δηλώνουν μείωση της αταξίας του (Iddou κ.α., 2011).

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:

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

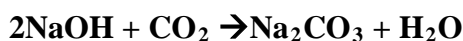
Εάν από τη γραφική παράσταση ΔG^0 έναντι του T προκύπτει ευθεία γραμμή, επιτρέπεται ο υπολογισμός των μεταβλητών ΔS^0 και ΔH^0 από την κλίση της ευθείας και από την τεταγμένη επί την αρχή, αντίστοιχα (Wang κ.α., 2010).

2.3 Πειράματα επώσεων

2.3.1. Μέθοδος υπολογισμού μικροβιακής αναπνοής

Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά την αναπνοή των μικροοργανισμών στα εδαφικά δείγματα παγιδεύεται στο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) που περιέχουν τα falcon. Στη συνέχεια, σε προκαθορισμένες χρονικές στιγμές υπολογίζεται η ποσότητα του NaOH που δεν έχει αντιδράσει με το CO₂ μέσω τιτλοδότησης με υδροχλωρικό οξύ γνωστής συγκέντρωσης.

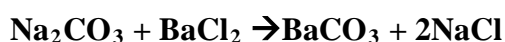
Πιο συγκεκριμένα, το διάλυμα του NaOH αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και σχηματίζει ανθρακικό νάτριο σύμφωνα με την εξής αντίδραση:



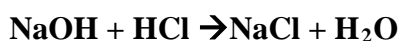
Στις φιάλες που περιέχουν εδαφικά δείγματα ή εδαφικά υλικά μαζί με οργανικά υλικά, το CO₂ προέρχεται από την αναπνευστική δραστηριότητα των εδαφικών μικροοργανισμών και τον αέρα της φιάλης, ενώ σε αυτές που δεν

περιέχονται εδαφικά δείγματα (τυφλά) το διοξείδιο του άνθρακα προέρχεται μόνο από τον αέρα της φιάλης.

Από την παραπάνω αντίδραση περισσεύει ποσότητα διαλύματος NaOH διότι το παραγόμενο CO₂ δεν επαρκεί για να το εξαντλήσει όλο. Έτσι προκύπτει διάλυμα που περιέχει NaOH και Na₂CO₃, το οποίο δεν είναι δυνατόν να τιτλοδοτηθεί άμεσα με το HCl, αφού και το υδροξείδιο του νατρίου και το ανθρακικό νάτριο αντιδρούν με αυτό. Για να κατακρημνιστεί το ανθρακικό νάτριο, προστίθεται διάλυμα του χλωριούχου βαρίου, και προκύπτει η παρακάτω αντίδραση:



Το ανθρακικό βάριο (BaCO₃) που προκύπτει καταπίπτει ως ίζημα και δεν αντιδρά με το HCl. Το HCl αντιδρά μόνο με το υπόλοιπο NaOH σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση εξουδετέρωσης:



2.3.2. Μεθοδολογία κλασμάτωσης – Τροποποιημένη BCR: Διαδικασία διαδοχικής εκχύλισης 3 σταδίων

Η μέθοδος διαδοχικής εκχύλισης που επιλέχθηκε ήταν η τροποποιημένη BCR. Τα στάδια που περιλαμβάνει είναι τα εξής (Nemati κ.α., 2011):

A) Στάδιο 1^ο: Κλάσμα διαλυτό σε ασθενές οξύ - Ανταλλάξιμο

Σε αυτό το κλάσμα περιλαμβάνονται οι υδατοδιαλυτές και ανταλλάξιμες μορφές των στοιχείων. Για την πραγματοποίηση αυτού του σταδίου προστέθηκαν 35 mL διαλύματος οξικού οξέως (CH₃COOH) 0,11 M (Merck Suprapur ®) σε 0,88 g δείγματος (έδαφος ή και έδαφος + υλικά). Έπειτα, τα δείγματα ανακινούνται στις 30 ± 10 rpm υπό θερμοκρασία 22 ± 5 °C για 16 ώρες. Το εκχύλισμα διαχωρίζεται με φυγοκέντρηση στις 3000 rpm για 20 λεπτά. Τέλος, τα δείγματα διηθούνται, ενώ το διάλυμα συλλέγεται σε πλαστικά φιαλίδια των 50 mL και αποθηκεύονται στο ψυγείο στους 4 °C μέχρι τη μέτρησή τους.

Β) Στάδιο 2^ο: Κλάσμα συνδεδεμένο με τα αναγώγιμα συστατικά - Αναγώγιμο

Σε αυτό το κλάσμα περιλαμβάνονται οι μορφές των στοιχείων που εκχειλίζονται υπό αναγώγιμες συνθήκες (στην περίπτωση εδαφών εννοούμε τις μορφές εκείνες των στοιχείων που συνήθως βρίσκονται συνδεδεμένες με τα οξείδια του Fe και του Mn).

Για την πραγματοποίηση αυτού του σταδίου, προστίθενται 35 mL υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης 0,5 M (σε pH 1,5) (Merck pro-analysis) στο υπόλειμμα του πρώτου σταδίου. Στη συνέχεια, τα δείγματα ανακινούνται στις 30 ± 10 rpm υπό θερμοκρασία 22 ± 5 °C για 16 ώρες. Η οξίνιση του αντιδραστηρίου γίνεται με την προσθήκη διαλύματος 2.5 % (v/v) 2 mol / L νιτρικού οξέως (HNO₃). Τέλος, ακολουθεί φυγοκέντρηση, διήθηση, συλλογή και αποθήκευση των δειγμάτων, όπως στο πρώτο στάδιο.

Γ) Στάδιο 3^ο: Κλάσμα συνδεδεμένο με τα οξειδώσιμα συστατικά - Οξειδώσιμο

Σε αυτό το κλάσμα περιλαμβάνονται οι μορφές των στοιχείων, εκχειλίζονται υπό οξειδώσιμες συνθήκες (στην περίπτωση εδαφών εννοούμε τις μορφές εκείνες των στοιχείων που συνήθως βρίσκονται συνδεδεμένες με την οργανική ουσία).

Σε αυτό το στάδιο, προστίθενται 8,8 mL πυκνού υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) στα υπολείμματα του δεύτερου σταδίου. Στη συνέχεια, τα δείγματα αφήνονται να ηρεμήσουν για 1 ώρα στους 22 ± 5 °C. Έπειτα τοποθετούνται στο υδατόλουτρο στους 85 ± 2 °C για 1 ώρα, μέχρι να μειωθεί ο όγκος του διαλύματος σε λιγότερο από 3 mL. Ακολουθεί επιπλέον προσθήκη 8,8 mL H₂O₂ σε κάθε δείγμα και επανάληψη της παραπάνω διαδικασίας μέχρι να μειωθεί ο όγκος των δειγμάτων σε λιγότερο από 1 mL. Έπειτα, προστίθενται 40 mL διαλύματος οξικού αμμωνίου (CH₃COONH₄) (Merck pro-analysis) και το pH ρυθμίζεται στο 2 με την προσθήκη πυκνού διαλύματος HNO₃. Τα δείγματα, τέλος, ανακινούνται στις 30 ± 10 rpm υπό θερμοκρασία 22 ± 5 °C για 16 ώρες κι έπειτα φυγοκεντρώνονται, διηθούνται, συλλέγονται και αποθηκεύονται όπως στα προηγούμενα στάδια.

Δ) Στάδιο 4^ο: Υπολειμματικό κλάσμα του μετάλλου

Σε αυτό το κλάσμα περιλαμβάνονται οι μορφές των στοιχείων που αποτελούν συστατικά της δομής των ορυκτών (υπολειμματικές μορφές). Μετά το τέλος των προηγούμενων σταδίων, προστίθενται 25 mL aqua regia σε κάθε δείγμα. Στη

συνέχεια, τα δείγματα θερμαίνονται σε υψηλή θερμοκρασία για 16 ώρες και τέλος διηθούνται και συλλέγονται σε πλαστικά φιαλίδια των 50 mL.

2.3.3 Προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα υπερκείμενα υγρά προσδιορίστηκε σε ατομική απορρόφηση (Varian SpectrAA).

Βιβλιογραφία

- Bharathi, K. & Ramesh, S. 2013. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, 3, 773-790.
- Boyd, G., Adamson, A. & Myers Jr, L. 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics¹. *Journal of the American Chemical Society*, 69, 2836-2848.
- Chowdhury, A. K. M. M. B., Akrotos, C. S., Vayenas, D. V., & Pavlou, S. 2013. Olive mill waste composting: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85, 108-119.
- Crank, J. 1975. *The Mathematics of Diffusion*: 2d Ed, Clarendon Press. 414
- Crini, G. & Badot, P.-M. 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447.
- Feng, Y., Zhou, H., Liu, G., Qiao, J., Wang, J., Lu, H., Yang, L. & Wu, Y. 2012. Methylene blue adsorption onto swede rape straw (*Brassica napus* L.) modified by tartaric acid: equilibrium, kinetic and adsorption mechanisms. *Bioresource Technology*, 125, 138-144.
- Findon, A., Mckay, G. & Blair, H. S. 1993. Transport studies for the sorption of copper ions by chitosan. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 28, 173-185.
- Freundlich, H. 1906. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-470.
- García-Rosales, G., Olguin, M., Colín-Cruz, A. & Romero-Guzmán, E. 2012. Effect of the pH and temperature on the biosorption of lead (II) and cadmium (II) by sodium-modified stalk sponge of *Zea mays*. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 177-185.
- Ho, Y.-S. & Mckay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Iddou, A., Youcef, M. H., Aziz, A. & Ouali, M. S. 2011. Biosorptive removal of lead (II) ions from aqueous solutions using *Cystoseira stricta* biomass: Study of the surface modification effect. *Journal of Saudi Chemical Society*, 15, 83-88.
- Lagergren, S. 1898. About the theory of so-called adsorption of solution substances. *Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40, 1361-1403.
- López-Piñeiro, A., Cabrera, D., Pena, D., Albarrán, A. & Rato Nunes, J. 2009. Phosphorus adsorption and fractionation in a two-phase olive mill waste amended soil. *Soil Science Society of America Journal*, 73, 1539-1544.
- Mckay, G., Blair, H., Findon, A., Eccles, H. & Hunt, S. 1986. *Immobilization of Ions by Biosorption*. Chichester, UK, 59.
- Maksin, D. D., Kljajević, S. O., Đolić, M. B., Marković, J. P., Ekmešćić, B. M., Onjia, A. E. & Nastasović, A. B. 2012. Kinetic modeling of heavy metal sorption by vinyl pyridine based copolymer. *Hemijaska industrija*, 66, 795-804.
- Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Nadavala, S. K., Alla, S. R. & Abburi, K. 2010. Biosorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) by *Acacia leucocephala* bark powder: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 157, 357-365.

- Nemati, K., Bakar, N. K. A., Abas, M. R. B., Sobhanzadeh, E. & Low, K. H. 2011. Comparison of unmodified and modified BCR sequential extraction schemes for the fractionation of heavy metals in shrimp aquaculture sludge from Selangor, Malaysia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 176, 313-320.
- Pirbazari, A. E., Saberikhah, E., Badrouh, M. & Emami, M. S. 2014. Alkali treated Foumanat tea waste as an efficient adsorbent for methylene blue adsorption from aqueous solution. *Water Resources and Industry*, 6, 64-80.
- U.S. Environmental Protection Agency. Composting Yard Trimmings and Municipal Solid Waste. EPA 530-R-94-003, May 1994. pp 19.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, C., Li, Y. & Zhang, C. 2010. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 254, 68-74.
- Yang, S., Zhao, D., Zhang, H., Lu, S., Chen, L. & Yu, X. 2010. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb (II) in Na-bentonite suspensions. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 632-640.
- Yurtsever, M. & Şengil, İ. A. 2009. Biosorption of Pb (II) ions by modified quebracho tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 58-64.
- Weber, W. J. & Morris, J. C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31-60.

Κεφάλαιο 3

Επίδραση της κομποστοποίησης σε λιγνινοκυτταρινούχα υλικά για τη βιορόφηση Pb και Ni από υδάτινα διαλύματα.

(Δημοσιευμένο ως εξής: I. Anastopoulos, I. Massas, C. Ehaliotis, Composting improves biosorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved, *Chemical Engineering Journal*, 231 (2013) 245–254, Παράρτημα 1)

Περίληψη

Η κομποστοποίηση ως βιολογική διεργασία, είναι ικανή να βελτιώσει την προσροφητική ικανότητα οργανικών υλικών προερχόμενα από ανανεώσιμες πηγές. Τα ευρέως διαθέσιμα κλαδέματα ελαιοκομίας (OTPW) και το προερχόμενο από αυτά κομπόστ (COTPW), εξετάστηκαν συγκριτικά σε μονομεταλλική και διμεταλλική ρύπανση με βαρέα μέταλλα. Η βιορόφηση του Pb ήταν μεγαλύτερη απ' ό τι του Ni και μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε pH 5,0. Μελέτη της κινητικής έδειξε ότι η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί κινητική ψευδοδεύτερης τάξης ενώ τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης, ακολουθούν την ισόθερμη του Langmuir. Η κομποστοποίηση οδήγησε σε αύξηση των τιμών ζήτα δυναμικού και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σχεδόν υπερδιπλασιάστηκε (από 37,6 αυξήθηκε σε 87,4 $cmol_c/kg$), οδηγώντας σε μεγαλύτερη προσρόφηση του Pb και Ni, ακόμα και στις υψηλές θερμοκρασίες. Τα ποσοστά αύξησης της προσροφητικής ικανότητας ήταν 144%, 78% και 148% στην περίπτωση του Pb και 29%, 59% και 108% στην περίπτωση του Ni, στους 10, 25 και 60 °C, αντίστοιχα. Λόγω της κομποστοποίησης, τα φάσματα FTIR έδειξαν σημαντικές αλλαγές στη χημική δομή των OTPW, και έρχονται σε συμφωνία με την διεργασία της οξειδωτικής αποδόμησης. Ανάμεσα στα χρησιμοποιούμενα εκροφητικά διαλύματα, το HNO_3 και το EDTA έδειξαν τη μέγιστη ανάκτηση των βαρέων μετάλλων. Η κομποστοποίηση οδήγησε σε έντονη μείωση της φυσιορόφησης, δείχνοντας την ισχυρή συγκράτηση των βαρέων μετάλλων στο COTPW. Σε διμεταλλική ρύπανση, η ανταγωνιστική δράση του Ni στην προσρόφηση του Pb σε όλες τις συγκεντρώσεις και η ανταγωνιστική δράση του Pb στην προσρόφηση του Ni στις χαμηλές συγκεντρώσεις εξαλείφθηκε με τη χρήση των COTPW. Γενικά, το OTPW αποδείχτηκε ότι είναι ικανό βιοροφητικό υλικό, ειδικά για το Pb, και ότι η κομποστοποίηση οδήγησε σε πολύπλευρη βελτιστοποίηση των προσροφητικών χαρακτηριστικών.

Λέξεις κλειδιά: Κλαδέματα ελαιοκομίας, Κομποστοποίηση, Βιορόφηση, Ισόθερμες, Pb, Ni

3.1 Εισαγωγή

Είναι κοινά αποδεκτό ότι τα βαρέα μέταλλα (BM) είναι σημαντικοί ρύποι οι οποίοι είναι ανθεκτικοί στο περιβάλλον λόγω της μη αποδόμησής τους. Τα BM εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα και συσσωρεύονται στους ιστούς διαφόρων οργανισμών, προκαλώντας διάφορες ασθένειες (Sarı κ.α., 2007, Farooq κ.α., 2010). Τα BM, βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα απόβλητα π.χ. βιομηχανικά, συνθέτοντας έτσι ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα παγκοσμίου εμβέλειας (Abdel Salam κ.α., 2011).

Ο Pb, είναι ένα από τα πιο τοξικά μέταλλα στον πλανήτη και βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε διάφορες βιομηχανικές διαδικασίες όπως οι διαδικασίες επιμετάλλωσης (Yang κ.α., 2010). Η δηλητηρίαση από Pb, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία σημαντικών προβλημάτων στον ανθρώπινο οργανισμό, ιδιαίτερα βλάπτοντας τα νεφρά, το ήπαρ, τον εγκέφαλο, το νευρικό και το αναπαραγωγικό σύστημα (Reddy κ.α., 2010α).

Οι βιομηχανίες εξορύξεως, οι ατμοηλεκτρικοί σταθμοί παραγωγής ενέργειας, η παραγωγή μπαταριών, αποτελούν σημαντικές πηγές ρύπανσης των υδάτινων πόρων από Ni (Gutha κ.α., 2011). Το Ni είναι ικανό να προκαλέσει αλλεργικές αντιδράσεις ειδικά έπειτα από δερματική επαφή, ενώ υψηλές συγκεντρώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό οδηγούν σε καρκίνο των πνευμόνων (Wang και Qin, 2006).

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των BM από τα απόβλητα, όπως η ιοντοανταλλαγή, η χημική κατακρήμνιση, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα κ.λ.π. (Lawal κ.α., 2010). Ωστόσο, αυτές οι τεχνικές εμφανίζουν μειονεκτήματα όπως το υψηλό κόστος εφαρμογής, η ημιτελής απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων καθώς και η παραγωγή τοξικών αποβλήτων (π.χ. λάσπης) (Wang και Qin, 2006). Από τα παραπάνω, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η εύρεση ασφαλών τεχνολογιών που στοχεύουν στην επεξεργασία των αποβλήτων για την απομάκρυνση των BM με γνώμονα τον χαμηλό κόστος εφαρμογής και την υψηλή αποτελεσματικότητα, είναι αναγκαία.

Τα τελευταία χρόνια, το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί σε μια αποτελεσματική και εναλλακτική διαδικασία απομάκρυνσης των BM από τα απόβλητα, γνωστή ως βιορόφηση. Η βιορόφηση βασίζεται στο παθητικό διαχωρισμό των BM μέσω της ρόφησης ή της συμπλοκοποίησης τους από βιοροφητικά υλικά (Gavrilescu, 2010), κυρίως προερχόμενα από ανανεώσιμες πηγές.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της βιορόφησης είναι η ικανότητα επαναχρησιμοποίησης των βιοροφητικών υλικών, το χαμηλό κόστος εφαρμογής και η απουσία δευτερευόντων υποπροϊόντων ή χημικών πρόσθετων (Munagarati κ.α., 2010). Υπάρχουν πολλά λιγνινοκυτταρινούχα υλικά που χρησιμοποιούνται ως βιοροφητές (Hubbe κ.α., 2011). Για τη βελτιστοποίηση της προσροφητικής ικανότητας των βιοροφητικών υλικών χρησιμοποιούνται διάφορες φυσικές (όπως θέρμανση) ή χημικές μέθοδοι (όπως χρήση βασικών διαλυμάτων) (Ahalya κ.α., 2003, Mukhopadhyay κ.α., 2011, Plaza Cazón κ.α., 2012).

Κομποστοποίηση ορίζεται ως η αερόβια βιολογική (οξειδωτική) διαδικασία αποικοδόμησης και σταθεροποίησης οργανικών υλικών που επιτελείται υπό τις φυσικές και χημικές συνθήκες που ευνοούν τη διαδοχή θερμόφιλων, θερμοανθεκτικών και μεσόφιλων μικροβιακών πληθυσμών. Τα κομποστά εφαρμόζονται κυρίως σε εδάφη με σκοπό την αύξηση της γονιμότητας και την βελτίωση της παραγωγικότητας των καλλιεργειών. Ωστόσο, δεν έχει δοθεί η κατάλληλη προσοχή για την ενδεχόμενη χρήση της κομποστοποίησης ως μέσο βελτίωσης των προσροφητικών ιδιοτήτων των βιοροφητικών υλικών.

Η χρήση υλικών που προέρχονται από την παραγωγή βιομηχανίας ελαιολάδου χρησιμοποιούνται ευρέως για την απομάκρυνση ΒΜ από υδάτινα διαλύματα (Fiol κ.α., 2006, de Hoces κ.α., 2006, Konstantinou κ.α., 2007, Al-Anber κ.α., 2008, Nuhoglu και Malkoc, 2009, Nieto κ.α., 2010). Τα κλαδέματα ελαιοκομίας (OTPW) παράγονται σε μεγάλες ποσότητες στις ελαιοπαραγωγικές χώρες και συνήθως στο τέλος της καλλιεργητικής περιόδου καίγονται στα χωράφια, μία επιβλαβής για το περιβάλλον τεχνική που οδηγεί στην αύξηση αερίων του θερμοκηπίου. Ωστόσο, η εναλλακτική χρήση αυτών των υλικών ως βιοροφητών, έχει μελετηθεί σε μικρή κλίμακα μέχρι στιγμής. Τα OTPW έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση του Pb και Cu, από τους Blázquez κ.α., 2011 και Uzunosmanoglu κ.α., 2011, αντίστοιχα.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να μελετήσουμε την επίδραση της κομποστοποίησης, ως βιολογικής διεργασίας, στην προσροφητική ικανότητα των OTPW, για την απομάκρυνση των ΒΜ από υδάτινα διαλύματα. Για το σκοπό αυτό τα OTPW ακολούθησαν τη διεργασία της κομποστοποίησης (COTPW) και στη συνέχεια τα δύο υλικά εξετάστηκαν για την απομάκρυνση Pb, Ni ή και Pb+Ni από υδάτινα συστήματα. Για τη μελέτη της προσρόφησης – εκρόφησης και κινητικής,

εκτελέστηκαν πειράματα διαλείποντος έργου. Επίσης, φάσματα *FTIR* των OTPW και COTPW ελήφθησαν, δείχνοντας την επίδραση της κομποστοποίησης.

3.2 Υλικά και μέθοδοι

3.2.1 Χειρισμοί υλικών

Ο τρόπος συλλογής και παρασκευής των OTPW και COTPW, αναφέρονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2 (Υλικά). Στη συνέχεια, τα OTPW και COTPW, πλύθηκαν αρκετές φορές με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών, τοποθετήθηκαν για ξήρανση στους 50 °C, έπειτα κονιορτοποιήθηκαν και τέλος πέρασαν από κόσκινο < 0,5 mm.

3.2.2 Σχεδιασμός πειραμάτων διαλείποντος έργου

Για τα πειράματα προσρόφησης (Κεφάλαιο 2, Πειράματα προσρόφησης), 0,1 g υλικών, τοποθετήθηκαν σε ειδικά φιαλίδια τύπου falcon και προστέθηκε 30 mL γνωστής συγκέντρωσης ΒΜ. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν εκτός των πειραμάτων κινητικής που πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν. Για την εφαρμογή των κατάλληλων μοντέλων ισόθερμων και κινητικής, χρησιμοποιήθηκαν οι μέσοι όροι.

Η επίδραση του pH στη βιορόφηση του Pb και Ni εξετάστηκε μεταξύ 2 – 6, σε τυχαία αρχική συγκέντρωση μετάλλου (100 mg / L), στους 25 °C για 24 ώρες ανάδευσης στις 125 στροφές / λεπτό.

Η επίδραση του χρόνου ανάδευσης (πειράματα κινητικής) ελέγχθηκε σε τυχαία αρχική συγκέντρωση μετάλλου (100 mg / L) σε τιμή pH 5, στους 25 °C για 5 – 300 λεπτά ανάδευσης στις 125 στροφές / λεπτό. Η τιμή pH 5 επιλέχθηκε διότι σε αυτήν την τιμή παρουσιάστηκε μέγιστη προσρόφηση των ΒΜ από τα (C)-OTPW (3.3.3 Η επίδραση της τιμής του pH). Σε τιμές pH > 6 δεν εξετάστηκε η μελέτης της προσρόφησης των ΒΜ από τα (C)-OTPW για την αποφυγή κατακρήμνισης των ΒΜ ως αδιάλυτων ενώσεων (π.χ. Pb(OH)₂ και Ni(OH)₂).

Για τις ισόθερμες προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης σε τυχαίο εύρος θερμοκρασιών (10, 25 και 60 °C), σε εύρος αρχικής συγκέντρωσης

μετάλλου 50 – 500 mg / L, τιμή pH 5, για 24 ώρες ανάδευσης στις 125 στροφές / λεπτό.

Για τον προσδιορισμό των ενεργών ομάδων των (C)-OTPW, φάσματα *FTIR* ελήφθησαν σε εύρος 4000 – 400 cm^{-1} .

Για τα πειράματα εκρόφησης, πραγματοποιήθηκαν πρώτα πειράματα προσρόφησης με αρχική συγκέντρωση μετάλλου 100 mg/L σε τιμή pH 5, στους 25 °C για 24 ώρες ανάδευσης στις 125 στροφές / λεπτό και έπειτα για την ανάκτηση των ΒΜ, χρησιμοποιήθηκαν 30 mL όγκου εκροφητικών διαλυμάτων όπως: απιονισμένο νερό, 0,1 M EDTA, 0,1 M HCl, 0,1 M NaNO_3 και 0,1 M HNO_3 στις ίδιες συνθήκες προσρόφησης.

Στη διμεταλλική ρύπανση, ακολουθήθηκαν οι ίδιες αρχικές συνθήκες όπως στη μονομεταλλική, με σταθερό λόγο συγκέντρωσης 1 : 1 Pb / Ni σε εύρος συγκέντρωσης 50 – 500 mg / L.

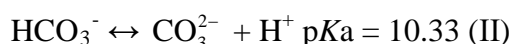
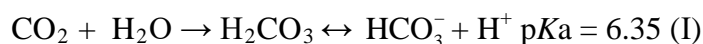
3.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

3.3.1 Η επίδραση της κομποστοποίησης

Στον Πίνακα 3.1, παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των (C)-OTPW. Τα OTPW είναι πλούσια σε λιγνίνη και σε ενώσεις άνθρακα, οι οποίες περιβάλλονται από μόρια λιγνίνης. Η λιγνίνη είναι ανθεκτική στην αποδόμηση παρεμποδίζοντας τη διαδικασία της κομποστοποίησης των OTPW (Martínez κ.α., 2005). Ωστόσο, τα COTPW, εμφάνισαν χαμηλότερο λόγο C / N οδηγώντας στην παραγωγή αρνητικά φορτισμένων ομάδων όπως καρβοξυλομάδων και φαινολομάδων, υπεύθυνων ενδεχομένως για την αυξημένη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων των COTPW έναντι των OTPW. Το τελευταίο αποτελεί δείκτη της ωριμότητας του κομπόστ (Gao κ.α., 2010).

Η κομποστοποίηση οδήγησε σε αύξηση της τιμής του pH από 5,4 σε 7,4, για τα OTPW και COTPW, αντίστοιχα. Γενικά παρατηρείται ότι κατά την κομποστοποίηση η τιμή του pH μεταβάλλεται όμως τείνει να αυξάνεται σταδιακά και το τελικό προϊόν εμφανίζει βασικό pH. Στα αρχικά στάδια παρατηρείται συχνά μείωση του pH ως αποτέλεσμα της παραγωγής οργανικών οξέων που στη συνέχεια αποδομούνται (Bazrafshan κ.α., 2016). Αυτό όμως συνήθως συνδυάζεται με την

τοπική επικράτηση αναεροβικών συνθηκών στους κομποστοσωρούς κατά τα πρώτα στάδια ταχείας αποδόμησης και κατανάλωσης οξυγόνου. Αποφεύγεται σε σωρούς που έχουν καλό πορώδες ή σύστημα ενισχυμένου αερισμού (forced aeration systems). Επίσης η αύξηση της συγκέντρωσης CO₂ στο υγρό κλάσμα του κομποστοσωρού με τη μορφή ανθρακικών ιόντων τείνει να μειώσει το pH:

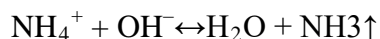
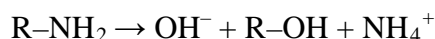


Η σταδιακή αύξηση της τελικής τιμής του pH που παρατηρείται κατά την κομποστοποίηση οφείλεται σε:

α) Σταδιακή μείωση της μικροβιακής δραστηριότητας και της αντίστοιχης συσσώρευσης CO₂ στο υγρό κλάσμα του κομποστοσωρού (μείωση της συγκέντρωσης CO₂ οδηγεί τις αντιδράσεις του τύπου I & II προς τα αριστερά).

β) Ανθρακικά άλατα του K⁺ και του Na⁺ που είναι σχετικά ευδιάλυτα και δίνουν CO₃²⁻, έναντι αυτών του Ca²⁺ που είναι δυσδιάλυτα σε pH 7 - 8, οδηγώντας τις αντιδράσεις του τύπου I & II προς τα αριστερά και ευνοώντας την άνοδο του pH σε ακόμα μεγαλύτερες τιμές pH (Brady & Weil 1996b, Mari κ.α., 2005).

γ) Σταδιακή συνεχή αποδόμηση οργανικών υποστρωμάτων και αποδόμηση των υδρόλυση των πρωτεϊνών, αμινικών ενώσεών τους που οδηγούν στο σχηματισμό αμμωνίου (NH₄) ή αμμωνίας (NH₃) (Brady και Weil, 1996a, Bustamante κ.α., 2008).



(Διαλυμένα ιόντα) (Αέριο)

Το σύστημα αμμωνίου-αμμωνίας έχει pKa (9,24, στους 25 °C) επομένως τείνει να αυξήσει το pH στο σύστημα (στα συνήθη για τα κομπόστ pH ευνοείται η μετατροπή της αμμωνίας σε αμμωνιακά και η συνοδός απελευθέρωση OH⁻).

γ) Κατανάλωσης πρωτονίων κατά την αποδόμηση πτητικών λιπαρών οξέων και σχηματισμό CO₂ σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση (Yan κ.α., 1996, Bazrafshan κ.α., 2016)

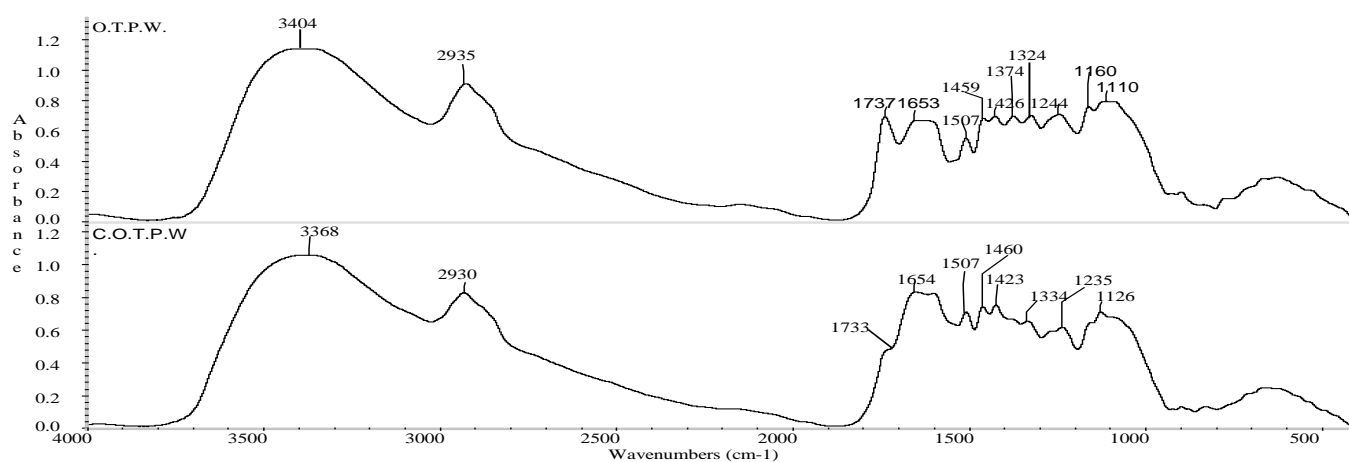


3.3.2 Φάσματα FTIR

Στο Σχήμα 3.1, παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των υλικών και οι σχετικές κορυφές αναφέρονται στον Πίνακα 3.2. Συγκριτικά με τα OTPW, στα COTPW υπάρχει μετατόπιση των κορυφών 3404, 2935 και 1426 cm^{-1} , σε χαμηλότερες συχνότητες ενώ οι κορυφές των 1374, 1160 και 1110 cm^{-1} , εξαφανίζονται. Η κορυφή στα 1324 cm^{-1} που αποδίδεται στις καρβοξυλομάδες, μετατοπίστηκε σε ψηλότερες συχνότητες ενώ υπήρξε μείωση τις συχνότητας της κορυφής 1737 cm^{-1} , λόγω ίσως της καταστροφής των δομών των εστέρων, που είναι τυπικό φαινόμενο στα κομπόστ (Ait Baddi κ.α., 2004). Η μετατροπή αλειφατικών δομών καθώς και των υδατανθράκων όπως οι πολυσακχαρίτες κατά την κομποστοποίηση των OTPW, έρχονται σε συμφωνία με αυτές τις παραπάνω αλλαγές (Jougaiphy κ.α., 2005).

Πίνακας 3.1. Χαρακτηριστικά των (C)-OTPW

	OTPW	COTPW	Μέθοδος
pH	5,56	7,42	1-to-5 βάρος / όγκος αιώρημα σε νερό (Sellami κ.α., 2008)
C/N	64,2	24,03	
C.E.C. cmol_c/kg	37,6	87,4	CH_3COONa (Brewer κ.α., 2003)
Ανταλλάξιμα κατιόντα (cmol_c/kg)			$\text{CH}_3\text{COONH}_4$
Na^+	0,85	1,28	
K^+	13,42	19,35	
Ca^{2+}	11,84	43,35	
Mg^{2+}	9,79	15,85	
Ειδική επιφάνεια m^2/g	3,3	3,9	BET
Ολικός όγκος του πορώδους mL/g	0,008	0,012	BET



Σχήμα 3.1. Φάσματα FTIR των (C)-OTPW.

Πίνακας 3.2. Κορυφές ενεργών ομάδων των φασμάτων FTIR των (C)-OTPW.

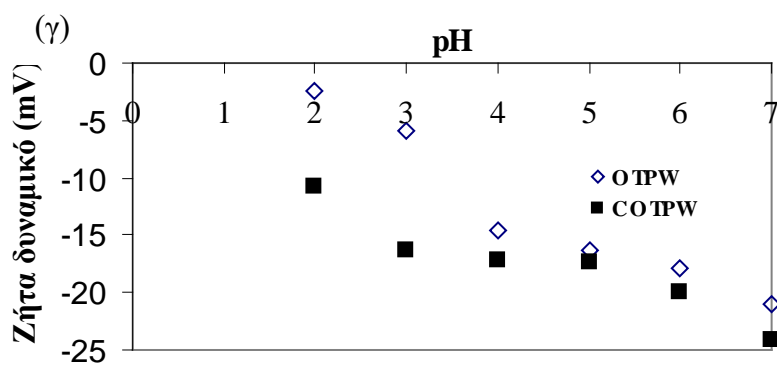
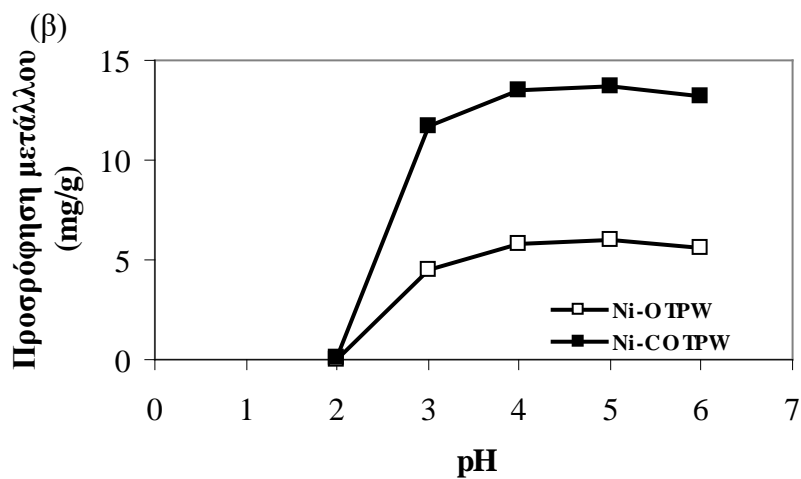
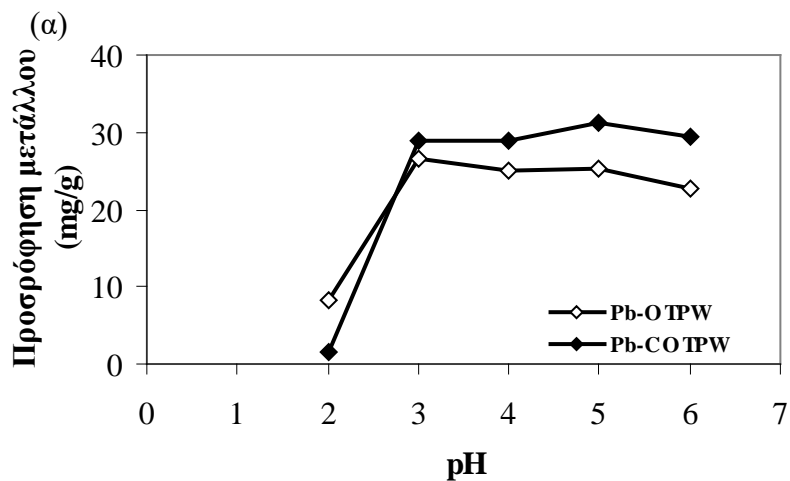
OTPW (cm ⁻¹)	COTPW (cm ⁻¹)	Ενεργές ομάδες	Αναφορές
3404	3368	O–H	(Smidt και Meissl, 2007)
2935	2930	Αλειφατικές ενώσεις C–H	(Kejun κ.α., 2011)
1737	1733	C=O, εστέρες	(Ait Baddi κ.α., 2004)
1653	1654	C=O (αμίδια I), C=C (αρωματικός δακτύλιος, αλκένια)	(Huang κ.α., 2006)
1507	1507	Λιγνίνη	(Smidt και Meissl, 2007)
1459	1460	C–H	(Kejun κ.α., 2011)
1426	1423	Αλειφατικές ενώσεις C–H, φαινόλες OH, καρβοξυλικά οξέα (COO ⁻)	(Smidt και Meissl, 2007, Jouraiphy κ.α., 2005)
1374	–	Αλειφατικές ενώσεις C–H, φαινόλες OH	(Kejun κ.α., 2011)
1324	1334	Καρβοξυλικά οξέα	(Reddy κ.α., 2011β)
1244	1235	Καρβοξυλικά οξέα	(Smidt και Meissl, 2007)
1160	–	C–O–C πολυσακχαρίτες	(Smidt και Meissl, 2007)
-	1126	Αρωματικοί αιθέρες	(Amir κ.α., 2004)
1110	–	C–O–C πολυσακχαρίτες	(Smidt και Meissl, 2007)

Στα COTPW εμφανίστηκε καινούρια κορυφή στα 1226 cm⁻¹ που αποδίδεται στους αρωματικούς αιθέρες. Καμία αλλαγή στην κορυφή που αποδίδεται στη λιγνίνη δεν παρατηρήθηκε. Η κομποστοποίηση συντέλεσε στη χημική ή βιολογική οξείδωση αλειφατικών ενώσεων και πολυσακχαριτών και στη δημιουργία αρωματικών ενώσεων υψηλής σταθερότητας (Huang κ.α., 2006).

3.3.3 Η επίδραση της τιμής του pH

Η αρχική τιμή του pH των διαλυμάτων για τη βιορόφηση του Pb και του Ni στην ισορροπία, μελετήθηκε σε τιμές pH 2 – 6 (Σχήματα 3.2α και 3.2.β). Είναι ευρέως γνωστό ότι το pH των διαλυμάτων κατέχει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση των βαρέων μετάλλων λόγω του γεγονότος ότι το pH επηρεάζει τόσο την επιφάνεια των υλικών όσο και το χημισμό των μετάλλων (El-Ashtoukhy κ.α., 2008). Η προσρόφηση και των δύο μετάλλων αυξάνεται μέχρι τις τιμές pH 3 και 4 για το Pb και Ni, αντίστοιχα, παραμένει σταθερή μέχρι την τιμή pH 5 και έπειτα η βιορόφηση φθίνει στην τιμή pH 6. Η ίδια τάση παρατηρείται και στα COTPW. Τα αποτελέσματα αυτά τόσο για το Pb όσο και για το Ni, έρχονται σε συμφωνία με άλλους ερευνητές που μελέτησαν τη βιορόφησή τους από διάφορα οργανικά υλικά (Deng κ.α., 2007, Gupta κ.α., 2010, Pelit κ.α., 2011, Javaid κ.α., 2011, Dekhil κ.α., 2011).

Σε τιμή pH 2, η προσρόφηση του Pb είναι πολύ μικρή ενώ για το Ni σχεδόν μηδενική και στα δύο υλικά. Αυτό μπορεί να οφείλεται α) στην αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων H⁺ τα οποία ανταγωνίζονται με τα υπό μελέτη μέταλλα για



Σχήμα 3.2. Επίδραση της αρχικής τιμής pH των διαλυμάτων στη βιορόφηση (α) Pb^{2+} and (β) Ni^{2+} , στα (C)-OTPW. Πειραματικές συνθήκες: αρχική συγκέντρωση μετάλλου 100 mg / L, χρόνος ανάδευσης 24 ώρες, λόγος υλικού / όγκο διαλύματος 0,1 g / 0,03 L, ταχύτητα ανάδευσης 125 rpm, θερμοκρασία 25 °C (n=3). (γ) Τιμές ζήτα δυναμικού των (C)-OTPW σε διάφορες τιμές pH.

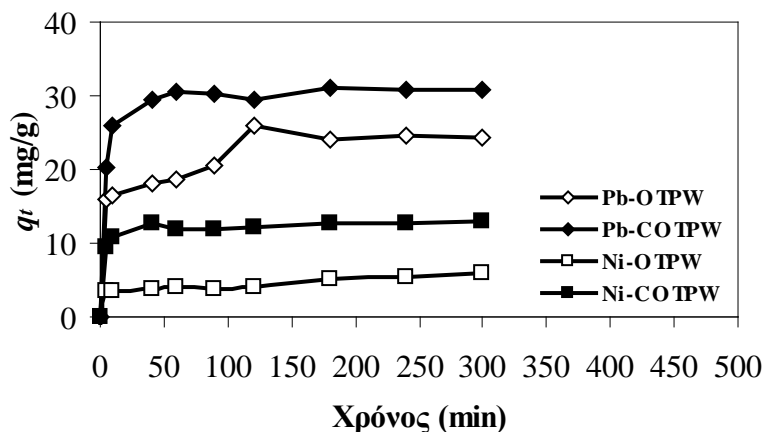
τις ίδιες θέσεις προσρόφησης των υλικών (Gutha κ.α., 2011) και β) στην αύξηση της πυκνότητας του θετικού φορτίου, μειώνοντας έτσι την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων (Sari κ.α., 2007). Η αύξηση του pH μέχρι την τιμή 5, οδήγησε στην αποπρωτονίωση των ενεργών ομάδων, αυξάνοντας έτσι την προσρόφηση του Pb και του Ni (Munagarati κ.α., 2010). Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα, όλα τα περαιτέρω πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τιμή pH 5.

Στο Σχήμα 3.2γ, παρατηρούνται οι τιμές του ζήτα δυναμικού σε τιμές pH 2 – 7 και για τα δύο υλικά. Το ισοηλεκτρικό σημείο και για τα δύο υλικά είναι σε τιμή pH 1. Αυξανόμενης της τιμής του pH από 2 σε 7, οι τιμές του ζήτα δυναμικού αυξάνονται σε -21 και -24,4 mV, για τα OTPW και COTPW, αντίστοιχα. Οι απόλυτες τιμές του ζήτα δυναμικού για τα COTPW συγκριτικά με τις τιμές των OTPW, ήταν από τις πρώτες κιόλας τιμές pH μεγαλύτερες και παρουσίασαν πλατό σε τιμές pH 3 – 5. Τα αποτελέσματα αυτά δεικνύουν ότι η κομποστοποίηση οδήγησε στη δημιουργία ενός υλικού με υψηλότερες τιμές ζήτα δυναμικού και με καλύτερη σταθερότητα στις μεταβολές των τιμών του pH.

Τα παραπάνω έρχονται σε συμφωνία με τη διεργασία της οξειδωτικής διαδικασίας και με τη μετρούμενη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, η οποία αυξάνει με την κομποστοποίηση.

3.3.4 Η επίδραση του χρόνου ανάδευσης

Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου ανάδευσης στη βιορόφηση Pb και Ni από τα (C)-OTPW. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3, εμφανίζονται δύο στάδια (El-Ashtoukhy κ.α., 2008): ένα γρήγορο στο οποίο τα μέταλλα προσροφούνται στις άμεσα διαθέσιμες και εύκολα προσβάσιμες θέσεις και ένα δεύτερο στάδιο, πιο αργό, που αποδίδεται στον κορεσμό των εύκολα προσβάσιμων θέσεων. Η προσρόφηση του Ni ήταν κατά πολύ μικρότερη απ' ό,τι του Pb και στα δύο υλικά σε όλο το υπό μελέτη χρονικό διάστημα. Η χημική ισορροπία για τον Pb, επιτυγχάνεται στα 120 και 180 min για τα OTPW και COTPW, αντίστοιχα. Ενώ για το Ni, η χημική ισορροπία επιτυγχάνεται στα 300 min, και δεν παρατηρούνται καθόλου σημαντικές διαφορές στην προσρόφηση του Ni από τα 300 min μέχρι τις 24 h και στα δύο υλικά.



Σχήμα 3.3. Επίδραση του χρόνου ανάδευσης στην προσρόφηση του Pb και Ni στα (C)-OTPW. Οι πειραματικές συνθήκες είναι οι εξής: pH 5,0, αρχική συγκέντρωση μετάλλου 100 mg / L, λόγος υλικού / όγκο διαλύματος 0,1 g / 0,03 L, ταχύτητα ανάδευσης 125 rpm, θερμοκρασία 25 °C (n=2).

Για όλα τα παρακάτω πειράματα, προκειμένου να είμαστε σίγουροι ότι έχουν καλυφθεί και οι πιο δύσκολα προσβάσιμες θέσεις προσρόφησης, επιλέχθηκε ως χρόνος ανάδευσης οι 24 h.

3.3.5 Μοντέλα κινητικής και μηχανισμός της προσρόφησης

Για τη μελέτη της κινητικής της βιορόφησης του Pb και Ni, εξετάστηκαν τα μοντέλα κινητικής ψευδοπρώτης και ψευδοδεύτερης τάξης (Κεφάλαιο 2, Μοντέλα κινητικής) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3. Όπως παρατηρείται στο Πίνακα 3.3, το μοντέλο κινητικής ψευδοπρώτης τάξης και για τα δύο μέταλλα και στα δύο υλικά, εμφάνισε χαμηλές τιμές r^2 (0,504 – 0,972), ενώ οι προβλεπόμενες τιμές q_{e1} και q_{e2} ήταν κατά πολύ χαμηλότερες από τις πειραματικές τιμές q_e . Τα παραπάνω οδηγούν στην αδυναμία του μοντέλου να περιγράψει την προσρόφηση του Pb και Ni στα (C)-OTPW και έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενες εργασίες που αναφέρουν τη δυσκολία του συγκεκριμένου μοντέλου να προσομοιάσει την προσρόφηση (Nuhoglu και Malkoc, 2009).

Στον Πίνακα 3.3, παρουσιάζονται οι παράμετροι για το μοντέλο κινητικής ψευδοδεύτερης τάξης. Όπως παρατηρείται, και για τα δύο μέταλλα και υλικά, οι τιμές r^2 ήταν υψηλές (0,964 – 0,999) και οι προβλεπόμενες τιμές q_{e1} και q_{e2} ήταν πολύ κοντά στις πειραματικές τιμές q_e . Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η βιορόφηση του Pb και Ni στα (C)-OTPW, ακολουθεί κινητική ψευδοδεύτερης τάξης. Πολλές

μελέτες έχουν αναφέρει την αποτελεσματικότητα αυτού του μοντέλου να περιγράψει την κινητική της προσρόφησης (Sari κ.α., 2007, Lawal κ.α., 2010).

Πίνακας 3.3. Παράμετροι των μοντέλων κινητικής ψευδοπρώτης και ψευδοδεύτερης τάξης για τη μελέτη της κινητικής της βιορόφησης του Pb και Ni από τα (C)-OTPW. Οι πειραματικές συνθήκες είναι οι εξής: pH 5,0, αρχική συγκέντρωση μετάλλου 100 mg / L, λόγος υλικού / όγκο διαλύματος 0,1 g / 0,03 L, ταχύτητα ανάδευσης 125 rpm, θερμοκρασία 25 °C (n=2).

Μέταλλο	q_e πειραματικές (mg / g)	Ψευδοπρώτης τάξης			Ψευδοδεύτερης τάξης		
		q_{e1} (mg / g)	k_1 (1/min)	r^2	q_{e2} (mg / g)	k_2 (g/mg min)	r^2
OTPW							
Pb	25,90	10,31	0,007	0,972	25,32	0,004	0,994
Ni	6,03	2,91	0,006	0,896	6,04	0,006	0,964
COTPW							
Pb	31,04	7,36	0,031	0,759	31,15	0,016	0,999
Ni	13,05	1,76	0,010	0,504	12,99	0,019	0,999

Πίνακας 3.4. Συναρτήσεις και συντελεστές προσδιορισμού των μοντέλων κινητικής της ενδοσωματιδιακής διάχυσης και του Boyd, για τη μελέτη της κινητικής της βιορόφησης του Pb και Ni από τα (C)-OTPW. Οι πειραματικές συνθήκες είναι οι εξής: pH 5,0, αρχική συγκέντρωση μετάλλου 100 mg / L, λόγος υλικού / όγκο διαλύματος 0,1 g / 0,03 L, ταχύτητα ανάδευσης 125 rpm, θερμοκρασία 25 °C (n=2).

Μέταλλο	Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Boyd	
	q_t έναντι $t^{0,5}$	r^2	B_t έναντι t	r^2
OTPW				
Pb	$y = 0,9474x + 13,004$	0,809	$y = 0,007x + 0,4238$	0,972
Ni	$y = 0,1626x + 2,806$	0,873	$y = 0,0061x + 0,2231$	0,897
COTPW				
Pb	$y = 0,7623x + 22,338$	0,663	$y = 0,0176x + 1,3346$	0,477
Ni	$y = 0,1883x + 10,176$	0,632	$y = 0,0069x + 1,5079$	0,504

Λόγω αδυναμίας της περιγραφής του μηχανισμού της προσρόφησης από τα μοντέλα ψευδοπρώτης και ψευδοδεύτερης τάξης, στα πειραματικά δεδομένα εφαρμόστηκαν τα μοντέλα της ενδοσωματιδιακής διάχυσης (Weber και Morris, 1963) και του Boyd, 1947. Για το πρώτο μοντέλο, η γραφική παράσταση q_t έναντι $t^{0,5}$ και για τα δύο μέταλλα ήταν γραμμική αλλά η ευθεία γραμμή που προέκυψε δεν πέρναγε από την αρχή των αξόνων (Πίνακας 3.4), συμπεραίνοντας ότι η ενδοσωματιδιακή διάχυση δεν είναι το μοναδικό ρυθμορυθμιστικό στάδιο που ελέγχει την προσρόφηση. Όσον αφορά την εφαρμογή του δεύτερου μοντέλου, η γραφική παράσταση B_t έναντι t που προέκυψε ήταν επίσης ευθεία γραμμή και για τα δύο μέταλλα που ομοίως δεν πέρναγε από την αρχή των αξόνων (Πίνακας 3.4),

δεικνύοντας ότι η διάχυση των ιόντων των μετάλλων μέσα από στάσιμο υμένιο (film diffusion) που περιβάλλει τα προσροφητικά υλικά (C-OTPW), αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα στη διαδικασία της προσρόφησης.

3.3.6 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων του Pb και Ni (50 – 500 mg / L) στην προσρόφηση, σε διάφορες θερμοκρασίες (10, 25, 60 °C) εξετάστηκε και οι αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.4.

Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλων στο διάλυμα οδήγησε σε αύξηση της προσρόφησης και των δύο μετάλλων στα δύο υλικά, έως ότου παρουσιαστεί πλατό στις υψηλότερες συγκεντρώσεις (Σχήμα 3.4). Η μεγαλύτερη προσρόφηση του Pb έναντι του Ni, έχει παρατηρηθεί και σε άλλα οργανικά υλικά (Sari κ.α., 2007).

Η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 10 στους 25 °C, στα OTPW οδήγησε σε αύξηση της προσρόφησης του Pb σε όλες τις συγκεντρώσεις με μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται στις υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις (Σχήμα 3.4α). Ωστόσο, με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 60 °C, η βιορόφηση του Pb παρέμεινε πρακτικά σταθερή ή παρουσίασε ελάχιστη μείωση στις υψηλότερες συγκεντρώσεις (Σχήμα 3.4.α). Αντιθέτως, η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 10 στους 60 °C, αύξησε την προσρόφηση του Pb στα COTPW, δεικνύοντας την αποτελεσματικότητα και τη σταθερότητα των COTPW σε υψηλές θερμοκρασίες (Σχήμα 3.4β).

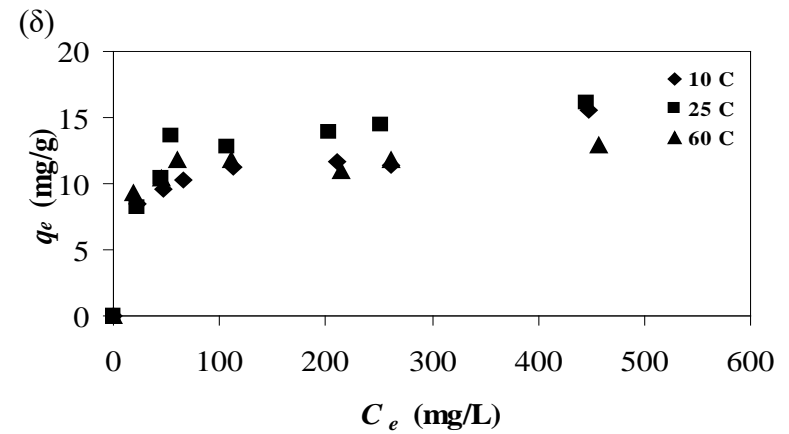
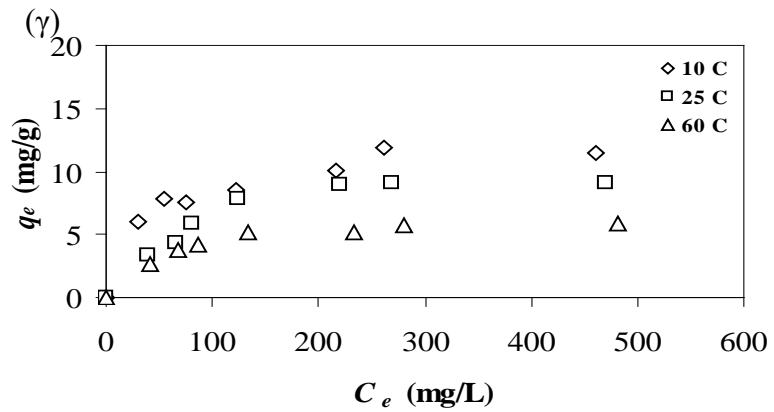
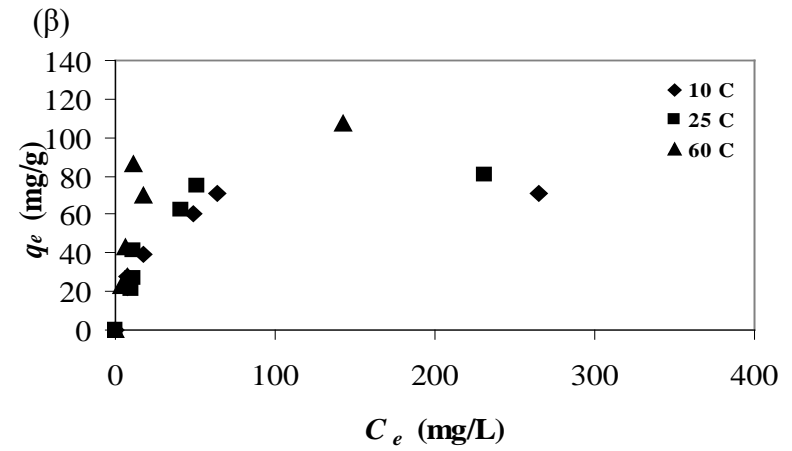
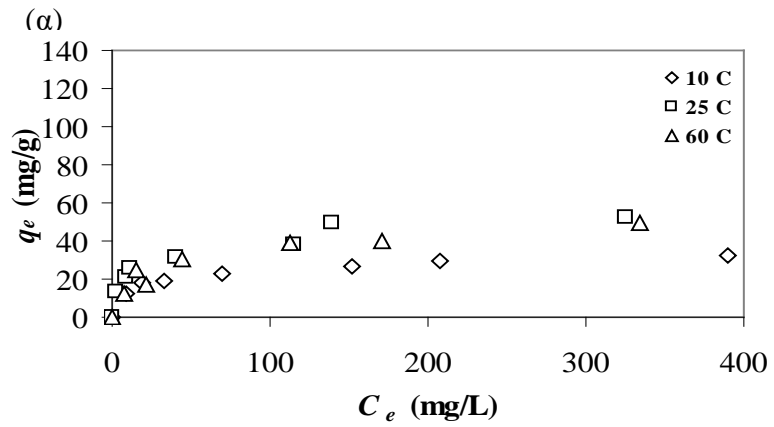
Αυξάνοντας τη θερμοκρασία από τους 10 στους 60 °C, η προσρόφηση του Ni στα OTPW μειώθηκε σε όλο το υπό μελέτη εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων (Σχήμα 3.4γ). Αντιθέτως, στην περίπτωση των COTPW, η προσρόφηση του Ni από τους 10 °C έως τους 25 °C, αυξήθηκε ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 60 °C, μείωσε την προσρόφηση (Σχήμα 3.4δ).

Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί ότι η κομποστοποίηση δεν αύξησε μόνο την προσροφητική ικανότητα των OTPW, αλλά βελτίωσε την προσροφητική ικανότητα και στις υψηλές θερμοκρασίες. Σε αντίθεση με τα OTPW στα οποία η αύξηση της θερμοκρασίας μείωσε την προσροφητική τους ικανότητα, τα COTPW βρέθηκε να έχουν πιο αποτελεσματική εφαρμογή σε μία ευρεία γκάμα θερμοκρασιών εμφανίζοντας ιδιαίτερα βελτιωμένη προσροφητική ικανότητα στην περίπτωση βιομηχανικών αποβλήτων που έχουν υψηλή θερμοκρασία.

3.3.7 Ισόθερμες προσρόφησης

Στα πειραματικά δεδομένα, εφαρμόστηκαν οι ισόθερμες του Langmuir και του Freundlich (Κεφάλαιο 2, Ισόθερμες προσρόφησης) και οι παράμετροι των ισόθερμων και οι συντελεστές προσδιορισμού (r^2) απεικονίζονται στον Πίνακα 3.5. Όσον αφορά την ισόθερμη του Langmuir, οι συντελεστές προσδιορισμού (r^2) κυμαίνονταν 0,934 – 0,998 και για τα δύο μέταλλα και στα δύο υλικά, δεικνύοντας ότι η προσρόφηση του Pb και του Ni, περιγράφονται ικανοποιητικά από την ισόθερμη του Langmuir. Οι τιμές των q_m που αντιστοιχούν στην προσροφητική ικανότητα των (C)-OTPW, ακολουθούν παρόμοια συμπεριφορά στις αλλαγές της θερμοκρασίας όπως συζητήθηκε στην προηγούμενη ενότητα (3.3.5) και για τα δύο μέταλλα και ήταν μεγαλύτερες στην περίπτωση του Pb. Τα χαρακτηριστικά των μετάλλων έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της προσρόφησης. Συγκριτικά με το Ni, ο Pb εμφανίζει μεγαλύτερο ατομικό βάρος, ηλεκτραρνητικότητα, ιοντική ακτίνα και χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης (δηλαδή, ατομικό βάρος = 207,2 amu, ιοντική ακτίνα = 119 pm, ηλεκτραρνητικότητα = 2,33 και ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης = -357,8 kcal / g-ion for Pb^{2+} , ενώ οι αντίστοιχες τιμές για το Ni είναι 58,69 amu, 83 pm, 1,91 και -494,2 kcal / g-ion). Μεγάλες τιμές ατομικού βάρους, ιοντικής ακτίνας και ηλεκτραρνητικότητας αυξάνουν την προσρόφηση (Şengil και Özacar, 2009). Αντιθέτως, υψηλές τιμές της ελεύθερης ενέργειας ενυδάτωσης, υποδηλώνουν ότι τα μέταλλα προτιμούν να παραμείνουν στην υδατική φάση παρά να μεταβούν στη στερεά φάση (Hui κ.α., 2005).

Οι τιμές της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας q_m για τα COTPW, ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες τιμές των OTPW. Πιο συγκεκριμένα στους 10, 25, 60 °C, η προσρόφηση του Pb και του Ni αυξήθηκε 144, 78 και 148% και 29, 59, 108%, αντίστοιχα. Οι μεγαλύτερες τιμές του ζήτα δυναμικού και της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων των COTPW έναντι των OTPW, έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της προσρόφησης καθώς και με τις οξειδωτικές μικροβιακές αλλαγές που παρατηρούνται στη διαδικασία της κομποστοποίησης (Tuomela κ.α., 2000).



Σχήμα 3.4. Βιορόφηση Pb στα (α) OTPW και (β) COTPW και του Ni^{2+} στα (γ) OTPW and (δ) COTPW σε διαφορετικές θερμοκρασίες ($^{\circ}C$) και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων. Πειραματικές συνθήκες: pH 5,0, λόγος υλικού / όγκο διαλύματος 0,1 g / 0,03 L, ταχύτητα ανάδευσης 125 rpm, θερμοκρασία 10, 25, 60 $^{\circ}C$ (n=3).

Οι τιμές R_L ήταν και για τα δύο μέταλλα και στα δύο υλικά ήταν <1 , υποδηλώνοντας ότι η διαδικασία της προσρόφησης περιγράφεται ικανοποιητικά από την ισόθερμη του Langmuir.

Στον Πίνακα 3.6, παρουσιάζονται διάφορες τιμές της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας, που προέρχονται από την ισόθερμη του Langmuir, διαφόρων υλικών για την προσρόφηση του Pb και Ni, σε παρόμοιες πειραματικές συνθήκες. Όπως παρατηρείται, η προσροφητική ικανότητα των ΟΤΡW και ιδιαίτερα των COΤΡW είναι πολύ ικανοποιητική και αρκετά υψηλή, ειδικά για τον Pb.

Στον Πίνακα 3.5, απεικονίζονται οι τιμές των παραμέτρων της ισόθερμης του Freundlich. Οι τιμές $1/n$ ήταν σε όλες τις περιπτώσεις <1 , δείχνοντας ότι η προσρόφηση του Pb και Ni από τα (C)-ΟΤΡW ήταν γρήγορη και ευνοήθηκε στις υπό μελέτη συνθήκες (Sarı κ.α., 2007). Η ισόθερμος του Langmuir περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα σε όλες τις θερμοκρασίες, ως αποτέλεσμα των υψηλότερων συντελεστών προσδιορισμού r^2 απ' ό,τι η Freundlich. Στην καταλληλότητα της ισόθερμης του Langmuir κατέληξαν οι Yurtsever και Şengil, 2009, και οι Hanif, κ.α., 2007, που μελέτησαν την προσρόφηση του Pb από τανίνη και του Ni από βιομάζα *Cassia fistula*, αντίστοιχα.

Πίνακας 3.5. Παράμετροι των ισόθερμων Langmuir και Freundlich για τη βιορόφηση του Pb και Ni, στα (C)-OTPW, στους 10, 25 and 60 °C. Πειραματικές συνθήκες: pH 5,0, εύρος αρχικής συγκέντρωσης 50 – 500 mg / L, λόγος υλικού / όγκο διαλύματος 0,1 g / 0,03 L, ταχύτητα ανάδευσης 125 rpm.

Μέταλλο	Θερμοκρασία °C	Σταθερές Langmuir		Σταθερές Freundlich				
		q_m (mg / g)	b_L (L / mg)	r^2	R_L	K_F (mg / g)(L / mg) ^{1/n}	$1/n$	r^2
OTPW								
Pb	10	33,90	0,039	0,994	0,049–0,344	7,98	0,243	0,970
Pb	25	54,05	0,051	0,986	0,038–0,284	11,45	0,273	0,958
Pb	60	52,36	0,031	0,988	0,060–0,393	7,70	0,330	0,889
Ni	10	12,15	0,026	0,994	0,075–0,718	2,51	0,257	0,921
Ni	25	10,53	0,015	0,978	0,125–0,818	0,74	0,441	0,844
Ni	60	6,21	0,021	0,996	0,089–0,754	0,87	0,325	0,828
COTPW								
Pb	10	82,64	0,055	0,998	0,032–0,230	11,03	0,385	0,882
Pb	25	96,15	0,044	0,995	0,040–0,270	10,51	0,427	0,868
Pb	60	129,87	0,066	0,983	0,027–0,197	14,35	0,490	0,736
Ni	10	15,70	0,021	0,934	0,085–0,485	5,12	0,159	0,767
Ni	25	16,78	0,031	0,987	0,059–0,387	5,21	0,185	0,766
Ni	60	12,90	0,056	0,986	0,034–0,261	7,21	0,070	0,577

Πίνακας 3.6. Τιμές της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας (q_m) της ισόθερμης του Langmuir, διαφόρων υλικών, που αφορούν την προσρόφηση Pb και Ni, σε παρόμοιες πειραματικές συνθήκες.

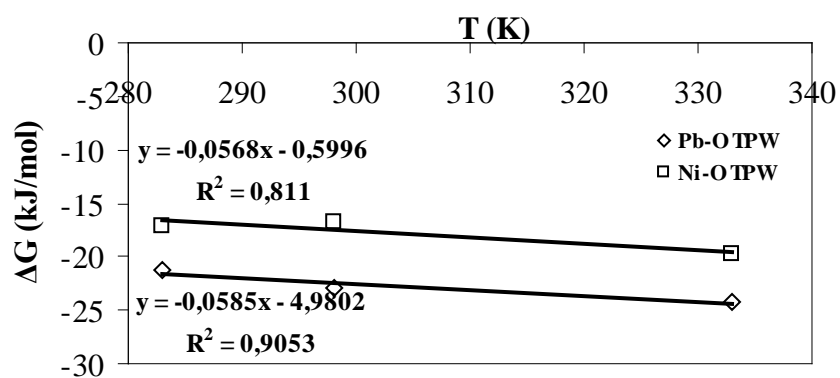
Pb				
Βιοροφητικά υλικά	pH	T (°C)	q_m (mg / g)	Αναφορές
<i>Cladonia furcata</i> (λειχήνα)	5	20	12,30	(Sari κ.α., 2007)
Τροποποιημένα φύλλα <i>Moringa oleifera</i>	5	30	195,62	(Reddy κ.α., 2010)
<i>Calophyllum inophyllum</i>	4	28	34,51	(Lawal κ.α., 2010)
Φλοιός δέντρου <i>Acacia leucocephala</i>	4	30	185,20	(Munagapati κ.α., 2010)
Φλούδα ροδιού (ακατέργαστη, AC1-AC3)	5,6	26±1	13,87–17,95	(El-Ashtoukhy κ.α., 2008)
Μικροάλγη <i>Caulepra racemosa</i>	5	20	34,50	(Dekhil κ.α., 2011)
<i>Cladophora Fascicularis</i>	5	25	198,5	(Deng κ.α., 2007)
Φλούδες μπανάνας	5	25	2,18	(Anwar κ.α., 2010)
Κλαδέματα ελαιοκομίας (OTPW)	5	25	22,79	(Blázquez κ.α., 2011)
Κλαδέματα ελαιοκομίας (OTPW)	5,5	21	46,20	(Uzunosmanoglu κ.α., 2011)
Κλαδέματα ελαιοκομίας (OTPW)	5	25	54,05	Παρούσα εργασία
Κομποστοποιημένα κλαδέματα ελαιοκομίας (COTPW)	5	25	96,15	Παρούσα εργασία
Ni				
Βιοροφητικά υλικά	pH	T (°C)	q_m (mg / g)	Αναφορές
<i>Cladonia furcata</i>	5	20	7,90	(Sari κ.α., 2007)
Κουκούτσι από <i>Caesalpinia bonducella</i>	5	30	121,90	(Gutha κ.α., 2011)
<i>Alternanthera philoxeroides</i>	6	20	9,73	(Wang και Qin, 2006)
Ελαιοπυρήνας	4	25	10,64	(Nuhoglu και Malkoc, 2009)
Φλοιός δένδρου <i>Moringa oleifera</i>	6	30	26,84	(Reddy κ.α., 2011)
<i>Oedogonium hatei</i>	5	25	40,98	(Gupta κ.α., 2010)
Λιγνίνη	5,5	20	5,99	(Guo κ.α., 2008)
<i>Myriophyllum spicatum</i> L.	8	20	3,00	(Lesage κ.α., 2007)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	6,75	27	9,01	(Padmavathy, 2008)
Κλαδέματα ελαιοκομίας (OTPW)	5	25	10,53	Παρούσα εργασία
Κομποστοποιημένα κλαδέματα ελαιοκομίας (COTPW)	5	25	16,78	Παρούσα εργασία

3.3.8 Θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος

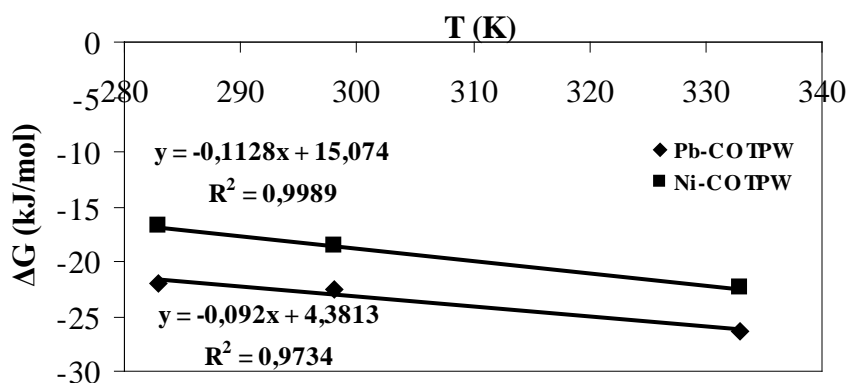
Για τη θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος βαρέα μέταλλα – (C)-(OTPW) εφαρμόστηκαν οι τύποι που εμφανίζονται και περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2 (Θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος) και γραφικά απεικονίζονται στο Σχήμα 3.5.

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 3.7, και για τα δύο μέταλλα, αρνητικές τιμές της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG^0 , υποδηλώνουν ότι η προσρόφηση είναι αυθόρμητη (Munagapati κ.α., 2010). Θετικές τιμές της ενθαλπίας ΔH^0 (COTPW) σημαίνουν ότι η προσρόφηση είναι ενδόθερμη (Yang κ.α., 2010) ενώ αρνητικές τιμές δείχνουν ότι η προσρόφηση είναι εξώθερμη (OTPW) (García-Rosales κ.α., 2012).

(α)



(β)



Σχήμα 3.5. Γραφική παράσταση ΔG^0 έναντι T του Pb και Ni στα α) ΟΤΡW και β) CΟΤΡW, αντίστοιχα.

Πίνακας 3.7. Θερμοδυναμικοί παράμετροι των Pb και Ni από τα (C)-OTPW

	T (°C)	ΔG° (kJ / mol)	ΔS° (kJ / mol K)	ΔH° (kJ / mol)
OTPW				
Pb	283	-21,158		
	298	-22,964	+0,0585	-4,980
	333	-24,302		
Ni	283	-17,219		
	298	-16,725	+0,0568	-0,600
	333	-19,740		
COTPW				
Pb	283	-21,963		
	298	-22,494	+0,0920	+ 4,381
	333	-26,388		
Ni	283	-16,758		
	298	-18,483	+0,1128	+15,074
	333	-22,440		

Μία ενδεχόμενη προσέγγιση της ενδοθερμικότητας της προσρόφησης του Pb και Ni από τα COTPW, είναι ότι κατά την προσρόφηση των μετάλλων στην επιφάνεια των COTPW, μέρος μορίων H₂O που περιβάλλουν τα μέταλλα, χάνεται μέσω της διαδικασίας της αφυδάτωσης. Η ενέργεια που απαιτείται γι' αυτήν τη διεργασία, ξεπερνά την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την προσρόφηση των μετάλλων στην επιφάνεια των COTPW (Yang κ.α., 2010). Οι τιμές της εντροπίας ΔS° ήταν θετικές και για τα δύο μέταλλα και στα δύο υλικά, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι κατά την προσρόφηση του Pb και Ni στα (C)-OTPW, αυξάνεται η αταξία του συστήματος (Yurtsever και Şengil, 2009).

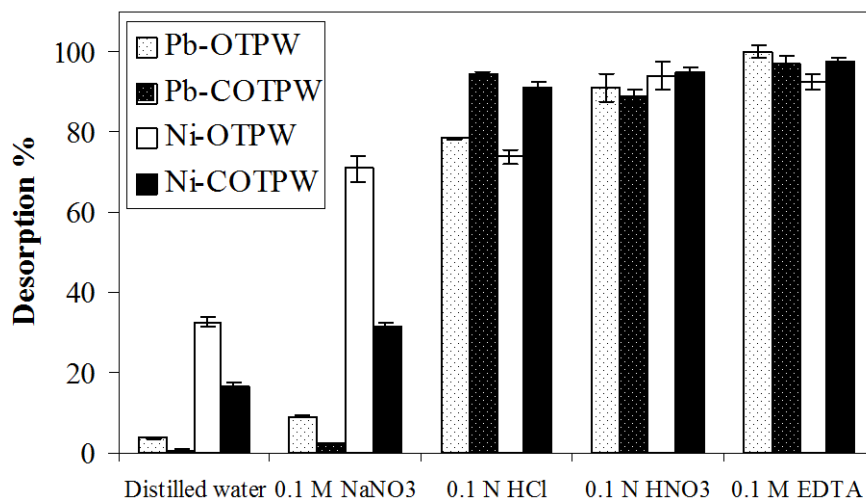
3.3.9 Πειράματα εκρόφησης

Στο Σχήμα 3.6, παρατηρούμε την εκρόφηση του Pb και Ni από τα (C)-OTPW (αφού πρώτα είχαν πραγματοποιηθεί πειράματα προσρόφησης των συγκεκριμένων μετάλλων σε συγκεκριμένες συνθήκες), με τη βοήθεια διάφορων εκχυλιστικών μέσων όπως: α) απιονισμένο νερό, β) 0,1 M NaNO₃, 0,1 M HCl, 0,1 M HNO₃ και 0,1 M EDTA. Η εκρόφηση έχει ως κύριο σκοπό την επιτυχή ανάκτηση του μετάλλου από τη βιομάζα με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή των (C)-OTPW. Η χρήση όμως διαφορετικών εκροφητικών διαλυμάτων, πέραν του κυρίως στόχου, μας δίνει πληροφορίες και για το μηχανισμό της προσρόφησης. Η χρήση απιονισμένου νερού, προκαλεί εκρόφηση στα βαρέα μέταλλα που προσροφούνται μέσω της

φυσιορόφησης, δηλ. βρίσκονται χαλαρά συνδεδεμένα στα προσροφητικά υλικά (Fang κ.α., 2011). Η χρήση του HCl και του HNO₃, έχει ως σκοπό την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων του H⁺ στο υδάτινο διάλυμα, τα οποία λόγω του ανταγωνισμού τους με τα βαρέα μέταλλα για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης των ροφητικών υλικών, μέσω του μηχανισμού της ιοντοανταλλαγής, προκαλούν την εκρόφηση τους (Akhtar κ.α., 2008, Ngah και Hanafiah, 2008, Ofomaja και Ho, 2008, Zhang κ.α., 2010). Το NaNO₃, αυξάνει τη συγκέντρωση των ιόντων Na⁺ στο διάλυμα, τα οποία προκαλούν την ανάκτηση στην υδάτινη φάση των χαλαρά προσροφημένων μετάλλων, μέσω του μηχανισμού της ιοντοανταλλαγής. Τέλος, το EDTA, οδηγεί στην εκρόφηση μετάλλων που βρίσκονται προσροφημένα στα (C)-OTPW μέσω συμπλοκοποίησης (Fang κ.α., 2011, Li κ.α., 2010).

Το ποσό του Pb που φυσιοροφάται μειώνεται από 3,82% (OTPW) σε 0,75% (COTPW) ενώ στην περίπτωση του Ni μειώνεται από 32,62% (OTPW) σε 16,52% (COTPW) (Σχήμα 3.6). Παρομοίως, η χρήση NaNO₃, και στα δύο βαρέα μέταλλα οδηγεί σε χαμηλότερα ποσά εκρόφησης των μετάλλων στις περιπτώσεις Μέταλλο-COTPW απ' ότι στις περιπτώσεις Μέταλλο-OTPW (Pb: OTPW = 9,25% και COTPW = 2,37%, Ni: OTPW = 70,97% και COTPW = 31,32 %). Το Na⁺ έχει μεγάλη ακτίνα ενυδάτωσης με αποτέλεσμα να εκροφούνται ποσά μετάλλων που φυσιοροφούνται και βρίσκονται σε εύκολα ανταλλάξιμες θέσεις στα (C)-OTPW. Από τα παραπάνω συμπεράσματα καταλήγουμε ότι η κομποστοποίηση οδήγησε όχι μόνο σε αύξηση της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων αλλά και σε πιο ισχυρούς μηχανισμούς προσρόφησης.

Στην περίπτωση των OTPW, το ποσό Ni που εκροφάται με τη χρήση απιονισμένου νερού και 0,1 M και NaNO₃ (ως προς το συνολικό προσροφημένο ποσό Ni, το 1 / 3 φυσιοροφάται και το 1 / 3 βρίσκεται ως εύκολα ανταλλάξιμο) μας δείχνει ότι προσροφάται ασθενώς, ενώ ισχυρότεροι μηχανισμοί προσρόφησης επικρατούν στην περίπτωση του Pb. Παρόμοια τάση παρατηρείται και στην περίπτωση των COTPW, αλλά τα ποσά που εκροφούνται με τα ανωτέρω εκροφητικά διαλύματα είναι πολύ χαμηλότερα. Από τα παραπάνω οδηγούμαστε στο συμπέρασμα, ότι η κομποστοποίηση βελτίωσε σημαντικά τη σταθερότητα της προσρόφησης του Ni. Επίσης η μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα, η ιοντική ακτίνα και η χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια υδάτωσης του Pb έναντι του Ni, δηλώνουν σταθερότερη και εντονότερη προσρόφηση και έρχονται σε συμφωνία με τα παραπάνω αποτελέσματα.



Σχήμα 3.6. Ποσοστό εκρόφησης Pb και Ni από τα (C)-OTPW, με χρήση διάφορων εκροφητικών διαλυμάτων. Οι πειραματικές συνθήκες ήταν οι εξής: αρχική συγκέντρωση μετάλλου 100 mg / L, χρόνος ανάδευσης 24 ώρες, λόγος gr υλικού / όγκο διαλύματος 0,1 g / 0,03 L, ταχύτητα ανάδευσης 125 rpm, θερμοκρασία 25 °C (n=3).

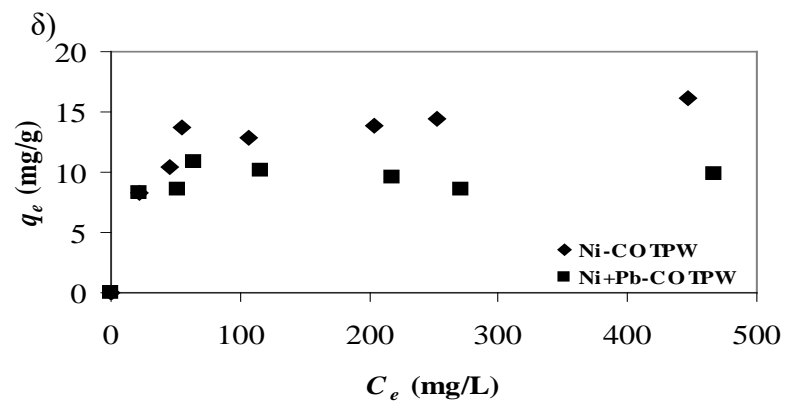
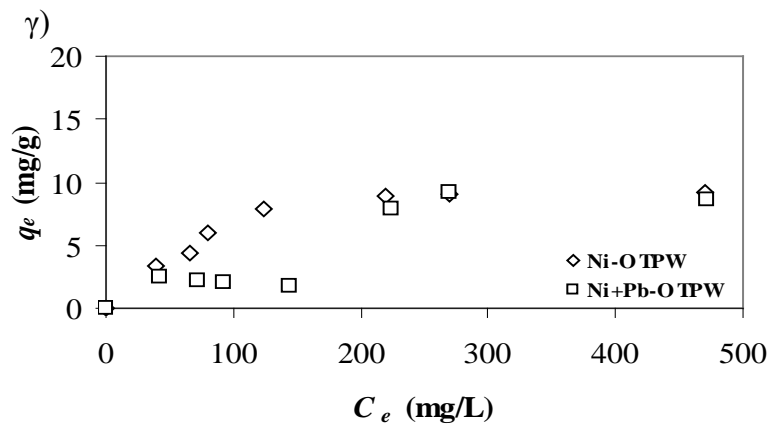
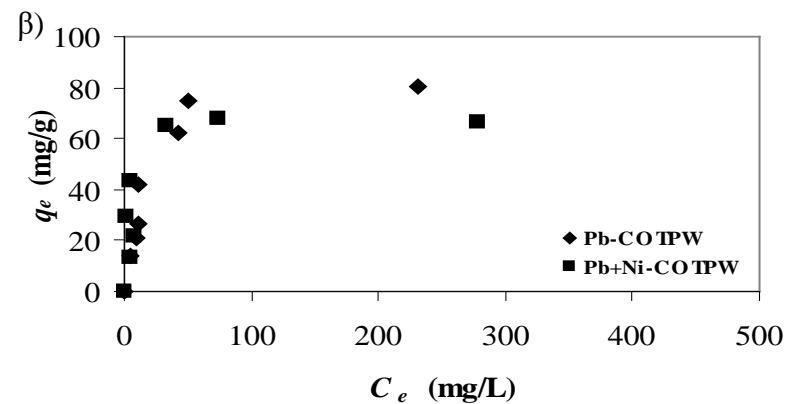
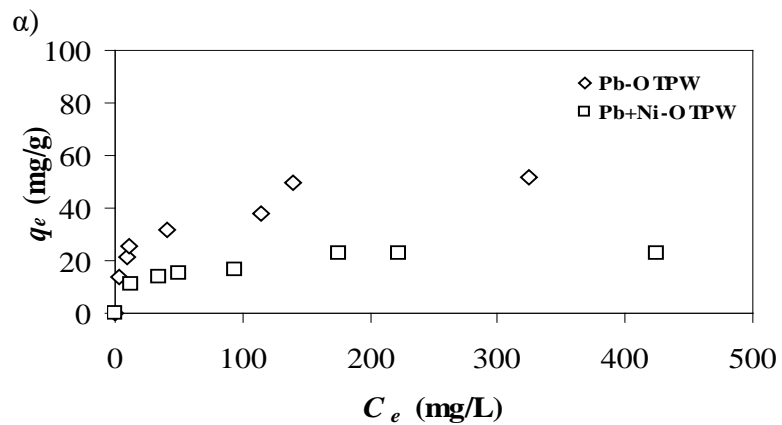
Στην περίπτωση του HCl, το ποσό που εκροφήθηκε από τις περιπτώσεις Μέταλλα-OTPW και Μέταλλα-COTPW, στο Pb ήταν 78,26% και 94,91% και στο Ni ήταν 73,85% και 90,85%, αντίστοιχα. Η χρήση HNO₃ οδήγησε σε ποσοστά εκρόφησης για το Pb 91,01% και 88,81% και για το Ni 94,12% και 94,76%, για τα OTPW και COTPW, αντίστοιχα. Τα παραπάνω αποτελέσματα, έρχονται σε συμφωνία με τη χαμηλή προσρόφηση που παρατηρείται στις χαμηλές τιμές του pH, υποδηλώνοντας την ενεργή συμμετοχή του μηχανισμού της ιοντοανταλλαγής στο φαινόμενο της προσρόφησης και των δύο μετάλλων από τα (C)-OTPW. Η χρήση του EDTA, είχε ως αποτέλεσμα στην περίπτωση των OTPW, το ποσοστό εκρόφησης του Pb και του Ni να είναι 100% και 92,58% ενώ στην περίπτωση COTPW να είναι 97,11% και 97,66%, αντίστοιχα. Το παραπάνω συμπέρασμα δεν σημαίνει αναγκαστικά ότι ο επικρατέστερος μηχανισμός προσρόφησης είναι η συμπλοκοποίηση λόγω του ότι υψηλά ποσοστά εκρόφησης παρατηρήθηκαν επίσης και με χρήση τη χρήση 0,1 M HCl και 0,1 M HNO₃.

3.3.10 Διμεταλλικό σύστημα προσρόφησης

Στο Σχήμα 3.7α, παρατηρούμε την προσρόφηση του Pb από τα OTPW σε μονομεταλλική (Pb) και διμεταλλική ρύπανση (Pb+Ni). Όπως παρατηρείται, η

προσρόφηση του Pb παρουσία Ni είναι κατά πολύ μικρότερη απ' ό τι στην περίπτωση της μονομεταλλικής ρύπανσης (Pb). Το ίδιο φαίνεται και στη μέγιστη προσροφητική ικανότητα q_m που προέρχεται από την ισόθερμη του Langmuir ($r^2 = 0,994$). Η βιορόφηση του Ni παρουσία του Pb, στην περίπτωση των ΟΤΡW, αποτελείται από δύο επίπεδα (Σχήμα 3.7γ): το πρώτο, μέχρι τη συγκέντρωση των 150 mg / L, στο οποίο ο Pb λειτουργεί ανταγωνιστικά μειώνοντας την προσρόφηση του Ni και το δεύτερο στάδιο, στο οποίο η παρουσία του Pb δεν επηρεάζει την προσρόφηση του Ni. Αυτό δεικνύει ότι ανταγωνιστικότητα του Pb και Ni για τις θέσεις προσρόφησης δεν είναι ανάλογη των συγκεντρώσεων των μετάλλων. Για την περίπτωση του Ni στη διμεταλλική ρύπανση, και στα δύο στάδια εφαρμόστηκε η ισόθερμος του Langmuir ξεχωριστά, όπως προτείνεται από την εξίσωση ισόθερμης του Langmuir στην περίπτωση της ύπαρξης δύο επιπέδων (Κεφάλαιο 2). Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του Ni στη διμεταλλική ρύπανση προκύπτει από το άθροισμα των q_m ($q_{m1} + q_{m2}$) των δύο και των δύο επιπέδων (Πίνακας 3.8).

Στην περίπτωση των COTPW, η βιορόφηση του Pb παρουσία Ni, οδήγησε σε μείωση της προσρόφησης απ' ό τι στη μονομεταλλική ρύπανση (μόνο Pb) μόνο στην περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων (Σχήμα 3.7.β). Παρόμοια τάση παρατηρείται και στην προσρόφηση του Ni από τα COTPW (Σχήμα 3.7.δ), κατά την οποία, η προσρόφηση του Ni μειώνεται παρουσία του Pb δηλώνοντας την ανταγωνιστική σχέση. Το ίδιο αντικατοπτρίζεται και στη μέγιστη προσροφητική ικανότητα q_m , που προέρχεται από την ισόθερμη του Langmuir, σύμφωνα με την οποία οι τιμές στη διμεταλλική ρύπανση ήταν πολύ μικρότερες απ' ό τι στη μονομεταλλική (Πίνακας 3.8).



Σχήμα 3.7. Βιορόφηση Pb στα (α) OTPW και (β) COTPW και του Ni^{2+} στα (γ) OTPW and (δ) COTPW σε μονομεταλλική (μόνο Pb ή Ni) και διμεταλλική (Pb+Ni) ρύπανση. Πειραματικές συνθήκες: pH 5,0, λόγος gr υλικού / όγκο διαλύματος 0,1 g / 0,03 L, ταχύτητα ανάδευσης 125 rpm, θερμοκρασία 25 °C (n=3).

Πίνακας 3.8. Παράμετροι της ισόθερμης Langmuir στη διμεταλλική ρύπανση (Pb –Ni) στα (C)-OTPW στους 25 °C .

Μέταλλο	θερμοκρασία °C	Προσροφητικό υλικό	Σταθερές της ισόθερμης Langmuir		
			q_m^* (mg / g)	b_L (L / mg)	r^2
OTPW					
Pb	25		23,58 (54,05)	0,050	0,994
Ni	25	Πρώτο τμήμα 50-150 mg / L	1,52	0,050	0,982
		Δεύτερο τμήμα 250-500 mg / L	7,62 (10,53)	0,020	0,976
COTPW					
Pb	25		66,67 (96,15)	0,152	0,992
Ni	25		9,92 (16,78)	0,141	0,987

* Οι τιμές στις παρενθέσεις προέρχονται από το μονομεταλλική ρύπανση.

3.3.11 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δείχνουν ότι τα OTPW μπορούν αποτελεσματικά να εφαρμοσθούν για την απομάκρυνση κυρίως του Pb και λιγότερο του Ni, από υδάτινα διαλύματα. Η κομποστοποίηση αποδείχθηκε ότι οδήγησε στη δημιουργία ενός υλικού (COTPW), με υψηλότερη προσροφητική ικανότητα, σταθερού στις μεταβολές του pH, με ισχυρότερους μηχανισμούς προσρόφησης και με βελτιωμένη προσρόφηση ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Αναλογιζόμενοι την αφθονία των OTPW στις ελαιοπαραγωγικές χώρες και το χαμηλό κόστος κομποστοποίησης πρέπει να πραγματοποιηθούν περισσότερες μελέτες για τη χρήση των OTPW και ειδικά των COTPW, ως βιοροφητικών υλικών.

Βιβλιογραφία

- Ahalya, N., Ramachandra, T. & Kanamadi, R. 2003. Biosorption of heavy metals. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 7, 71-79.
- Akhtar, N., Iqbal, M., Zafar, S. I. & Iqbal, J. 2008. Biosorption characteristics of unicellular green alga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr (III). *Journal of Environmental Sciences*, 20, 231-239.
- Al-Anber, Z. A. & Matouq, M. a. D. 2008. Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 194-201.
- Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G., Hamdi, H. & Revel, J.-C. 2004. Elemental analysis, FTIR and ¹³C-NMR of humic acids from sewage sludge composting. *Agronomie*, 24, 13-18.
- Anwar, J., Shafique, U., Salman, M., Dar, A. & Anwar, S. 2010. Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology*, 101, 1752-1755.
- Baddi, G. A., Albuquerque, J. A., González, J., Cegarra, J. & Hafidi, M. 2004. Chemical and spectroscopic analyses of organic matter transformations during composting of olive mill wastes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 54, 39-44.
- Bazrafshan, E., Zarei, A., Mostafapour, F. K., Poormollae, N., Mahmoodi, S., & Zazouli, M. A. 2016. Maturity and Stability Evaluation of Composted Municipal Solid Wastes. *Health Scope*, 5, 1-9.
- Blázquez, G., Martín-Lara, M., Tenorio, G. & Calero, M. 2011. Batch biosorption of lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, 168, 170-177.
- Boyd, G., Adamson, A. & Myers Jr, L. 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics¹. *Journal of the American Chemical Society*, 69, 2836-2848.
- Brady, N. C., & Weil, R. R. 1996a. The nature and properties of soils, Chapter 12 Ed., 11, Prentice-Hall Inc.
- Brady, N. C., & Weil, R. R. 1996b. The nature and properties of soils, Chapter 10 Ed., 11, Prentice-Hall Inc.
- Brewer, L. J. & Sullivan, D. M. 2003. Maturity and stability evaluation of composted yard trimmings. *Compost Science & Utilization*, 11, 96-112.
- Bustamante, M., Paredes, C., Marhuenda-Egea, F., Pérez-Espinosa, A., Bernal, M. & Moral, R. 2008. Co-composting of distillery wastes with animal manures: Carbon and nitrogen transformations in the evaluation of compost stability. *Chemosphere*, 72, 551-557.
- Calero De Hoces, M., Hernáinz Bermúdez De Castro, F., Blázquez García, G. & Tenorio Rivas, G. 2006. Equilibrium modeling of removal of cadmium ions by olive stones. *Environmental progress*, 25, 261-266.
- Cazón, J. P., Bernardelli, C., Viera, M., Donati, E. & Guibal, E. 2012. Zinc and cadmium biosorption by untreated and calcium-treated *Macrocystis pyrifera* in a batch system. *Bioresource Technology*, 116, 195-203.
- Dekhil, A. B., Hannachi, Y., Ghorbel, A. & Boubaker, T. 2011. Removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions using the macroalga *Caulerpa racemosa*. *Chemistry and Ecology*, 27, 221-234.

- Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X. & Zhu, X. 2007. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 220-225.
- El-Ashtoukhy, E.-S., Amin, N. & Abdelwahab, O. 2008. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223, 162-173.
- Erdem, E., Karapinar, N. & Donat, R. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 309-314.
- Fang, L., Zhou, C., Cai, P., Chen, W., Rong, X., Dai, K., Liang, W., Gu, J.-D. & Huang, Q. 2011. Binding characteristics of copper and cadmium by cyanobacterium *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 810-815.
- Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A. & Athar, M. 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—a review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101, 5043-5053.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J. & Serarols, J. 2006. Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology*, 50, 132-140.
- Gao, M., Liang, F., Yu, A., Li, B. & Yang, L. 2010. Evaluation of stability and maturity during forced-aeration composting of chicken manure and sawdust at different C/N ratios. *Chemosphere*, 78, 614-619.
- García-Rosales, G., Olguin, M., Colín-Cruz, A. & Romero-Guzmán, E. 2012. Effect of the pH and temperature on the biosorption of lead (II) and cadmium (II) by sodium-modified stalk sponge of *Zea mays*. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 177-185.
- Gavrilescu, M. 2010. Biosorption in environmental remediation, *Biosorption in Environmental Remediation*, in: M.H. Fulekar (ed.), *Bioremediation Technology: Recent Advances*, Capital Publishing Company, New Delhi, 2010, pp. 35–99.
- Guillén, F., Martínez, M. J., Gutiérrez, A. & Del Rio, J. 2005. Biodegradation of lignocellulosics: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin. *International Microbiology*, 8, 187-204.
- Guo, X., Zhang, S. & Shan, X.-Q. 2008. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 134-142.
- Gupta, V. K., Rastogi, A. & Nayak, A. 2010. Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): application of isotherm and kinetic models. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342, 533-539.
- Gutha, Y., Munagapati, V. S., Alla, S. R. & Abburi, K. 2011. Biosorptive removal of Ni (II) from aqueous solution by *Caesalpinia bonducella* seed powder. *Separation Science and Technology*, 46, 2291-2297.
- Hanif, M. A., Nadeem, R., Bhatti, H. N., Ahmad, N. R. & Ansari, T. M. 2007. Ni (II) biosorption by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 345-355.
- Ho, Y.-S. & McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Huang, G., Wu, Q., Wong, J. & Nagar, B. 2006. Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust. *Bioresource Technology*, 97, 1834-1842.
- Hubbe, M. A., Hasan, S. H. & Ducoste, J. J. 2011. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. 1. Metals. *BioResources*, 6, 2161-2287.

- Hui, K., Chao, C. & Kot, S. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 127, 89-101.
- Javaid, A., Bajwa, R., Shafique, U. & Anwar, J. 2011. Removal of heavy metals by adsorption on *Pleurotus ostreatus*. *Biomass and Bioenergy*, 35, 1675-1682.
- Jouraihy, A., Amir, S., El Gharous, M., Revel, J.-C. & Hafidi, M. 2005. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56, 101-108.
- Kejun, S., Juntao, Z., Ying, C., Zongwen, L., Lin, R. & Cong, L. 2011. Accelerating the degradation of green plant waste with chemical decomposition agents. *Journal of Environmental Management*, 92, 2708-2713.
- Konstantinou, M., Kolokassidou, K. & Pashalidis, I. 2007. Sorption of Cu (II) and Eu (III) ions from aqueous solution by olive cake. *Adsorption*, 13, 33-40.
- Lawal, O., Sanni, A., Ajayi, I. & Rabi, O. 2010. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II) ions onto the seed husk of *Calophyllum inophyllum*. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 829-835.
- Lesage, E., Mundia, C., Rousseau, D., Van De Moortel, A., Du Laing, G., Meers, E., Tack, F., De Pauw, N. & Verloo, M. 2007. Sorption of Co, Cu, Ni and Zn from industrial effluents by the submerged aquatic macrophyte *Myriophyllum spicatum* L. *Ecological Engineering*, 30, 320-325.
- Li, Y., Yue, Q. & Gao, B. 2010. Adsorption kinetics and desorption of Cu (II) and Zn (II) from aqueous solution onto humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 455-461.
- López-Piñero, A., Cabrera, D., Pena, D., Albarrán, A. & Rato Nunes, J. 2009. Phosphorus adsorption and fractionation in a two-phase olive mill waste amended soil. *Soil Science Society of America Journal*, 73, 1539-1544.
- Mari, I., Ehaliotis, C., Kotsou, M., Chatzipavlidis, I. & Georgakakis, D. 2005. Use of sulfur to control pH in composts derived from olive processing by-products. *Compost Science & Utilization*, 13, 281-287.
- Mukhopadhyay, M., Noronha, S. & Suraishkumar, G. 2011. A review on experimental studies of biosorption of heavy metals by *Aspergillus niger*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89, 889-900.
- Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Nadavala, S. K., Alla, S. R. & Abburi, K. 2010. Biosorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) by *Acacia leucocephala* bark powder: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 157, 357-365.
- Ngah, W. W. & Hanafiah, M. 2008. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 1168-1176.
- Nieto, L. M., Alami, S. B. D., Hodaifa, G., Faur, C., Rodríguez, S., Giménez, J. A. & Ochando, J. 2010. Adsorption of iron on crude olive stones. *Industrial Crops and Products*, 32, 467-471.
- Nuhoglu, Y. & Malkoc, E. 2009. Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni (II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresource Technology*, 100, 2375-2380.
- Ofomaja, A. E. & Ho, Y.-S. 2008. Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust. *Bioresource Technology*, 99, 5411-5417.

- Padmavathy, V. 2008. Biosorption of nickel (II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. *Bioresource Technology*, 99, 3100-3109.
- Pelit, L., Ertaş, F., Eroğlu, A., Shahwan, T. & Tural, H. 2011. Biosorption of Cu (II) and Pb (II) ions from aqueous solution by natural spider silk. *Bioresource technology*, 102, 8807-8813.
- Reddy, D. H. K., Harinath, Y., Seshaiyah, K. & Reddy, A. 2010. Biosorption of Pb (II) from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves. *Chemical Engineering Journal*, 162, 626-634.
- Reddy, D. H. K., Ramana, D., Seshaiyah, K. & Reddy, A. 2011. Biosorption of Ni (II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. *Desalination*, 268, 150-157.
- Salam, O. E. A., Reiad, N. A. & Elshafei, M. M. 2011. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research*, 2, 297-303.
- Sarı, A., Tuzen, M., Uluöztlü, Ö. D. & Soylak, M. 2007. Biosorption of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 37, 151-158.
- Sellami, F., Jarboui, R., Hachicha, S., Medhioub, K. & Ammar, E. 2008. Co-composting of oil exhausted olive-cake, poultry manure and industrial residues of agro-food activity for soil amendment. *Bioresource Technology*, 99, 1177-1188.
- Şengil, İ. A. & Özacar, M. 2009. Competitive biosorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1488-1494.
- Smidt, E. & Meissl, K. 2007. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. *Waste management*, 27, 268-276.
- Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A. & Itävaara, M. 2000. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresource Technology*, 72, 169-183.
- Uzunosmanoglu, O., Uyanik, A. & Engin, M. S. 2011. The removal of cadmium (II), copper (II) and lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20, 3135-3140.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, C., Li, Y. & Zhang, C. 2010. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 254, 68-74.
- Wang, X.-S. & Qin, Y. 2006. Removal of Ni (II), Zn (II) and Cr (VI) from aqueous solution by *Alternanthera philoxeroides* biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 582-588.
- Weber, W. J. & Morris, J. C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31-60.
- Yan, F., Schubert, S., & Mengel, K. 1996. Soil pH increase due to biological decarboxylation of organic anions. *Soil Biology and Biochemistry*, 28, 617-624.
- Yang, S., Zhao, D., Zhang, H., Lu, S., Chen, L. & Yu, X. 2010. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb (II) in Na-bentonite suspensions. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 632-640.
- Yurtsever, M. & Şengil, İ. A. 2009. Biosorption of Pb (II) ions by modified quebracho tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 58-64.
- Zhang, Y., Liu, W., Xu, M., Zheng, F. & Zhao, M. 2010. Study of the mechanisms of Cu²⁺ biosorption by ethanol/caustic-pretreated baker's yeast biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 1085-1093.

Κεφάλαιο 4

Επίδραση του χρόνου και οργανικών υποστρωμάτων στη διαθεσιμότητα των Pb^{2+} και Ni^{2+} σε όξινο έδαφος της τάξεως Alfisols

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε μέσω πειραμάτων επώασης, η επίδραση οργανικών υλικών στην κλασμάτωση βαρέων μετάλλων και στην μικροβιακή δραστηριότητα, σε ένα τεχνητά ρυπασμένο όξινο έδαφος της τάξεως Alfisols. Στόχος της χρήσης των οργανικών υλικών ήταν η διερεύνηση της επίδρασής τους, στη διαθεσιμότητα των μετάλλων μέσω της λειτουργίας τους τόσο άμεσα (μέσω μηχανισμών προσρόφησης) όσο και έμμεσα, ως οργανικά υποστρώματα ανάπτυξης εδαφικών μικροοργανισμών. Πιο συγκεκριμένα, στο έδαφος, προστέθηκαν κλαδέματα ελαιοκομίας (P) ή κομποστοποιημένα κλαδέματα ελαιοκομίας (C) σε αναλογία 1 g οργανικού υλικού: 10 g εδάφους ενώ η προσθήκη της γλυκόζης (G) αντιστοιχούσε σε 4 mg C / g εδάφους. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε μονομεταλλική (500 mg Pb / kg ή 500 mg Ni / kg) ή διμεταλλική (500 mg Pb / kg και 500 mg Ni / kg) ρύπανση στο μίγμα έδαφος – οργανικό υλικό. Μετά από 0,125, 1, 3, 9, 27, 54, 108, 216, και 301 ημέρες επώασης ακολούθησε η κλασμάτωση των βαρέων μετάλλων με μέθοδο διαδοχικής εκχύλισης (τροποποιημένη BCR). Παράλληλα στους ίδιους χρόνους επώασεως αλλά σε ανεξάρτητα δείγματα μετρήθηκε η μικροβιακή αναπνοή. Στην περίπτωση του Pb στο τέλος της επώασης, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα κλαδέματα ελαιοκομίας (P) και (C), οδήγησαν σε μείωση του ανταλλάξιμου κλάσματος του Pb ενώ δεν παρατηρήθηκε το ίδιο για την προσθήκη της γλυκόζης. Στην περίπτωση του Ni στο τέλος της επώασης, όλες οι μεταχειρίσεις οδήγησαν σε εντυπωσιακή μείωση του ανταλλάξιμου Ni με σειρά αποτελεσματικότητας $P > C > G$ και ανάλογη αύξηση του οξειδώσιμου Ni. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν διαφορετικό μηχανισμό συγκράτησης για τα δύο υπό μελέτη μέταλλα. Σε αντίθεση με το Ni, ο Pb εμφανίζεται να δεσμεύεται άμεσα και ισχυρά στο αναγώγιμο κλάσμα, αποτέλεσμα που συνάδει με τις διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες των δύο μετάλλων. Η προσθήκη των βαρέων μετάλλων φαίνεται να οδηγεί σε μείωση της μικροβιακής δραστηριότητας στο έδαφος (S), ή οποία όμως εξουδετερώνεται (SC, SG), ή και αντιστρέφεται (SP) στην περίπτωση ταυτόχρονης εφαρμογής οργανικών

υλικών. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα κλαδέματα ελαιοκομίας μπορούν αποτελεσματικά να μειώσουν τη διαθεσιμότητα και των δύο βαρέων μετάλλων στα εδάφη.

Λέξεις κλειδιά: Pb, Ni, Τροποποιημένη BCR, Έδαφος, Ρύπανση, Οργανικά υλικά

4.1 Εισαγωγή

Η ρύπανση των εδαφών αποτελεί ένα διογκούμενο πρόβλημα στον βιομηχανοποιημένο κόσμο. Συχνά, υπερβολικές ποσότητες βαρέων μετάλλων προερχόμενα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, κυρίως βιομηχανικές και αγροτο-βιομηχανικές, καταλήγουν στους εδαφικούς πόρους (Janoš κ.α., 2011). Τα βαρέα μέταλλα σε αντίθεση με τους οργανικούς ρύπους, δεν αποδομούνται και παραμένουν στα εδάφη για πολύ καιρό μετά την εισαγωγή τους σε αυτά (Kabata – Pendias και Pendias, 2001). Σε υψηλές συγκεντρώσεις, αυξάνεται η κινητικότητα τους στο εδαφικό περιβάλλον, οδηγώντας στη ρύπανση των εδαφών. Επίσης εισχωρούν στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα προκαλώντας μακροχρόνιες επιπτώσεις τόσο στον άνθρωπο όσο και στο οικοσύστημα (Janoš κ.α., 2011). Από τα παραπάνω κρίνεται αναγκαία η ανάπτυξη μεθόδων αποτελεσματικών για την απορρύπανση των εδαφών, τη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων και την ακινητοποίησή τους, με μικρό κόστος εφαρμογής.

Οι συμβατικές μέθοδοι απορρύπανσης όπως η αφαίρεση των ρυπασμένων εδαφών με εκσκαφή και η μεταφορά και απόρριψή τους σε ειδικούς χώρους είναι αποτελεσματική αλλά χαρακτηρίζεται από υψηλό κόστος (Tica κ.α., 2011). Με βάση το χαμηλό κόστος και την υψηλή αποτελεσματικότητα, οι ερευνητές έχουν στραφεί σε εναλλακτικές μεθόδους απορρύπανσης* / διαχείρισης της ρύπανσης. Μία από αυτές είναι η *in situ* εφαρμογή μη τοξικών υλικών στο έδαφος που σκοπός της είναι η μείωση της βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων μέσω μηχανισμών προσρόφησης, με απώτερο σκοπό τον περιορισμό της διαθεσιμότητάς τους, ειδικά στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους, και την μείωση κίνδυνου ρύπανσης του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα (Zhang και Pu, 2011).

Υπάρχουν πολλά υλικά που χρησιμοποιούνται για την απορρύπανση εδαφών με βαρέα μέταλλα όπως κομπόστ (Tarja κ.α., 2010), βιοεξανθρακώματα (biochars) (Al-Wabel κ.α., 2014), μπετονίτης (Houben κ.α., 2012), κοπριά (Houben κ.α., 2012),

* Ο όρος απορρύπανση χρησιμοποιείται με την ευρεία έννοια τόσο της απομάκρυνσης όσο και της μείωσης της βιοδιαθεσιμότητας των ρύπων

απατίτης (Tica κ.α., 2011) κτλπ. Απόβλητα/υποπροϊόντα προερχόμενα από αστική, γεωργική και βιομηχανική χρήση, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως υλικά απορρύπανσης εδαφών, συμβάλλοντας έτσι στην ανακύκλωση των αποβλήτων και στην εναλλακτική επαναχρησιμοποίησή τους (Venegas κ.α., 2015). Αρκετές έρευνες έχουν εστιάσει στη χρήση των οργανικών υλικών. Το σημαντικότερο πλεονέκτημά τους είναι ότι προσφέρουν θέσεις προσρόφησης ικανών να ακινητοποιήσουν τα βαρέα μέταλλα. Ένα οργανικό υλικό για να είναι αποτελεσματικό, θα πρέπει να είναι ικανό να μειώνει τη βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων αλλά το αποτέλεσμα δεν είναι πάντα το επιθυμητό: Η προσθήκη οργανικής ουσίας στο έδαφος για παράδειγμα, μπορεί να αυξήσει τον διαλυτό άνθρακα (DOC), αυξάνοντας έτσι την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων (Antoniadis και Alloway, 2002).

Ο έλεγχος της κινητικότητας/διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων στο έδαφος πραγματοποιείται με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων. Σκοπός των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι να δημιουργήσουν διάφορες συνθήκες (π.χ. ανταλλαγής, αναγωγικές, οξειδωτικές) που οδηγούν σε αντίστοιχη εκρόφιση του στοχευόμενου μετάλλου. Μία ευρέως διαδεδομένη μέθοδος διαδοχικής εκχύλισης είναι η τροποποιημένη BCR, η οποία τείνει να καθιερωθεί ως πρότυπη κοινά αποδεκτή μέθοδος από τα εργαστήρια που ασχολούνται με την κλασμάτωση των βαρέων μετάλλων στα εδάφη (Ahmadipour κ.α., 2014).

Απόβλητα/υποπροϊόντα προερχόμενα από την ελαιοκομική διαδικασία έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την απορρύπανση των υδάτινων πόρων, ωστόσο η χρήση τους στους εδαφικούς πόρους είναι περιορισμένη (Anastopoulos κ.α., 2015). Όπως και με τα περισσότερα οργανικά υλικά, η επίδραση του άμεσα διαθέσιμου άνθρακα, που δρα ως υπόστρωμα μικροβιακής ανάπτυξης, στη διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων στα εδάφη έχει ελάχιστα μελετηθεί.

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές εργασίες που μελετούν, την μικροβιακή αναπνοή στο σύστημα: έδαφος-βαρέα μέταλλα και στο σύστημα: έδαφος-βαρέα μέταλλα-προσθήκη οργανικού υλικού.

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στο έδαφος, αναπόφευκτα επηρεάζει τη μικροβιακή κοινότητα και διάφορες λειτουργίες της. Έχει αποδειχτεί ότι το Ni είναι θρεπτικό στοιχείο για τους μικροοργανισμούς και συμμετέχει σε αρκετές κυτταρικές λειτουργίες (Mulrooney και Hausinger, 2003). Σε πειράματα επώασεων που πραγματοποιήθηκαν σε ένα έδαφος Typic Xerofluvent, τεχνητά ρυπασμένο με διαφορετικές συγκεντρώσεις Ni (100 – 8000 mg Ni / kg εδάφους) σε διάρκεια

επώσεων 1 ημέρα – 45 ημέρες, οι Tejada κ.α., 2008, παρατήρησαν ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του Ni παρατηρείται μείωση στις ενζυμικές δραστηριότητες. Ωστόσο, η προσθήκη οργανικών υλικών (κομπόστ υπολειμμάτων εκκοκκιστηρίου και κοτσιλιές πουλερικών) λειτούργησαν θετικά, αυξάνοντας τις ενζυμικές δραστηριότητες των μικροοργανισμών εξουδετερώνοντας την παρεμποδιστική δράση του Ni. Σε παρόμοια συμπεράσματα, κατέληξαν οι ίδιοι (Tejada κ.α., 2007), στην περίπτωση του Pb, στις ίδιες πειραματικές συνθήκες (υλικά, επίπεδα ρύπανσης Pb, ενζυμικές δραστηριότητες).

Αντιθέτως, έχει βρεθεί ότι ο Pb δεν συμμετέχει σε βιολογικές διεργασίες και επομένως η παρουσία του στα εδάφη έχει μόνο δυσμενείς επιπτώσεις στην μικροβιακή βιομάζα και στη δομή του πληθυσμού των μικροοργανισμών (Renella et κ.α., 2004). Οι Liao κ.α., 2007, μελέτησαν την επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων Pb (0 – 900 mg Pb / kg εδάφους) με τη μορφή οξικού άλατος, σε καλλιεργούμενα με κινέζικο λάχανο (*Brassica chinensis*) εδάφη και σε μη καλλιεργούμενα εδάφη. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, 100 και 300 mg Pb / kg, η μικροβιακή βιομάζα παρουσίασε ελαφρά αύξηση, γεγονός που ίσως αποδίδεται και στον οργανικό άνθρακα που περιέχεται στον οξικό Pb. Στις συγκεντρώσεις >500 mg Pb / kg, η μικροβιακή βιομάζα παρουσίασε μείωση, δηλώνοντας ότι σε καταστάσεις καταπόνησης, ίσως η ενέργεια που θα χρησιμοποιούταν για την ανάπτυξη και πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών χρησιμοποιείται κατά προτεραιότητα για τις αυξημένες ανάγκες συντήρησης κυτταρικών λειτουργιών, με αποτέλεσμα τη μείωση της μικροβιακής βιομάζας.

Όσον αφορά τη μικροβιακή αναπνοή, τα αποτελέσματα που απορρέουν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση είναι συχνά αντικρουόμενα. Μερικοί μελετητές αναφέρουν ότι σε εδάφη ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα, η μικροβιακή αναπνοή αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων ενώ άλλοι ότι μειώνεται: Οι Shentu κ.α., 2008, μελέτησαν μεταξύ των άλλων, πώς επηρεάζεται η μικροβιακή αναπνοή σε τεχνητά ρυπασμένα εδάφη με Cd (0 – 16 mg Cd / kg εδάφους), σε χρονικά διαστήματα επώσεων 15, 30 και 80 ημερών. Παρατήρησαν ότι η μικροβιακή αναπνοή αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cd (1 – 16 mg Cd / kg εδάφους). Προτείνουν ότι η παρουσία των βαρέων μετάλλων, όπως του Cd, μπορεί να οδηγεί σε αλλαγή του πληθυσμού, από προκαρυωτικούς σε ευκαριωτικούς, οι οποίοι έχουν χαμηλότερο ρυθμό αναπαραγωγής και ανάπτυξης και χρησιμοποιούν περισσότερο άνθρακα για δημιουργία οργανικών ιστών, σε σύγκριση

με τους προκαρυωτικούς. Όμως υψηλές συγκεντρώσεις Cd, οδηγούν σε κατάσταση τοξικότητας για τους μικροοργανισμούς και αυξημένους ρυθμούς θανάτωσής τους. Με τη σειρά τους, τα νεκρά κύτταρα των μικροοργανισμών, αποτελούν θρεπτικό υπόστρωμα για τους ζώντες οργανισμούς, που τους αποδομούν γρήγορα, με αποτέλεσμα η μικροβιακή αναπνοή να αυξάνεται. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι σε εδάφη με χαμηλά επίπεδα ρύπανσης, οι μικροοργανισμοί ικανοποιούν την ενεργειακή τους ανάγκη για επαρκή κατανάλωση ποσότητας C, έχουν αποδοτικό μεταβολικό μηχανισμό και μικρό ποσοστό CO₂ εκλύεται στην ατμόσφαιρα. Σε υψηλά επίπεδα ρύπανσης (κατάσταση stress), αυξάνονται οι ανάγκες των μικροοργανισμών σε ενέργεια και επομένως ο C που έχει καταναλωθεί μετατρέπεται σε μεγαλύτερο ποσοστό σε εκλυόμενο CO₂ (αυξάνεται ο μεταβολικός συντελεστής qCO₂), ενώ λιγότερος C αποθηκεύεται στα δομικά συστατικά (Šmejkalová et al., 2003).

Αντιθέτως, οι Simona κ.α., 2004, παρατήρησαν μείωση της μικροβιακής αναπνοής σε πολύ ρυπασμένα εδάφη με βαρέα μέταλλα, απ' ότι το λιγότερο ρυπασμένο έδαφος που επιλέχθηκε ως μάρτυρας. Οι μικροοργανισμοί μπορούν να ενεργοποιήσουν ομοιοστατικούς μηχανισμούς, σε οποιαδήποτε εξωτερική περιβαλλοντική αλλαγή που θα επηρεάσει την επιβίωση τους. Οι λειτουργίες αυτές έχουν υψηλό ενεργειακό κόστος και κατά επέκταση λιγότερη ενέργεια διαθέσιμη για την ανάπτυξή τους και για τη σύνθεση ενζύμων. Επιπλέον σε επίπεδα πολύ υψηλής ρύπανσης (και τοξικότητας) οι συνθήκες μικροβιακής ανάπτυξης δυσχεραίνονται σε τέτοιο βαθμό, που οι σαπρότροφοι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν την αυξημένη ποσότητα πρωτογενώς νεκρωμένων μικροοργανισμών αδυνατούν να αναπτυχθούν στα νέα αυτά υποστρώματα.

Έχει βρεθεί ότι η προσθήκη οργανικών υλικών σε ρυπασμένα εδάφη, επηρεάζει είτε αυξάνοντας (de la Fuente κ.α., 2011) είτε μειώνοντας (Cotrufo κ.α., 1995) τη μικροβιακή αναπνοή είτε όχι (Renella κ.α., 2005).

Οι Khan και Joergensen, 2006, παρατήρησαν ότι η εφαρμογή ρυπασμένων τσουκνίδων συγκριτικά με την εφαρμογή μη ρυπασμένων, σε ρυπασμένα εδάφη, οδήγησε σε μείωση της μικροβιακής αναπνοής. Επίσης στα εδάφη που δεν προστέθηκαν υλικά (μάρτυρες) η σειρά της έκλυσης CO₂, ακολουθούσε τη σειρά: Πολύ ρυπασμένα εδάφη > Μέτρια ρυπασμένα εδάφη > Χαμηλά ρυπασμένα εδάφη. Οι Nwachukwu και Pulford, 2011, μελέτησαν την προσθήκη διαφόρων οργανικών υλικών (ίνες κοκκοφοίνικα, κομπόστ, φλοιό δέντρου, τύρφη) σε ρυπασμένα εδάφη με Pb και Zn και παρατήρησαν ότι η προσθήκη των οργανικών υλικών, ειδικά σε

μεγάλες συγκεντρώσεις, αύξησε την μικροβιακή αναπνοή. Η εφαρμογή οργανικών υλικών σε μεγάλες δόσεις, συνεισφέρουν σε οργανική ουσία που πρόκειται να αποδομηθεί αμβλύνοντας το πρόβλημα οξείας τοξικότητας των βαρέων μετάλλων, καθώς μειώνεται η διαθεσιμότητα τους λόγω σχηματισμού δεσμού με τα οργανικά υλικά.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθεί η επίδραση τριών οργανικών υλικών (γλυκόζη (G), κλαδέματα ελαιοκομίας (P) και κομποστοποιημένα κλαδέματα ελαιοκομίας (C)), σε εδάφη ρυπασμένα με Pb, Ni ή Pb+Ni. Τα κλαδέματα ελαιοκομίας, όπως και τα περισσότερα φυτικά υπολείμματα, εμπεριέχουν ένα κλάσμα εύκολα αποδομήσιμων οργανικών ενώσεων (μικρομοριακές και κυρίως υδατοδιαλυτές ενώσεις, όπως οργανικά οξέα, και σάκχαρα) και ένα κλάσμα ενώσεων που αποδομούνται δύσκολα ή/και απαιτούν εξειδικευμένα ενζυμικά συστήματα όπως ημικυτταρίνες, κυτταρίνες και τις εξαιρετικά δύσκολα αποδομήσιμες λιγνίνες. Η «χουμοποίηση» των υλικών αυτών μέσω της κομποστοποίησης οδηγεί σε σταθεροποιημένο οργανικό υλικό που αποδομείται πλέον πολύ αργά. Η επιλογή των τριών υλικών (γλυκόζη (G), κλαδέματα ελαιοκομίας (P) και κομποστοποιημένα κλαδέματα ελαιοκομίας (C)), έγινε ώστε να εξεταστεί συγκριτικά η επίδραση του εύκολα αποδομήσιμου κλάσματος (που εκπροσωπείται από τη γλυκόζη και συνυπάρχει με το δύσκολα αποδομήσιμο στα μη κομποστοποιημένα κλαδέματα αλλά όχι στα κομποστοποιημένα) στη διαθεσιμότητα των Pb και Ni. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε τεχνητή ρύπανση των εδαφών με τα συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα σε ένα έδαφος της τάξεως Alfisols, με ταυτόχρονη εφαρμογή των οργανικών υλικών. Εφαρμόστηκε η μέθοδος της διαδοχικής εκχύλισης της τροποποιημένης BCR σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα της επώασης, ώστε να μελετήσουμε το προφίλ διαθεσιμότητας του κάθε μετάλλου. Παράλληλα με αυτά τα πειράματα και στους ίδιους χρόνους, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της αναπνευστικής δραστηριότητας στα εδάφη υπό τις ίδιες συνθήκες επώασης.

4.2. Υλικά και μέθοδοι

4.2.1 Έδαφος και οργανικά υλικά

Έδαφος της τάξεως Alfisols, αεροξηράνθηκε, και πέρασε από κόσκινο <0,5 mm. Ο προσδιορισμός της κοκκομετρικής σύστασης, της ικανότητας ανταλλαγής

κατιόντων (I.A.K.), της περιεκτικότητας σε οργανικό άνθρακα και του pH, πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το Soil Survey Laboratory Methods Manual (1996). Τα οργανικά υλικά παρασκευάστηκαν έτσι όπως αναφέρονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2 και τεμαχίστηκαν σε μέγεθος <0,5 mm.

4.2.2 Πειράματα επώσεων

Πραγματοποιήθηκαν δύο ανεξάρτητες παράλληλες σειρές πειραμάτων. Η πρώτη στόχευε στον προσδιορισμό της μικροβιακής δραστηριότητας σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 2 και η δεύτερη στόχευε στην κλασμάτωση των βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της τροποποιημένης BCR (Κεφάλαιο 2).

Εκτέλεση: Σε ειδικές φιάλες (για τη μέτρηση τη μικροβιακής αναπνοής) (ή falcons (στην περίπτωση της κλασμάτωσης των βαρέων μετάλλων) τοποθετήθηκαν έδαφος / οργανικό υλικό σε αναλογία 10 / 1 κατά βάρος. Οι μεταχειρίσεις οργανικών υλικών που εφαρμόστηκαν ήταν:

- α) Έδαφος (S)
- β) Έδαφος + γλυκόζη (SG)
- γ) Έδαφος + κλαδέματα ελαιοκομίας (SP)
- δ) Έδαφος + κομποστοποιημένα κλαδέματα ελαιοκομίας (SC)

Για τη μεταχείριση SG εφαρμόσαμε κατάλληλη ποσότητα γλυκόζης σε υδατικό διάλυμα έτσι ώστε η τιμή του οργανικού C να αντιστοιχεί σε 4 mg C / g εδάφους, ενώ στις μεταχειρίσεις SP και SC εφαρμόζαμε στερεό τεμαχισμένο υλικό <0,5 mm. Έτσι στην περίπτωση της μικροβιακής αναπνοής η τελική μάζα ήταν 50 g (50 g για τις μεταχειρίσεις S και SG ή 45 g εδάφους + 5 g υλικού για τις μεταχειρίσεις SP και SC). Στην περίπτωση των πειραμάτων για την κλασμάτωση των βαρέων μετάλλων, η τελική μάζα ήταν 0,88 g (0,88 g για τις μεταχειρίσεις S και SG ή 0,8 g εδάφους + 0,08 g υλικού για τις μεταχειρίσεις SP και SC). Για κάθε μεταχείριση, πραγματοποιήθηκε τεχνητή ρύπανση ίση με 500 mg Μετάλλου / kg (Μέταλλο = Pb, Ni ή Pb+Ni). Σε όλες τις περιπτώσεις υπήρχαν μάρτυρες (S, SG, SP, SC) χωρίς ρύπανση. Για κάθε μεταχείριση υπήρχαν 4 επαναλήψεις. Η υδατοϊκανότητα παρέμενε σταθερή στο 50% με την προσθήκη απιονισμένου νερού. Σε τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιούνταν έλεγχοι μέσω ζύγισης έτσι ώστε να προσθέτουμε απιονισμένο νερό για την παραμονή στο 50% της υδατοϊκανότητας. Σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια των επώσεων (0,125, 1, 3, 9, 27, 54, 108, 216 και 301

ημέρες), λαμβάνονταν μετρήσεις της έκλυσης CO₂ (ως δείκτη μικροβιακή αναπνοή) και πραγματοποιούνταν κλασμάτωση των βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της τροποποιημένης BCR.

4.2.3 Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων της μικροβιακής αναπνοής

Για τη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων, πραγματοποιήθηκε ανάλυση της διακύμανσης (Ανοva) σε διπαραγοντικό σύστημα για κάθε χρονική στιγμή με παράγοντες το συνοδό μέταλλο (Pb, Ni, Pb+(Ni), Ni+(Pb)) και την προσθήκη οργανικού υλικού (S, SP, SC, SG).

4.3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

4.3.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους και μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν

Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά	Τιμή	Μέθοδος	Χαρακτηρισμός
Κοκκομετρική σύσταση (%)	άμμος 50,5	Μέθοδος Βουγιούκου	Πηλώδες έδαφος
	ιλύς 30,3		
	άργιλος 19,2		
Οργανική ουσία %	1,03	Walkley - Black	Πολύ χαμηλή
I.A.K. cmol _c ·kg ⁻¹	11,3	Μέθοδος οξικού νατρίου (CH ₃ COONa)	Χαμηλή-Μέση
pH	5,9	Αιώρημα εδάφους: νερού (αναλογία 1:1)	Μέτρια όξινο
Ηλεκτρική αγωγιμότητα μS·cm ⁻¹	423	Πάστα κορεσμού	Χαμηλή
Ολικό άζωτο %	0,07	Μέθοδος Kjeldahl	Χαμηλό
Διαθέσιμος εδαφικός φώσφορος σε μg·100 g ⁻¹ εδάφους	1,84	Μέθοδος Bray -Kurtz	Πολύ χαμηλός

4.3.2 Η μικροβιακή αναπνοή

Η μικροβιακή αναπνοή, η μικροβιακή βιομάζα, ο μεταβολικός συντελεστής qCO_2 και η εδαφική ενζυμική δραστηριότητα αποτελούν δείκτες λειτουργικών διαδικασιών στα εδάφη (Fernandes et al., 2005). Οι μικροοργανισμοί είναι υπεύθυνοι για την αποδόμηση και ανοργανοποίηση του οργανικού κλάσματος, χρησιμοποιώντας οργανικές ενώσεις, ως πηγή ενέργειας και θρεπτικών συστατικών/δομικών υλικών για το σχηματισμό της βιομάζας τους. Η εφαρμογή οργανικών υλικών, στα εδάφη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μικροβιακής αναπνοής και την έκλυση CO_2 ως τελικό προϊόν διαδοχικών οξειδώσεων των οργανικών υποστρωμάτων με διάφορους βαθμούς απόδοσης. Στην παρούσα εργασία μετρήθηκε η μικροβιακή αναπνοή ως γενικός δείκτης μικροβιακής δραστηριότητας με την μέθοδο δέσμευσης CO_2 σε παγίδες αλκάλειας έτσι όπως αναφέρεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2.

4.3.3 Κύριες επιδράσεις στη μικροβιακή αναπνοή

Τόσο τα οργανικά υλικά όσο και τα μέταλλα επηρέασαν σημαντικά την μικροβιακή αναπνοή. Από τον Πίνακα 4.2, συμπεραίνουμε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική επίδραση της οργανικής προσθήκης και του συνοδού μετάλλου, στην μικροβιακή αναπνοή (εκτός από τις πρώτες ώρες του πειράματος που η επίδραση του μετάλλου δεν εμφανίζεται ακόμα ως σημαντική). Επίσης παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική αλληλεπίδραση των δύο παραγόντων (οργανικής εισροής και συνοδού μετάλλου).

4.3.4 Η επίδραση της οργανικής προσθήκης

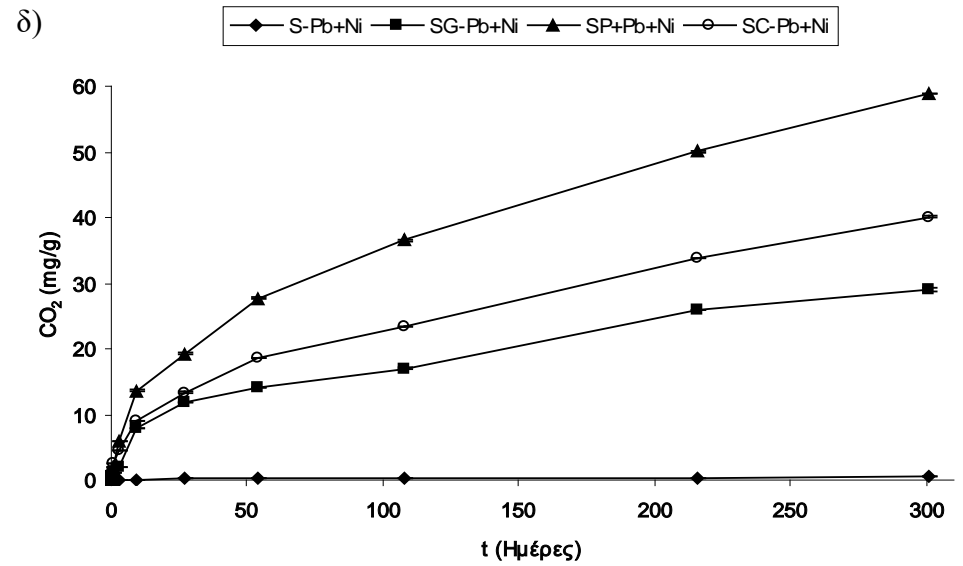
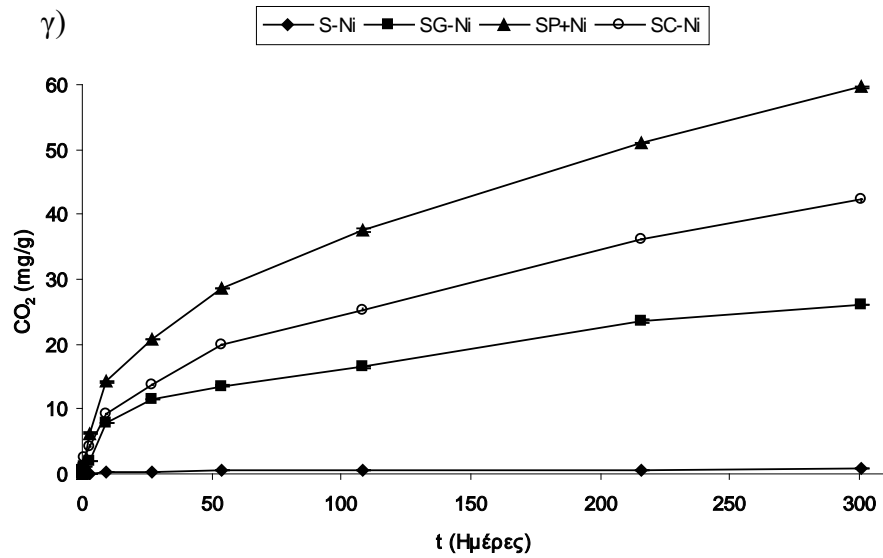
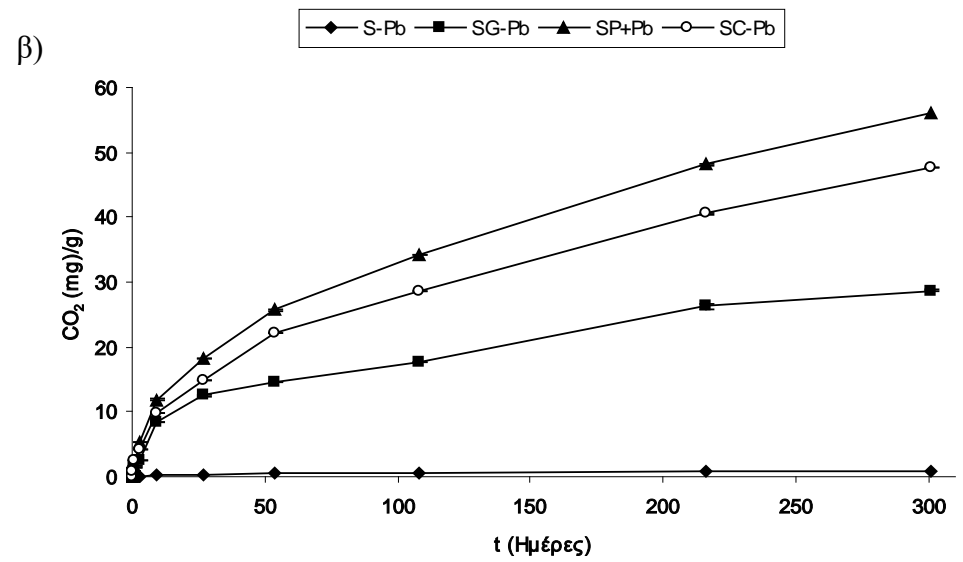
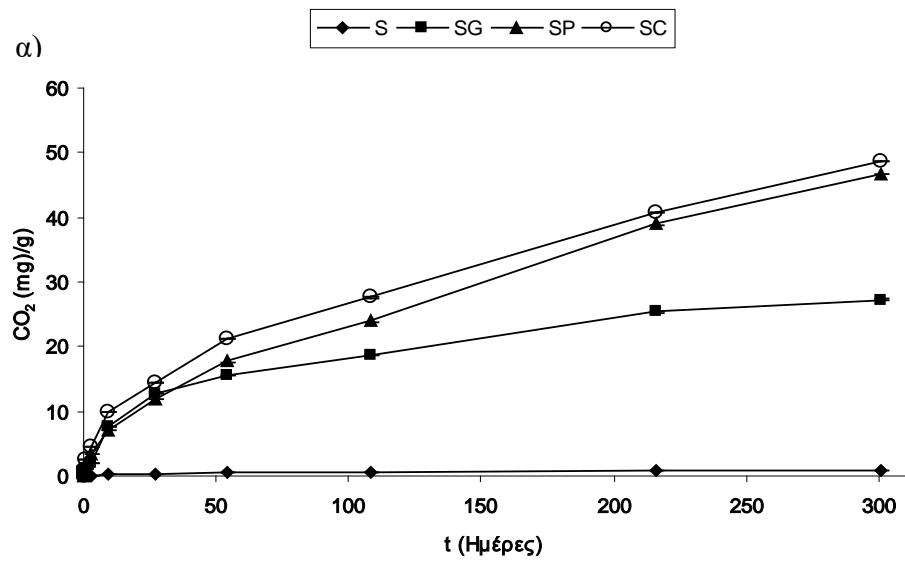
Στον Πίνακα 4.3 και στο Σχήμα 4.1 παρατηρούμε την αθροιστική συγκέντρωση του εκλυόμενου CO_2 σε mg / g , για κάθε επίπεδο οργανικής προσθήκης εντός κάθε συνοδού μετάλλου. Τα μικρά γράμματα (Πίνακας 4.3) αναφέρονται σε συγκρίσεις μεταξύ των οργανικών εισροών εντός κάθε επιπέδου συνοδού μετάλλου (Pb, Ni, Pb+Ni) σε κάθε χρονική στιγμή.

Πίνακας 4.2. Ανάλυση διασποράς (Απονα) σε διπαραγοντικό σύστημα: Οργανική εισροή, συνοδό μέταλλο για κάθε χρονική στιγμή με παράγοντες το συνοδό μέταλλο Pb, Ni, Pb+(Ni), Ni+(Pb)) και την προσθήκη οργανικού υλικού (S, SP, SC, SG) για την μικροβιακή αναπνοή για όλο το χρονικό διάστημα (0,125 – 301 ημέρες) για επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=5\%$ (οι αριθμοί της στήλης p, με αστερίσκο υποδηλώνουν την ύπαρξη στατιστικά σημαντικής επίδρασης). (Α.Τ.: Άθροισμα τετραγώνων, Β.Ε.: Βαθμοί ελευθερίας, Μ.Τ.: Μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

	A.T.	B.E.	M.T.	F	p
0,125 Ημέρες					
Οργανική εισροή	7,997	3	2,666	2033	0,000*
Συνοδό μέταλλο	0,001	3	0	,	0,87
Οργανική εισροή X Συνοδό μέταλλο	0,073	9	0,008	6	,000*
1 Ημέρα					
Οργανική εισροή	51,79	3	17,26	6438	0,000*
Συνοδό μέταλλο	0,07	3	0,02	8	,000*
Οργανική εισροή X Συνοδό μέταλλο	0,15	9	0,02	6	,000*
3 Ημέρες					
Οργανική εισροή	256,7	3	85,58	7495	0,00*
Συνοδό μέταλλο	3,7	3	1,25	109	0,00*
Οργανική εισροή X Συνοδό μέταλλο	18,4	9	2,05	179	0,00*
9 Ημέρες					
Οργανική εισροή	1203	3	401,1	7211	0,00*
Συνοδό μέταλλο	27	3	8,9	161	0,00*
Οργανική εισροή X Συνοδό μέταλλο	99	9	11	198	0,00*
27 ημέρες					
Οργανική εισροή	2695	3	898	10200	0,00*
Συνοδό μέταλλο	29	3	9,7	111	0,00*
Οργανική εισροή X Συνοδό μέταλλο	160	9	17,8	203	0,00*
54 ημέρες					
Οργανική εισροή	5439	3	1813	9801	0,00*
Συνοδό μέταλλο	39	3	13	70	0,00*
Οργανική εισροή X Συνοδό μέταλλο	292	9	32	176	0,00*
108 Ημέρες					
Οργανική εισροή	9519	3	3173	6880	0,000*
Συνοδό μέταλλο	59	3	20	42	,000*
Οργανική εισροή X Συνοδό μέταλλο	467	9	52	112	0,000*
216 Ημέρες					
Οργανική εισροή	19400	3	6480	7090	0,000*
Συνοδό μέταλλο	48	3	16	17	,000*
Οργανική εισροή X Συνοδό μέταλλο	475	9	53	58	0,000*
301 ημέρες					
Οργανική εισροή	27200	3	9071	7110	0,000*
Συνοδό μέταλλο	48	3	16	12	,000*
Οργανική εισροή X Συνοδό μέταλλο	603	9	67	53	0,000*

Πίνακας 4.3. Αθροιστική συγκέντρωση CO₂ (mg / g) στο χρονικό διάστημα 0,125 – 301 ημέρες διαφορετικών οργανικών προσθηκών εντός κάθε επιπέδου συνοδού μετάλλου α) χωρίς ρύπανση, β) παρουσία Pb, γ) παρουσία Ni και δ) παρουσία Pb+Ni. Τα μικρά γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μεταξύ των οργανικών εισροών εντός κάθε επιπέδου συνοδού μετάλλου σε κάθε χρονική στιγμή. Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία σημαντικής στατιστικά διαφοράς.

Χρόνος (Ημέρες)	0,125	1	3	9	27	54	108	216	301
Μεταχείριση	(α)								
S	0,01c	0,10d	0,14d	0,28c	0,42d	0,60d	0,65d	0,86c	0,96c
SG	0,48b	1,23c	2,10c	7,65b	12,85b	15,56c	18,62c	25,36b	27,28b
SP	0,92a	1,85b	3,29b	7,16b	11,95c	17,72b	24,15b	38,95a	46,78a
SC	0,88a	2,57a	4,62a	9,85a	14,36a	21,25a	27,62a	40,75a	48,67a
	(β)								
S-Pb	0,00c	0,07d	0,12d	0,24d	0,29d	0,48d	0,57d	0,72d	0,87d
SG-Pb	0,58b	1,28c	2,46c	8,41c	12,48c	14,51c	17,65c	26,25c	28,71c
SP-Pb	0,84a	1,68b	5,32a	11,87a	18,23a	25,72a	34,23a	48,10a	56,18a
SC-Pb	0,88a	2,47a	4,30b	9,89b	14,95b	22,25b	28,49b	40,55b	47,69b
	(γ)								
S-Ni	0,01d	0,06d	0,07d	0,16d	0,27d	0,44d	0,50d	0,55d	0,80d
SG-Ni	0,56c	1,18c	1,93c	7,90c	11,61c	13,59c	16,41c	23,62c	26,09c
SP-Ni	0,78b	1,68b	6,26a	14,19a	20,76a	28,52a	37,55a	51,04a	59,65a
SC-Ni	0,92a	2,51a	4,34b	9,32b	13,70b	19,89b	25,30b	36,14b	42,27b
	(δ)								
S-Pb+Ni	0,01d	0,06d	0,06d	0,12d	0,18d	0,33d	0,35d	0,35d	0,45d
SG-Pb+Ni	0,56c	1,15c	1,90c	7,77c	11,93c	14,09c	17,02c	25,95c	28,94c
SP-Pb+Ni	0,81b	1,87b	5,90a	13,65a	19,20a	27,65a	36,51a	50,02a	58,91a
SC-Pb+Ni	0,94a	2,61a	4,40b	9,00b	13,35b	18,60b	23,42b	33,82b	40,08b



Σχήμα 4.1. Αθροιστική συγκέντρωση CO₂ σε mg / g, στο χρονικό διάστημα 0,125 – 301 ημέρες για κάθε οργανική προσθήκη εντός κάθε επιπέδου α) απουσίας βαρέων μετάλλων, β) παρουσία Pb, γ) παρουσία Ni και δ) παρουσία Pb+Ni.

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.3 και στο Σχήμα 4.1, σε όλες τις περιπτώσεις η οργανική προσθήκη, οδηγεί σε σημαντική αύξηση της έκλυσης CO₂ και κατ' επέκταση της μικροβιακής αναπνοής. Στην περίπτωση απουσίας βαρέων μετάλλων (βλ. Σχήμα 4.1α), στις 301 ημέρες, η σειρά έκλυσης CO₂ είναι η εξής: SP ≈ SC > SG > S (SC και SP, δεν παρουσιάζουν σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους). Στις οργανικές εισροές, παρουσία των βαρέων μετάλλων (βλ. Σχήμα 4.1β-δ), στις 301 ημέρες, όλες οι μεταχειρίσεις παρουσιάζουν σημαντικές στατιστικά διαφορές. Η σειρά έκλυσης CO₂ παραμένει ή ίδια με τη διαφορά ότι τα μη κομποστοποιημένα κλαδέματα παρουσιάζουν πλέον μεγαλύτερη αναπνευστική δραστηριότητα συγκριτικά με τα κομποστοποιημένα: SP_x > SC_x > SG_x > S_x (όπου x = Pb, Ni, Pb+Ni).

Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τους Nwachukwu και Pulford, 2011, οι οποίοι παρατήρησαν ότι σε ρυπασμένα με Pb και Zn εδάφη, η εφαρμογή οργανικών υλικών οδήγησε σε αυξημένη έκλυση CO₂ συγκριτικά με τους μάρτυρες (εδάφη χωρίς οργανική εισροή) και το απέδωσαν σε δύο λόγους. Πρώτον, τα οργανικά υλικά συνεισφέρουν σε οργανικά υποστρώματα που στη συνέχεια αποδομούνται και κατά δεύτερον, τα οργανικά υλικά δεσμεύουν τα βαρέα μέταλλα και επομένως μειώνουν τη τοξικότητά τους.

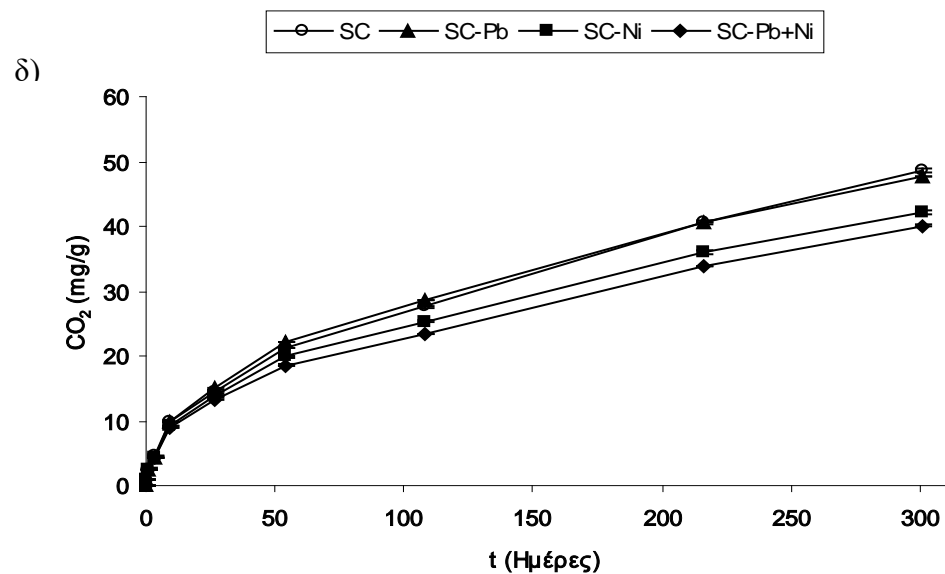
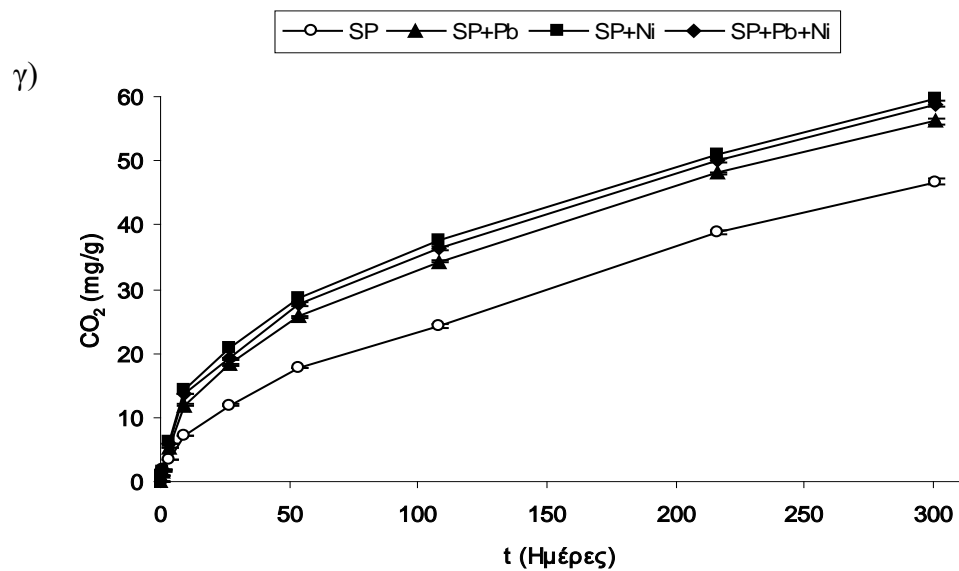
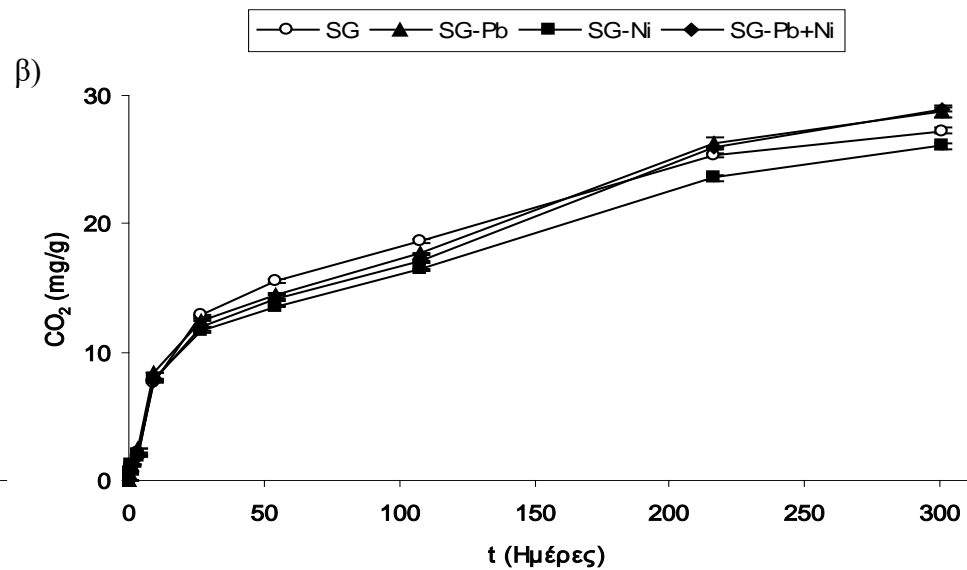
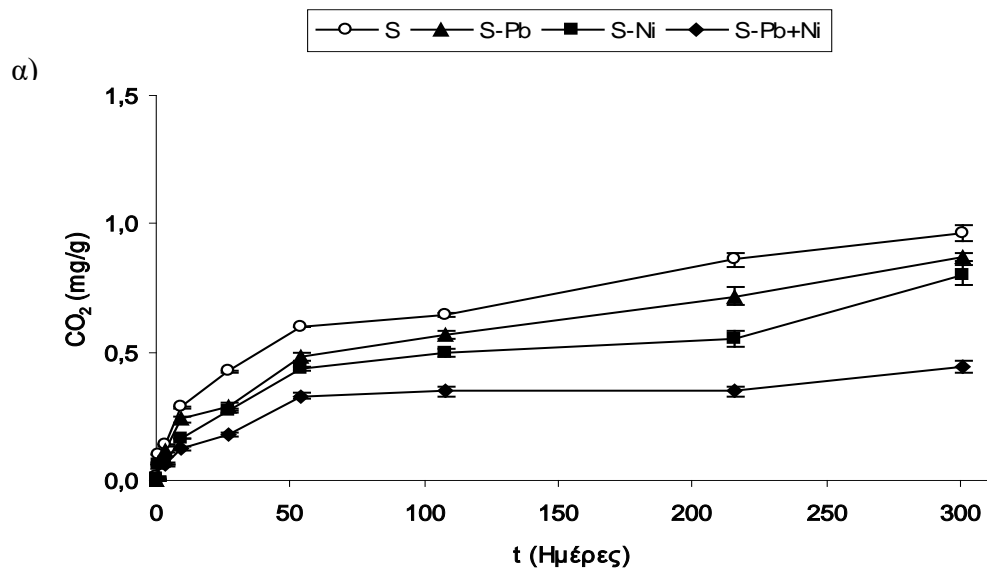
4.3.5 Η επίδραση των βαρέων μετάλλων εντός κάθε οργανικής προσθήκης

Στον Πίνακα 4.4 και στο Σχήμα 4.2, παρατηρούμε την αθροιστική συγκέντρωση του εκλυόμενου CO₂ σε mg / g, για κάθε επίπεδο συνοδού μετάλλου εντός κάθε οργανικής προσθήκης. Τα κεφαλαία γράμματα αναφέρονται σε συγκρίσεις μεταξύ του συνοδού μετάλλου (Pb, Ni, Pb+Ni) εντός κάθε επιπέδου οργανικής προσθήκης (S, SG, SP, SC) σε κάθε χρονική στιγμή.

Όσον αφορά στην περίπτωση του εδάφους χωρίς προσθήκη οργανικού υλικού (S) (βλ. Σχήμα 4.2α) παρατηρούμε ότι εν γένει η προσθήκη μετάλλων οδηγεί σε μία τάση να μειώνεται η μικροβιακή δραστηριότητα. Σε μερικούς χρόνους παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στη μηδενική προσθήκη βαρέων μετάλλων και την παρουσία τους (Pb, Ni, Pb+Ni) (π.χ.= ημέρες 0,125, 1, 27, 54) και άλλοτε παρατηρείται να εμφανίζεται στατιστικά σημαντική διαφορά με την παρουσία Ni και Pb+Ni μόνο. Αξιοσημείωτο είναι ότι η ταυτόχρονη προσθήκη Pb+Ni, οδήγησε σε στατιστικά σημαντική μείωση της μικροβιακής δραστηριότητας

Πίνακας 4.4. Αθροιστική συγκέντρωση CO₂ (mg / g) στο χρονικό διάστημα 0,125 – 301 ημέρες διαφορετικών συνοδών μετάλλων εντός κάθε οργανικής προσθήκης (S, SG, SP, SG). Τα κεφαλαία γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μεταξύ των οργανικών εισροών εντός κάθε επιπέδου συνοδού μετάλλου σε κάθε χρονική στιγμή. Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία σημαντικής στατιστικά διαφοράς.

Χρόνος (Ημέρες)	0,125	1	3	9	27	54	108	216	301
Μεταχείριση									
S	0,01A	0,10A	0,14A	0,28A	0,42A	0,60A	0,65A	0,86A	0,96A
S-Pb	0,00B	0,07B	0,12AB	0,24A	0,29B	0,48B	0,57AB	0,72AB	0,87A
S-Ni	0,01AB	0,06B	0,07BC	0,16B	0,27B	0,44B	0,50B	0,55BC	0,80A
S-Pb+Ni	0,01AB	0,06B	0,06C	0,12B	0,18C	0,33C	0,35C	0,35C	0,45B
SG	0,48B	1,23AB	2,10B	7,65B	12,85A	15,56A	18,62A	25,36AB	27,28AB
SG-Pb	0,58A	1,28A	2,46A	8,41A	12,48AB	14,51B	17,65B	26,25A	28,71A
SG-Ni	0,56AB	1,18BC	1,93C	7,90B	11,61C	13,59C	16,41C	23,62B	26,09B
SG-Pb+Ni	0,56AB	1,15C	1,90C	7,77B	11,93BC	14,09BC	17,02BC	25,95A	28,94A
SP	0,92A	1,85A	3,29C	7,16C	11,95C	17,72C	24,15C	38,95C	46,78B
SP-Pb	0,84AB	1,68B	5,32B	11,87B	18,23B	25,72B	34,23B	48,10B	56,18A
SP-Ni	0,78B	1,68B	6,26A	14,19A	20,76A	28,52A	37,55A	51,04A	59,65A
SP-Pb+Ni	0,81B	1,87A	5,90A	13,65A	19,20B	27,65A	36,51AB	50,02AB	58,91A
SC	0,88A	2,57A	4,62A	9,85A	14,36B	21,25B	27,62A	40,75A	48,67A
SC-Pb	0,88A	2,47A	4,30B	9,89A	14,95A	22,25A	28,49A	40,55A	47,69A
SC-Ni	0,92A	2,51A	4,34B	9,32B	13,70C	19,89C	25,30B	36,14B	42,27B
SC-Pb+Ni	0,94A	2,61A	4,40AB	9,00B	13,35C	18,60D	23,42C	33,82C	40,08C



Σχήμα 4.2. Αθροιστική συγκέντρωση CO₂ σε mg / g, στο χρονικό διάστημα 0,125 – 301 ημέρες για κάθε συνοδό μέταλλο εντός κάθε επιπέδου α) απουσίας οργανικής εισροής (S), β) προσθήκη γλυκόζης (SG), γ) προσθήκη κλαδεμάτων ελιάς (SP) και δ) προσθήκη κομποστοποιημένων κλαδεμάτων ελιάς (SC).

έναντι των υπολοίπων από τις 54 ημέρες και μετά (με εξαίρεση την επέμβαση Ni στις 216 ημέρες). Μία πιθανή εξήγηση είναι ότι η ταυτόχρονη προσθήκη βαρέων μετάλλων (Pb+Ni) είχε αθροιστική τοξική επίδραση στην μικροβιακή δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Στις 301 ημέρες η σειρά έκλυσης CO₂ διαμορφώνεται ως εξής:

$$S = S\text{-Pb} = S\text{-Ni} > S\text{-Pb+Ni}$$

Όσον αφορά στην περίπτωση G (προσθήκη γλυκόζης) (βλ. Σχήμα 4.2β), παρατηρούμε ότι οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των επεμβάσεων είναι πολύ μικρές:

Στις 9 ημέρες η μεταχείριση SG-Pb, παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά έναντι των άλλων μεταχειρίσεων και η σειρά έκλυσης CO₂ διαμορφώθηκε ως εξής:

$$SG\text{-Pb} > SG = SG\text{-Ni} = SG\text{-Pb+Ni}$$

Στις 301 ημέρες η σειρά διαμορφώνεται ως εξής:

$$SG\text{-Pb} = SG\text{-Pb+Ni} > SG = SG\text{-Ni}$$

Στην περίπτωση της οργανικής προσθήκης SP (κλαδέματα ελαιοκομίας) (βλ. Σχήμα 4.2γ), παρατηρούμε μία ξεκάθαρη τάση η οποία επικρατεί σε όλο χρονικό διάστημα από τις πρώτες κιόλας μέρες, και η οποία είναι αντίστροφη από το μάρτυρα (χωρίς οργανική εισροή, Σχήμα 4.2α) αφού εν γένει η προσθήκη μετάλλων οδηγεί σε μία τάση να μειώνεται η μικροβιακή δραστηριότητα. Στις 301 ημέρες και με βάση την στατιστική επεξεργασία, η σειρά έκλυσης CO₂ καταλήγει να είναι η εξής:

$$SP\text{-Pb} = SP\text{-Ni} = SP\text{-Pb+Ni} > SP$$

Με βάση τα παραπάνω, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι στην περίπτωση των κλαδεμάτων ελιάς, όλες οι επεμβάσεις με βαρέα μέταλλα ίσως οδήγησαν σε κατάσταση καταπόνησης των μικροοργανισμών με αποτέλεσμα την έντονη αναπνευστική δραστηριότητα αναγκαία για την επιβίωση τους σε ένα τέτοιο περιβάλλον (αυξάνεται ο μεταβολικός συντελεστής qCO₂, καθώς λιγότερος C αποθηκεύεται στα δομικά συστατικά).

Στην περίπτωση της οργανικής εισροής SC (κομποστοποιημένα κλαδέματα ελαιοκομίας) (βλ. Σχήμα 4.2δ) οι διαφοροποιήσεις είναι όπως και στην περίπτωση της γλυκόζης σχετικά μικρές. Παρατηρούμε ότι στις πρώτες ώρες (0,125 και 1 ημέρα) δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών συνοδών μετάλλων (Pb, Ni, Pb+Ni). Όμως από τις 108 ημέρες και έπειτα, η σειρά έκλυσης CO₂ διαμορφώνεται ως εξής:

$$SC-Pb = SC > SC-Ni > SC-Pb+Ni$$

Παρατηρούμε ότι η παρουσία Ni, οδήγησε σε χαμηλότερη μικροβιακή αναπνοή, δεικνύοντας πιθανό τοξικό χαρακτήρα για τους μικροοργανισμούς παρόμοιο με αυτόν που παρατηρείται σε σκέτο έδαφος αφού το κομποστοποιημένο υλικό προσομοιάζει περισσότερο σε δομή και σύσταση με την οργανική ουσία του εδάφους.

4.3.6 Κλασμάτωση των βαρέων μετάλλων και στατιστική επεξεργασία

Για τη μελέτη και τη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων, πραγματοποιήθηκε ανάλυση της διακύμανσης (Ανοva). Σε κάθε συνοδό μέταλλο (Pb, Ni, Pb+(Ni), Ni+(Pb)) και στάδιο της τροποποιημένης BCR, μελετήθηκαν οι παράγοντες χρόνος επώασης και οργανική προσθήκη. Με τη βοήθεια των Πινάκων 4.5 – 4.8, συμπεραίνουμε ότι υπάρχει σημαντική στατιστικά επίδραση της οργανικής προσθήκης και του χρόνου επώασης, αντίστοιχα. Επίσης για όλα τα συνοδά μέταλλα και σε όλα τα στάδια υπάρχει αλληλεπίδραση των παραγόντων οργανική προσθήκη και χρόνου επώασης.

4.3.7 Η περίπτωση του Pb

Στον Πίνακα 4.5. παρατηρούμε ότι υπάρχει σημαντική στατιστικά επίδραση των παραγόντων οργανική προσθήκη και χρόνου επώασης. Επίσης φαίνεται ότι υπάρχει και αλληλεπίδραση των ανωτέρω παραγόντων.

Στο Σχήμα 4.3(α-δ) παρουσιάζεται η ποσοστιαία κατανομή του αθροίσματος των ποσοτήτων του Pb που εκχυλίζονται στα τέσσερα κλάσματα (ανταλλάξιμο, αναγώγιμο, οξειδώσιμο και υπολειμματικό κλάσμα) της τροποποιημένης BCR για τις

οργανικές προσθήκες S (μάρτυρας), SP, SC και SG, σε κάθε χρόνο επώασης. Ο Πίνακας 4.6 περιλαμβάνει τις συγκεντρώσεις του Pb (mg / kg) στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR (Α Στάδιο: ανταλλάξιμο κλάσμα, Β Στάδιο: αναγώγιμο κλάσμα, Γ Στάδιο: οξειδώσιμο κλάσμα και Δ Στάδιο: υπολειμματικό κλάσμα), για όλες τις οργανικές προσθήκες (S, SP, SC, SG) και χρόνους επώασης (0,125 έως 301 ημέρες). Το μεγαλύτερο ποσοστό του Pb κατανέμεται στο αναγώγιμο στάδιο (κατά μέσο όρο 61 – 83%) από τις 3 πρώτες ώρες και για όλα τα χρονικά διαστήματα, με το υπολειμματικό κλάσμα να εμφανίζει τη χαμηλότερη συγκέντρωση. Οι Jalali και Khanlari, 2008, μελέτησαν την επίδραση του χρόνου (χρονικό διάστημα 3 ώρες έως 28 μέρες) στην κλασμάτωση των Pb, Zn, Cd και Cu, σε ασβεστούχα εδάφη και παρατήρησαν ότι το μεγαλύτερο μέρος του Pb βρισκόταν στα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου (αναγώγιμο κλάσμα), δείχνοντας έτσι την προτίμηση του στα μεταλλικά οξείδια απ' ότι στα άλλα κλάσματα.

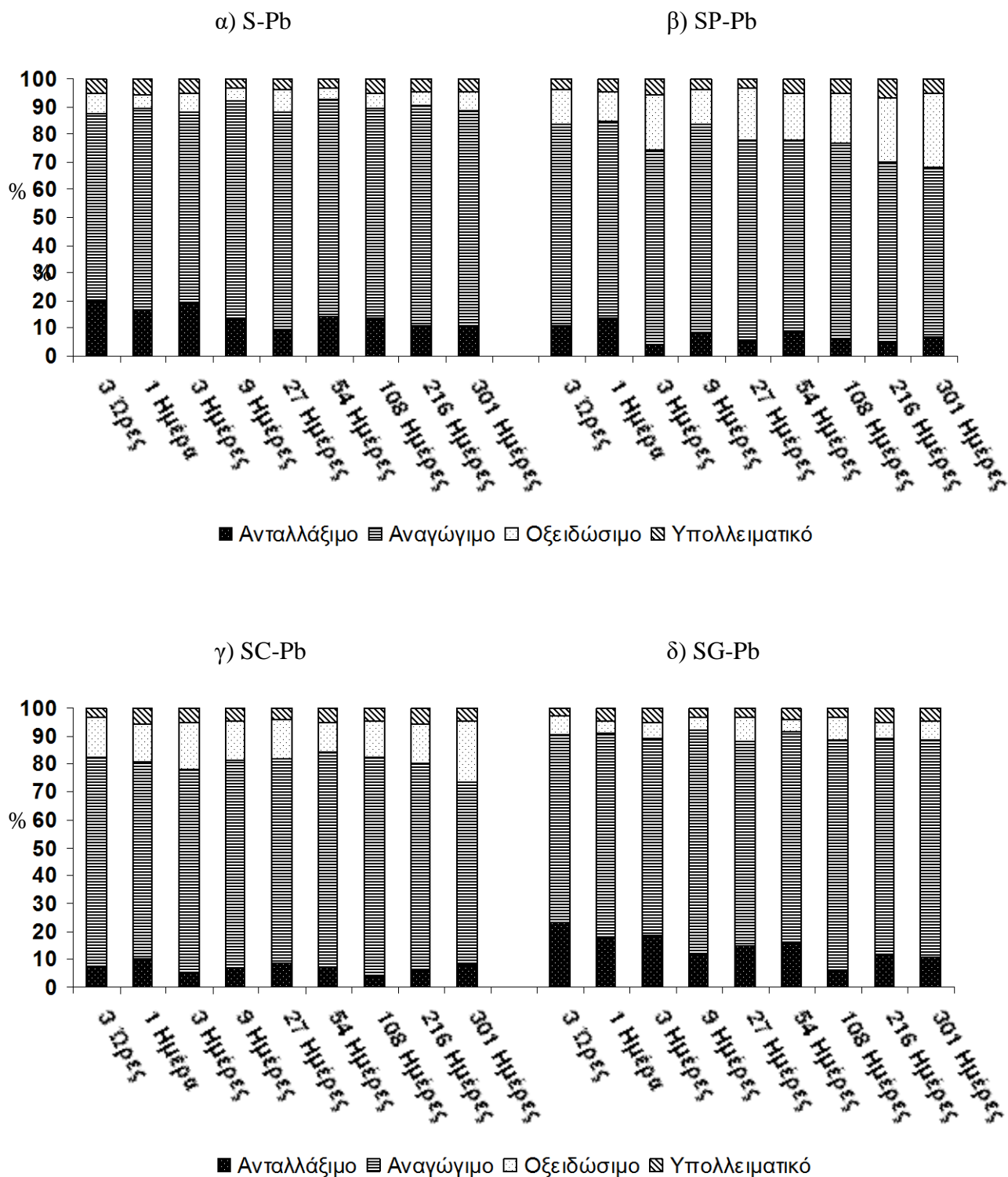
Ο χρόνος επώασης διαφοροποιεί τις μεταχειρίσεις. Σε βάθος χρόνου, το κλάσμα που αντικατοπτρίζει τις ασθενώς προσροφημένες μορφές στο εδαφικό κολλοειδές (υδατοδιαλυτό και ανταλλάξιμο κλάσμα), μετατρέπεται σε πιο ισχυρά δεσμευμένες μορφές (κλάσμα οξειδίων και της οργανικής ουσίας). Σε παρόμοια αποτελέσματα οδηγήθηκαν οι Lu κ.α., 2005, που μελέτησαν την κλασμάτωση των Cu, Zn, Pb, and Cd, σε 3 εδάφη, σε χρονικό διάστημα 3 ώρες έως 8 εβδομάδες. Το ίδιο αξίζει να αναφερθεί, δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση του Cd, γιατί όπως εξηγούν οι ίδιοι, το ανταλλάξιμο Cd πιθανόν ενυδατώνεται και σχηματίζει σύμπλοκα εξωτερικής επιφανείας, παρεμποδίζοντας έτσι την μεταφορά του στα άλλα κλάσματα.

Όσον αφορά την επίδραση της οργανικής προσθήκης, στο ανταλλάξιμο κλάσμα (βλ. Σχήμα 4.3β-δ) παρατηρείται ότι η προσθήκη των οργανικών υλικών (SP, SC), εκτός της γλυκόζης (SG), οδήγησε σε μείωση του ανταλλάξιμου κλάσματος και αύξηση του οξειδώσιμου κλάσματος, επιβεβαιώνοντας την αρχική υπόθεση για την καταλληλότητά τους ως υλικού ακινητοποίησης των μετάλλων στα εδάφη. Ταυτόχρονα όμως εμφανίζεται και μια τάση μετακίνησης του Pb από το αναγώγιμο στο οξειδώσιμο κλάσμα. Μία πιθανή εξήγηση για την συμπεριφορά των οργανικών υλικών είναι ότι η προσθήκη τους, οδήγησε σε αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης (active sites) και κατ' επέκταση στο σχηματισμό συμπλόκων Pb – οργανικού υλικού. Οι Brown κ.α., 2003, και Abbaspour και Golchin, 2011, κατέληξαν ότι η προσθήκη βιοστερεών (κομποστοποιημένων και μη) και κομπόστ από

γαιοσκώληκες (vermicompost), σε ρυπασμένα με Pb εδάφη, οδήγησαν σε μείωση του ανταλλάξιμου Pb και αύξηση του Pb που εκχειλίζεται με οξειδώσιμες συνθήκες.

Πίνακας 4.5. Ανάλυση διασποράς (Ανοva) για τη συγκέντρωση του Pb σε διπαραγοντικό σύστημα με παράγοντες την οργανική προσθήκη και το χρόνο επώασης για όλα τα στάδια της διαδοχικής εκχύλισης της τροποποιημένης BCR, για επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=5\%$ (οι αριθμοί της στήλης p, με αστερίσκο υποδηλώνουν την ύπαρξη στατιστικά σημαντικής επίδρασης). (A.T.: Άθροισμα τετραγώνων, B.E.: Βαθμοί ελευθερίας, M.T.: Μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

	A.T.	B.E.	M.T.	F	p
Ανταλλάξιμο					
Οργανική προσθήκη	58000	3	19300	192,6	0,000*
Χρόνος επώασης	29900	8	3732	37,2	0,000*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	22400	24	933	9,3	,000*
Αναγώγιμο					
Οργανική προσθήκη	27000	3	9011	41,85	0,000*
Χρόνος επώασης	28100	8	3518	16,34	,000*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	50800	24	2115	9,82	0,000*
Οξειδώσιμο					
Οργανική προσθήκη	120000	3	40100	319,8	0,000*
Χρόνος επώασης	19700	8	2461	19,7	0,000*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	22600	24	942	7,5	,000*
Υπολειμματικό					
Οργανική προσθήκη	372	3	123,9	15,67	,000*
Χρόνος επώασης	1902	8	237,7	30,07	0,000*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	1288	24	53,7	6,79	,000*



Σχήμα 4.3. Κατανομή % του αθροίσματος των ποσοτήτων του Pb που εκχυλίζονται στα τέσσερα κλάσματα (ανταλλάξιμο, αναγώγιμο, οξειδώσιμο και υπολλειματικό κλάσμα) της τροποποιημένης BCR για τις οργανικές προσθήκες S, SP, SC και SG, σε κάθε χρόνο επώασης.

Πίνακας 4.6. Συγκέντρωση Pb (mg / kg) στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR (Α Στάδιο: ανταλλάξιμο κλάσμα, Β Στάδιο: αναγώγιμο κλάσμα, Γ Στάδιο: οξειδώσιμο κλάσμα και Δ Στάδιο: υπολειμματικό κλάσμα), για όλες τις οργανικές προσθήκες (S, SP, SC, SG) και χρόνους επώασης (0,125 έως 301 ημέρες. Σε κάθε στάδιο, τα κεφαλαία γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μεταξύ των οργανικών προσθηκών εντός κάθε επιπέδου χρόνου επώασης (0,125 – 301 ημέρες. Σε κάθε στάδιο, τα μικρά γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μεταξύ διαφορετικών χρόνων επώασης εντός κάθε επιπέδου οργανικής προσθήκης. Και στις δύο περιπτώσεις η παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς σε επίπεδο σημαντικότητας $\alpha \leq 0,05$.

Χρόνος σε ημέρες	0,125	1	3	9	27	54	108	216	301
Μεταχείριση					Α Στάδιο				
S	111,80Aa	92,85Aabc	106,09Aab	77,29Acd	55,45Bd	79,40Abcd	75,28Acd	59,07Ad	59,25Ad
SP	60,17Bab	74,93Ba	23,29Be	45,81Bbcd	29,84Cde	48,87Bbc	30,37Bcde	25,92Bde	38,26Bcde
SC	40,49Babc	55,75Ca	29,08Bcd	36,38Bbc	48,56Bab	39,87Bbc	20,84Bd	34,17Bbcd	42,78Babc
SG	130,10Aa	98,60Ab	105,22Aab	66,30Ac	81,85Abc	88,66Abc	33,95Bd	65,32Ac	60,21Acd
					Β Στάδιο				
S	377,65Bd	407,58ABbc	387,02Acd	439,48ABa	437,84Aa	441,41Aa	424,85ABab	446,68Aa	439,17Aa
SP	406,60ABab	395,89ABab	392,29Aab	420,46Ba	405,33Bab	384,33Babc	396,83Bab	362,13Cbc	340,29Bc
SC	419,79Aab	394,49Bc	405,52Abc	415,82Babc	408,30Bbc	430,35Aab	439,35ABa	411,31Bbc	367,07Bd
SG	376,07Be	411,00Acd	394,64Ade	448,99Aab	412,01Bcd	426,23Abcd	464,99Aa	436,93ABabc	439,03Aabc
					Γ Στάδιο				
S	41,91Bab	28,81Cbc	37,99Babc	25,55Bbc	46,24Ca	21,97Cc	31,38Cabc	28,77Cbc	37,91Babc
SP	68,26Acd	59,92Bd	110,08Aabc	68,74Acd	101,59Abcd	94,36Abcd	102,38Abcd	130,49Aab	149,17Aa
SC	78,84Abc	75,46Abcd	93,02Ab	78,51Abc	77,56Bbc	59,00Bd	72,86ABcd	78,53Bbc	122,27Aa
SG	38,07Bab	26,20Ccd	31,29Bbcd	25,38Bcd	48,98Ca	23,67Cd	41,63BCab	31,72Cbcd	35,12Bbc
					Δ Στάδιο				
S	29,72Aab	31,83Aa	29,99Aab	18,76Bde	21,54Acde	18,29Be	29,56Aab	26,56Cabc	24,75Abcd
SP	22,01Bcd	26,29BCbcd	31,38Ab	22,03ABcd	20,27Ad	29,47Ab	27,44Abc	38,50Aa	29,32Ab
SC	17,91BCe	31,33ABab	29,41Aabc	26,32Abcd	22,60Ade	27,81Aabcd	23,98Bcde	33,02ABa	24,91Acd
SG	16,84Bd	25,27BCabc	29,93Aa	20,41Bbcd	18,24Acd	22,52Babcd	20,51Cbcd	27,12BCab	26,71Aab

Αντιθέτως, η γλυκόζη (βλ. Σχήμα 4.3δ), η οποία στερείται θέσεων προσρόφησης, δεν επηρέασε καθόλου την κινητικότητα του Pb στο εδαφικό κολλοειδές οδηγώντας στη μη ύπαρξη διαφοροποιήσεων ανάμεσα στις οργανικές επεμβάσεις S και SG. Η γλυκόζη δεν παρουσιάζει ενεργές θέσεις προσρόφησης, γεγονός που συνάδει με την προηγούμενη εξήγηση. Πιθανά οδηγεί στην πορεία του χρόνου στη δημιουργία σταθεροποιημένων μικροβιακών μεταβολιτών που παρουσιάζουν θέσεις προσρόφησης, αυτό όμως δεν ήταν ιδιαίτερα εμφανές στις συνθήκες του πειράματος και με τη δεδομένη ποσότητα προσθήκης.

Με βάση τα ανωτέρω, οδηγούμαστε στα εξής συμπεράσματα:

α) Η τύχη του Pb στα εδάφη είναι στενά συνδεδεμένη με τα οξειδία του σιδήρου/μαγγανίου (S, SG) ή με το αναγώγιμο κλάσμα (SP, SC).

β) Τα κλαδέματα ελαιοκομίας και το κομπόστ αυτών, μείωσε το ανταλλάξιμο κλάσμα εξίσου, παρουσιάζοντας σημαντική στατιστική διαφορά με τις άλλες μεταχειρίσεις αλλά όχι μεταξύ τους από τα αρχικά στάδια της επώασης και σταδιακά τα υλικά αυτά οδηγούν σε αύξηση του οξειδώσιμου κλάσματος. Οπότε και τα δύο υλικά είναι κατάλληλα για την ακινητοποίηση του Pb σε περίπτωση πρόσφατης ρύπανσης εδαφών με Pb.

γ) Η κλασμάτωση του Pb δεν παρουσίασε σημαντικές διαφοροποιήσεις ανάμεσα της παρουσία γλυκόζης (SG) και στην απουσία οργανικής προσθήκης (S).

4.3.8 Η περίπτωση του Ni

Στον Πίνακα 4.7. παρατηρούμε ότι υπάρχει σημαντική επίδραση των παραγόντων οργανική προσθήκη και χρόνου επώασης. Επίσης φαίνεται ότι υπάρχει και αλληλεπίδραση των ανωτέρω παραγόντων.

Στο Σχήμα 4.4(α-δ) παρουσιάζεται η ποσοστιαία κατανομή του αθροίσματος των ποσοτήτων του Ni που εκχυλίζονται στα τέσσερα κλάσματα (ανταλλάξιμο, αναγώγιμο, οξειδώσιμο και υπολειμματικό κλάσμα) της τροποποιημένης BCR για το μάρτυρα S και τις οργανικές προσθήκες SP, SC και SG, σε κάθε χρόνο επώασης. Στον Πίνακα 4.8 βλέπουμε την συγκέντρωση Ni (mg / kg) στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR (Α Στάδιο: ανταλλάξιμο κλάσμα, Β Στάδιο: αναγώγιμο κλάσμα, Γ Στάδιο: οξειδώσιμο κλάσμα και Δ Στάδιο: υπολειμματικό κλάσμα), για όλες τις οργανικές προσθήκες (S, SP, SC, SG) και χρόνους επώασης (0,125 έως 301 ημέρες).

Πίνακας 4.7. Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση του Ni σε διπαραγοντικό σύστημα με παράγοντες την οργανική προσθήκη και το χρόνο επώασης για όλα τα στάδια της διαδοχικής εκχύλισης της τροποποιημένης BCR, για επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=5\%$ (οι αριθμοί της στήλης p, με αστερίσκο υποδηλώνουν την ύπαρξη στατιστικά σημαντικής επίδρασης). (Α.Τ.: Άθροισμα τετραγώνων, Β.Ε.: Βαθμοί ελευθερίας, Μ.Τ.: Μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

	A.T.	B.E.	M.T.	F	p
Ανταλλάξιμο					
Οργανική προσθήκη	490000	3	163000	614,5	0,00*
Χρόνος επώασης	426000	8	53200	200,2	0,00*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	162000	24	6739	25,3	0,00*
Αναγώγιμο					
Οργανική προσθήκη	203000	3	67600	221,8	0,000*
Χρόνος επώασης	87800	8	11000	36	0,000*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	50900	24	2122	7	,000*
Οξειδώσιμο					
Οργανική προσθήκη	224000	3	74700	856,2	0,00*
Χρόνος επώασης	242000	8	30300	347,5	0,00*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	153000	24	6363	73	0,00*
Υπολειμματικό					
Οργανική προσθήκη	909	3	303	67,94	0,000*
Χρόνος επώασης	1189	8	148,6	33,33	0,000*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	478	24	19,9	4,47	,000*

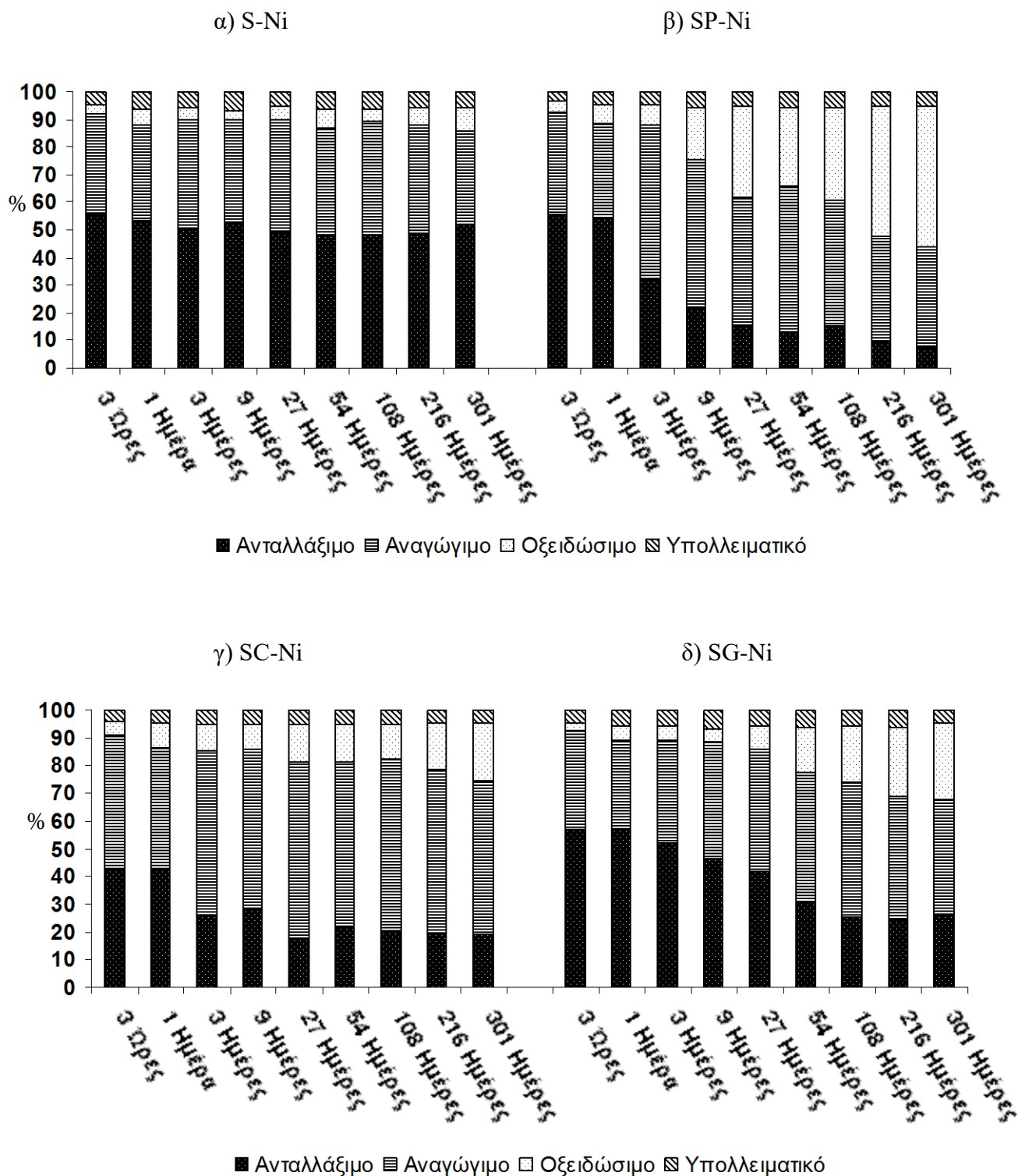
Αξίζει να αναφερθεί γενικά ότι στην περίπτωση απουσίας οργανικής προσθήκης (S) περίπου το 50% του Ni βρίσκεται στο ανταλλάξιμο κλάσμα σε όλο το χρονικό διάστημα της επώασης. Το ίδιο παρατηρείται στην περίπτωση της προσθήκης γλυκόζης (SG) αλλά διαρκεί το πολύ έως τις 27 ημέρες (42 – 57%). Σε πολύ λιγότερη χρονική έκταση παρατηρείται η συγκράτηση του Ni στο ανταλλάξιμο κλάσμα στην περίπτωση του SP (για το πρώτο 24ωρο μόνο) και στην περίπτωση του SC (λιγότερη ποσότητα και για το πρώτο 24ωρο μόνο). Αρχικά συμπεραίνουμε ότι στην περίπτωση (S), το Ni ακολουθεί διαφορετικό μηχανισμό συγκράτησης στο εδαφικό κolloειδές συγκριτικά με το Pb. Στο εδαφικό σύστημα, ο Sposito, 1989, θεωρούσε ότι η τάση των βαρέων μετάλλων να σχηματίζουν ομοιοπολικό δεσμό (covalent bond) σχετίζεται με την ιοντική ακτίνα (ionic radii) και το δυναμικό ιονισμού (ionization potential) και πρότεινε την εξής σειρά εκλεκτικότητας: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$. Σε αντιστοιχία, η προσρόφηση του Pb ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με του Ni,

όπως μας παραθέτουν οι Cazanga κ.α., 2008, οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφιση διαφόρων μετάλλων από εδάφη, σε μονό και πολυμεταλλικό σύστημα. Γενικά δεχόμαστε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ιοντική ακτίνα του στοιχείου (Pb: 119 pm, Ni: 83 pm) και η ηλεκτραρνητικότητα κατά Pauling (Pb: 2,33, Ni: 1,91), τόσο μεγαλύτερη είναι η προσρόφιση του στις κολλοειδείς επιφάνειες. Ομοίως, μικρή τιμή της ελεύθερης ενέργειας ενυδάτωσης (free energy of hydration) (Pb: -357,8 kcal / g-ion, Ni: -494,2 kcal / g-ion) και της σταθεράς πρώτης υδρόλυσης (Pb: $pK_a = 7,71$, Ni: $pK_a = 9,86$), οδηγούν σε αύξηση της έντασης της προσρόφισης (Essington, 2004, Selim, 2012, Hui κ.α., 2005). Τα παραπάνω δικαιολογούν την αυξημένη παρουσία του Ni στο ανταλλάξιμο κλάσμα σε σύγκριση με τον Pb.

Με την πάροδο του χρόνου, όπως και στην περίπτωση του Pb, οι ανταλλάξιμες μορφές των στοιχείων μετακινούνται σε πιο ισχυρά δεσμευμένες μορφές (Πίνακας 4.8). Η επίδραση του χρόνου σε όλες τις οργανικές εισροές (SP, SC, SG) ήταν έντονη ενώ απουσία οργανικής προσθήκης (S), δεν υπήρχε επίδραση λόγω των ιδιοτήτων του Ni, που αναφέρθηκαν ανωτέρω.

Σε αντίθεση με τον Pb, στην περίπτωση του Ni, οι οργανικές εισροές οδήγησαν σε σημαντικές διαφοροποιήσεις των κλασμάτων (βλ. Σχήμα 4.4β-δ).

Η προσθήκη SP σε σύγκριση με την προσθήκη SC, οδήγησε σε μεγαλύτερη στατιστικά μείωση του ανταλλάξιμου κλάσματος από τις 54 ημέρες έως και τις 301 ημέρες, με ταυτόχρονη αύξηση του οξειδώσιμου κλάσματος, που είναι στατιστικά σημαντική από τις 9 ημέρες έως το τέλος των επωάσεων. Αξίζει να αναφερθεί ότι στα πρώτα χρονικά διαστήματα (0,125 έως 3 ημέρες) η SC, προκάλεσε τη μεγαλύτερη μείωση του ανταλλάξιμου κλάσματος με ταυτόχρονη αύξηση του αναγώγιμου και οξειδώσιμου. Μία πιθανή εξήγηση είναι η εξής: Το Ni, όπως προαναφέρθηκε, απουσία οργανικής προσθήκης (S) βρίσκεται ως επί το πλείστον στην ανταλλάξιμη φάση του εδάφους. Κατά την προσθήκη των οργανικών υλικών (P, C), ταυτόχρονα με τη ρύπανση, ανταλλάξιμο μέρος του Ni, συνδέεται στις αρνητικά φορτισμένες θέσεις των υλικών με αποτέλεσμα τη μείωση του ανταλλάξιμου κλάσματος. Το κομπόστ, έχοντας μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, συγκρατεί μεγαλύτερο μέρος του Ni, απ' ό,τι τα κλαδέματα ελαιοκομίας, έως και τις 3 ημέρες. Επομένως, περισσότερο ανταλλάξιμο Ni, παρατηρείται στην περίπτωση SP. Τα οργανικά υλικά, εκτός από ισχυρά προσροφητικά μέσα, συνεισφέρουν σε C και N και κατ' επέκταση ενθαρρύνουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Ως γνωστό, το Ni αποτελεί



Σχήμα 4.4. Κατανομή % του αθροίσματος των ποσοτήτων του Ni που εκχυλίζονται στα τέσσερα κλάσματα (ανταλλάξιμο, αναγώγιμο, οξειδώσιμο και υπολλειματικό κλάσμα) της τροποποιημένης BCR για τις οργανικές προσθήκες S, SP, SC και SG, σε κάθε χρόνο επώασης.

Πίνακας 4.8. Συγκέντρωση Ni (mg / kg) στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR (Α Στάδιο: ανταλλάξιμο κλάσμα, Β Στάδιο: αναγώγιμο κλάσμα, Γ Στάδιο: οξειδώσιμο κλάσμα και Δ Στάδιο: υπολειμματικό κλάσμα), για όλες τις οργανικές προσθήκες (S, SP, SC, SG) και χρόνους επώασης (0,125 έως 301 ημέρες. Σε κάθε στάδιο, τα κεφαλαία γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μεταξύ των οργανικών προσθηκών εντός κάθε επιπέδου χρόνου επώασης (0,125 – 301 ημέρες. Σε κάθε στάδιο, τα μικρά γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μεταξύ διαφορετικών χρόνων επώασης εντός κάθε επιπέδου οργανικής προσθήκης. Και στις δύο περιπτώσεις η παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς σε επίπεδο σημαντικότητας $\alpha \leq 0,05$.

Χρόνος σε ημέρες	0,125	1	3	9	27	54	108	216	301
Μεταχείριση	Α Στάδιο								
S	304,29Aa	291,00Aab	273,69Abc	284,12Aabc	268,66Abc	260,49Ac	262,94Abc	262,92Abc	281,31Aabc
SP	302,70Aa	292,08Aa	171,27Bb	116,17Bc	84,51Bd	70,99Dde	83,44Dd	53,10Ce	40,69Df
SC	227,76Ba	227,85Ba	141,88Bbc	152,27Bb	93,98Bd	115,91Cbcd	109,19Cbcd	103,56Bcd	104,36Ccd
SG	309,86Aa	310,21Aa	282,14Aab	253,44Abc	227,35Ac	169,68Bd	138,98Bd	132,00Bd	142,87Bd
	Β Στάδιο								
S	197,89Babc	189,49Bbc	214,16Babc	206,30Babc	220,10Ba	213,97Cabc	224,01Ca	218,62BCbc	187,68Cc
SP	199,10Be	187,71Be	304,04Aa	292,54Aab	251,81Bbc	285,95ABabc	245,75BCcd	204,17Cde	196,39BCe
SC	265,27Acd	238,55Ad	320,75Aab	312,32Aab	346,65Aa	323,13Aab	337,08Aab	322,09Aab	300,21Abc
SG	193,80Bcd	174,91Bd	205,25Bbcd	230,82Babc	241,16Babc	251,50BCab	265,88Ba	242,80Babc	226,84Babc
	Γ Στάδιο								
S	18,15Bf	31,60Cbcd	25,36Cde	18,13Cf	27,47Dcde	35,86Cb	24,10Def	34,09Dbc	44,06Da
SP	19,63Bd	36,94Bd	41,33Bd	102,15Ac	177,63Ab	153,63Ab	180,58Ab	254,90Aa	275,41Aa
SC	27,25Ae	50,00Ad	51,59Ad	48,37Bd	73,45Bc	74,45Bc	66,04Cc	90,41Cb	111,40Ca
SG	16,03Bf	29,23Df	26,87Cf	22,83BCf	44,90Ce	90,13Bd	109,13Bc	135,25Bb	151,41Ba
	Δ Στάδιο								
S	24,81Ae	33,05Aabc	31,93Abcd	36,58Aa	28,91ABd	34,82Aab	34,09Aab	29,52Bcd	32,10Abcd
SP	19,60Bc	24,30Bcb	24,38Bcb	30,16Bab	27,07Bab	30,45ABab	31,25Aa	28,85Bab	28,53Bab
SC	20,74Bc	24,62Bb	26,80Bab	28,07Bab	26,94Bab	27,53Bab	28,72Aa	24,96Bb	25,05Cb
SG	25,46Acd	30,79Abc	30,87Abc	38,05Aa	31,73Ab	33,83Aab	31,15Abc	35,09Aab	24,02Cd

σημαντικό θρεπτικό στοιχείο και είναι γνωστή ή συμμετοχή του σε κυτταρικές λειτουργίες (Mulrooney και Hausinger, 2003). Συνεπώς, όσο περισσότερο διαθέσιμος άνθρακας, τόσο μεγαλύτερη είναι η αλληλεπίδραση του Ni με τους μικροοργανισμούς και επομένως η συμμετοχή του στις κυτταρικές λειτουργίες. Η ενσωμάτωση αυτή του Ni στους μικροοργανισμούς (που θα πρέπει να επιβεβαιωθεί και πειραματικά), φαίνεται να εμφανίζεται σταδιακά κυρίως στο οξειδώσιμο κλάσμα (με το σταδιακό turnover των μικροοργανισμών). Μεγάλη σταδιακή αύξηση του οξειδώσιμου κλάσματος παρουσιάζει επίσης και η επέμβαση με την εφαρμογή γλυκόζης (SC).

Έτσι λοιπόν εξηγείται, γιατί η περίπτωση SP (τα μη κομποστοποιημένα κλαδέματα έχουν μεγαλύτερο ποσοστό διαθέσιμου άνθρακα), εμφάνισε τελικά τη μικρότερη και μεγαλύτερη τιμή Ni, στο ανταλλάξιμο και οξειδώσιμο κλάσμα, αντίστοιχα. Το ίδιο σενάριο, έχει ισχύ και στη περίπτωση της SG. Οι περιπτώσεις, S και SG, ακολουθούν ίδια πορεία (Πίνακας 4.8) και ουσιαστικές διαφοροποιήσεις παρατηρούνται από τις 27 ημέρες έως το τέλος των επώασεων. Η γλυκόζη, ως εύκολα αποδομήσιμη μορφή άνθρακα χωρίς θέσεις προσρόφησης, αποτελεί τη βάση για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Η αργή εμφάνιση διαφοροποιήσεων, μπορεί να οφείλεται στο ότι η γλυκόζη πρέπει πρώτα να μεταβολιστεί μικροβιακά και να ενσωματωθεί και Ni στα προϊόντα του μεταβολισμού. Επίσης πιθανά προβλήματα οσμωτικής καταπόνησης για τους μικροοργανισμούς, στα πρώτα χρονικά διαστήματα της επώασης λόγω της παρουσίας της γλυκόζης να οδήγησαν σε καθυστερημένη αρχικά μεταβολική δραστηριότητα.

Σε αντιστοιχία με τα προαναφερθέντα, η προσθήκη οργανικής ουσίας σε ρυπασμένο έδαφος με Ni (tannery soil, έδαφος ρυπασμένο από απόβλητα βυρσοδεψείου), ακινητοποίησε ποσότητα Ni με αποτέλεσμα να μειωθεί το βιοδιαθέσιμο κλάσμα και άρα η μετακίνησή του σε καλλιέργεια ρυζιού (Kashem και Singh, 2001).

Όσον αφορά το αναγώγιμο κλάσμα, το εκχυλιζόμενο Ni ήταν σημαντικά περισσότερο στην SC απ' ό τι στην SP περίπτωση. Αυτό μπορεί να οφείλεται κατά πρώτον στο γεγονός ότι στο αναγώγιμο στάδιο το αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται είναι η υδροξυλαμίνη 0,1 M, ρυθμιζόμενο σε τιμή pH 1,5. Η περίσσεια H⁺, ανταγωνίζεται το προσροφημένο Ni, δρώντας ως εκροφητικό μέσο. Συνεπώς, το κομπόστ κλαδεμάτων ελιάς, αφού έχει περισσότερες θέσεις προσρόφησης λόγω μεγαλύτερης ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων, εμφανίζει περισσότερο

εκχυλιζόμενο Ni στο αναγώγιμο στάδιο. Κατά δεύτερο λόγο, σε χαμηλές τιμές pH, μπορεί να συμβαίνει διαλυτοποίηση οργανικών ουσιών με αποτέλεσμα, ποσότητες Ni που ήταν προσροφημένες σε θέσεις υποψήφιας για διαλυτοποίηση, έπειτα από επαφή με δ/μα με όξινο pH, να μεταβαίνουν στην υδατική φάση. Οι Calero κ.α., 2013, παρατήρησαν ότι κατά την τροποποίηση κλαδεμάτων ελιάς με δ/τα 1 M NaOH, 1 M H₂SO₄ και 1 M HNO₃, υπήρξε ποσοστό απώλειας βιομάζας που κυμαίνονταν από 27,5 – 46,7%.

Συμπερασματικά μπορεί να ειπωθεί ότι:

α) Το Ni στο έδαφος, παρουσιάζει ένα διαφορετικό μηχανισμό συγκράτησης στο εδαφικό κolloειδές με εμφανή κυρίως την ανταλλάξιμη φάση, γεγονός που εξηγείται από τις διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες του Ni σε σύγκριση με τον Pb.

β) Η προσθήκη όλων των υλικών οδήγησε σε σημαντικές διαφοροποιήσεις στην κλασμάτωση του Ni.

γ) Οι μικροοργανισμοί φαίνεται να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην κλασμάτωση του Ni, η υπόθεση αυτή χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

δ) Η προσθήκη κλαδεμάτων ελιάς (P) παρουσίασε την χαμηλότερη και υψηλότερη τιμή στο ανταλλάξιμο και οξειδώσιμο κλάσμα, αντίστοιχα, δεικνύοντας έτσι την πιθανή καταλληλότητα των κλαδεμάτων ελιάς σε θέματα πρόσφατης ρύπανσης εδαφών με Ni.

4.3.9 Η περίπτωση του Pb παρουσία Ni.

Στον Πίνακα 4.9. παρατηρούμε ότι υπάρχει σημαντική στατιστικά επίδραση των παραγόντων οργανική προσθήκη και χρόνου επώασης. Επίσης φαίνεται ότι υπάρχει και αλληλεπίδραση των ανωτέρω παραγόντων.

Στο Σχήμα 4.5(α-δ) παρουσιάζεται η ποσοστιαία κατανομή του αθροίσματος των ποσοτήτων του Pb παρουσία Ni που εκχυλίζονται στα τέσσερα κλάσματα (ανταλλάξιμο, αναγώγιμο, οξειδώσιμο και υπολειμματικό κλάσμα) της τροποποιημένης BCR για τις οργανικές προσθήκες S (μάρτυρας), SP, SC και SG, σε κάθε χρόνο. Στον Πίνακα 4.10 βλέπουμε την συγκέντρωση Pb παρουσία Ni (mg / kg) στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR (Α Στάδιο: ανταλλάξιμο κλάσμα, Β Στάδιο: αναγώγιμο κλάσμα, Γ Στάδιο: οξειδώσιμο κλάσμα και Δ Στάδιο:

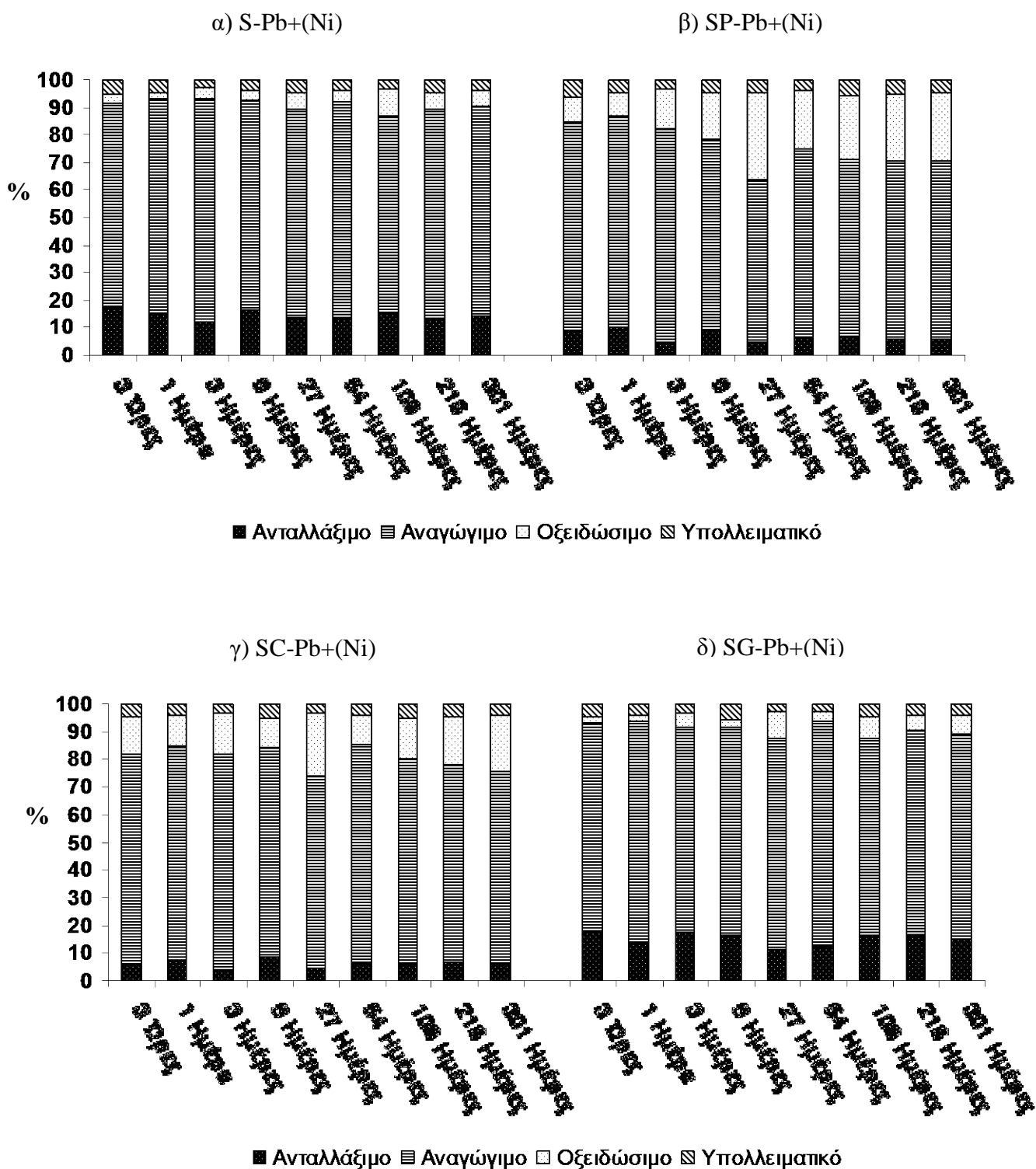
υπολειμματικό κλάσμα), για όλες τις οργανικές προσθήκες (S, SP, SC, SG) και χρόνους επώασης (0,125 έως 301 ημέρες).

Σημαντική παρατήρηση είναι ότι η συμπεριφορά του Pb, παρουσία του Ni, στο έδαφος, δεν αλλοιώνεται και παραμένει στενά συνδεδεμένη με τα οξείδια του σιδήρου / μαγγανίου. Επίσης, καθοριστικό ρόλο, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, έχει ο χρόνος οδηγώντας τη μετακίνηση του Pb σε βάθος χρόνου, κυρίως στην οξειδώσιμη μορφή στο σύστημα έδαφος-οργανικό υλικό. Στις περιπτώσεις SP και SC, παρατηρείται τάση μείωσης του ανταλλάξιμου και μείωση του αναγώγιμου κλάσματος ενώ σημαντική αύξηση παρατηρείται στο οξειδώσιμο κλάσμα.

Όσον αφορά την προσθήκη οργανικών υλικών, σημαντικά μικρότερη συγκέντρωση Pb στο ανταλλάξιμο κλάσμα και σημαντικά μεγαλύτερη συγκέντρωση Pb στο οξειδώσιμο κλάσμα, εμφάνισαν άμεσα σε σχέση με το μάρτυρα (S) οι περιπτώσεις SP και SC, αλλά όχι η SG. Τα αποτελέσματα ενισχύουν τα προηγούμενα και τονίζουν την χρησιμότητα των οργανικών υλικών (κλαδεμάτων ελιάς και κομπόστ αυτών) ως χρήσιμων υλικών για τη μείωση της διαθεσιμότητας μετάλλων σε εδάφη, με διμεταλλική ρύπανση (Pb και Ni). Η μεταχείριση SG δεν εμφάνισε διαφοροποιήσεις με τη μεταχείριση S, επιβεβαιώνοντας ότι η προσθήκη της γλυκόζης και κατ' επέκταση οι μικροοργανισμοί δεν επεμβαίνουν στην τύχη του Pb στο έδαφος, πιθανότατα λόγω της άμεσης εκλεκτικής προσρόφησης του Pb στο αναγώγιμο κλάσμα.

Πίνακας 4.9. Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση του Pb παρουσία Ni σε διπαραγοντικό σύστημα με παράγοντες την οργανική προσθήκη και το χρόνο επώασης για όλα τα στάδια της διαδοχικής εκχύλισης της τροποποιημένης BCR, για επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=5\%$ (οι αριθμοί της στήλης p, με αστερίσκο υποδηλώνουν την ύπαρξη στατιστικά σημαντικής επίδρασης). (Α.Τ.: Άθροισμα τετραγώνων, Β.Ε.: Βαθμοί ελευθερίας, Μ.Τ.: Μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

	A.T.	B.E.	M.T.	F	p
Ανταλλάξιμο					
Οργανική προσθήκη	80000	3	26700	229,4	0,000*
Χρόνος επώασης	7223	8	903	7,8	,000*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	6712	24	280	2,4	,001*
Αναγώγιμο					
Οργανική προσθήκη	42700	3	14200	67,54	0,000*
Χρόνος επώασης	43300	8	5412	25,65	0,000*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	32500	24	1355	6,42	,000*
Οξειδώσιμο					
Οργανική προσθήκη	175000	3	58400	472,7	0,00*
Χρόνος επώασης	59000	8	7369	59,6	0,00*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	30800	24	1282	10,4	0,00*
Υπολειμματικό					
Οργανική προσθήκη	380	3	126,7	15,19	,000*
Χρόνος επώασης	1627	8	203,4	24,37	0,000*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	942	24	39,3	4,7	,000*



Σχήμα 4.5. Κατανομή % του αθροίσματος των ποσοτήτων του Pb παρουσία Ni που εκχυλίζονται στα τέσσερα κλάσματα (ανταλλάξιμο, αναγώγιμο, οξειδώσιμο και υπολειμματικό κλάσμα) της τροποποιημένης BCR για τις οργανικές προσθήκες S, SP, SC και SG, σε κάθε χρόνο επώασης.

Πίνακας 4.10. Συγκέντρωση Pb παρουσία Ni (mg / kg) στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR (Α Στάδιο: ανταλλάξιμο κλάσμα, Β Στάδιο: αναγώγιμο κλάσμα, Γ Στάδιο: οξειδώσιμο κλάσμα και Δ Στάδιο: υπολειμματικό κλάσμα), για όλες τις οργανικές προσθήκες (S, SP, SC, SG) και χρόνους επώασης (0,125 έως 301 ημέρες. Σε κάθε στάδιο, τα κεφαλαία γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μεταξύ των οργανικών προσθηκών εντός κάθε επιπέδου χρόνου επώασης (0,125 – 301 ημέρες. Σε κάθε στάδιο, τα μικρά γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μεταξύ διαφορετικών χρόνων επώασης εντός κάθε επιπέδου οργανικής προσθήκης. Και στις δύο περιπτώσεις η παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς σε επίπεδο σημαντικότητας $\alpha \leq 0,05$.

Χρόνος σε ημέρες	0,125	1	3	9	27	54	108	216	301
Μεταχείριση					Α Στάδιο				
S	96,82Aa	82,04Aa	67,18Ba	92,64Aa	78,09Aa	75,17Aa	87,41Aa	74,30Ba	78,33Aa
SP	47,16Babc	56,61ABa	22,33Cd	51,49Bab	26,87Bd	34,95Bbcd	39,47Babcd	31,21Ccd	31,12Bcd
SC	33,14Bbc	40,02Bab	23,33Cc	48,60Ba	24,31Bc	34,07Bbc	34,05Bbc	36,89Cb	34,68Bbc
SG	97,78Aa	75,93Aab	99,30Aa	90,67Aab	63,86Ab	70,54Aab	90,69Aab	91,86Aab	83,64Aab
					Β Στάδιο				
S	415,27Abc	440,46Aab	455,37Aa	426,95Aabc	422,52ABabc	440,25Aab	400,18Ac	426,81Aabc	427,33Aabc
SP	424,05Aa	427,75Aa	437,14ABa	385,46Cb	328,21Cc	382,01Bb	357,07Bbc	361,06Bbc	360,59Cbc
SC	422,04Aab	431,36Aa	432,59BCa	419,50ABab	386,80Bc	440,00Aa	413,64Aabc	397,96Abc	386,81Bc
SG	425,06Aabc	450,91Aab	414,83Cc	422,06Abc	427,88Aabc	456,03Aa	400,15Ac	416,10Ac	416,14Ac
					Γ Στάδιο				
S	18,83Cd	12,91Cd	22,10Bcd	17,88Cd	35,82Cb	24,39Cbcd	54,76Ca	34,63Cb	32,93Bbc
SP	50,40Be	48,28Be	79,19Ade	94,03Acd	175,86Aa	118,52Abc	127,82Abc	136,31Ab	139,85Aab
SC	76,96Acd	62,86Ad	81,66Abcd	59,66Bd	128,36Ba	62,25Bd	80,15Bbcd	97,20Babc	112,59Aab
SG	12,56Ce	11,48Ce	29,25Bd	17,72Ce	52,10Ca	17,41Ce	45,33Cab	31,86Ccd	39,37Bbc
					Δ Στάδιο				
S	30,16ABa	25,67Aab	16,43Ad	23,62Bbc	24,65Aabc	21,26Abcd	18,73Bcd	25,33ABab	22,48Abcd
SP	35,43Aa	24,40Abcd	18,37Ad	26,05ABabcd	26,10Aabcd	21,55Acd	32,68Aab	28,46Aabc	25,47Abcd
SC	24,89Bab	22,79Abc	19,45Abc	29,28ABa	17,56Bc	20,72Abc	29,20Aa	24,98ABab	22,95Abc
SG	25,69Bb	22,76Abc	17,71Ade	30,64a	17,24Be	17,11Be	24,91ABbc	21,26Bcde	21,93Abcd

4.3.10 Η περίπτωση του Ni παρουσία Pb

Στον Πίνακα 4.11. παρατηρούμε ότι υπάρχει σημαντική επίδραση των παραγόντων οργανική προσθήκη και χρόνου επώασης. Επίσης φαίνεται ότι υπάρχει και αλληλεπίδραση των ανωτέρω παραγόντων.

Στο Σχήμα 4.6(α-δ) παρουσιάζεται η ποσοστιαία κατανομή του αθροίσματος των ποσοτήτων του Ni παρουσία Pb που εκχυλίζονται στα τέσσερα κλάσματα (ανταλλάξιμο, αναγώγιμο, οξειδώσιμο και υπολειμματικό κλάσμα) της τροποποιημένης BCR για τις οργανικές προσθήκες S (μάρτυρας), SP, SC και SG, σε κάθε χρόνο επώασης. Στον Πίνακα 4.12 βλέπουμε την συγκέντρωση Ni παρουσία Pb (mg / kg) στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR (Α Στάδιο: ανταλλάξιμο κλάσμα, Β Στάδιο: αναγώγιμο κλάσμα, Γ Στάδιο: οξειδώσιμο κλάσμα και Δ Στάδιο: υπολειμματικό κλάσμα), για όλες τις οργανικές προσθήκες (S, SP, SC, SG) και χρόνους επώασης (0,125 έως 301 ημέρες).

Όπως και στην περίπτωση της μονομεταλλικής ρύπανσης, στο Σχήμα 4.6α, παρατηρούμε ότι απουσία οργανικής εισροής (S), το Ni βρίσκεται σε ανταλλάξιμη μορφή κυμαίνεται σε όλο το χρονικό διάστημα της επώασης στο 47–60 %. Η προσθήκη οργανικών υλικών (βλ. Σχήμα 4.6β-δ), προκάλεσε στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR που είναι εντυπωσιακά παρόμοιες με τις επιδράσεις παρουσία Ni, μόνο χωρίς το συνοδό Pb (Σχήμα 4.4).

Οι ανταλλάξιμες των στοιχείων μετακινούνται με το χρόνο σε πιο ισχυρά δεσμευμένες μορφές.

Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί ότι για την περίπτωση του Ni παρουσία Pb η κλασμάτωση του Ni στη διμεταλλική ρύπανση, ακολούθησε την ίδια τάση όπως στη μονομεταλλική δεικνύοντας την σταθερότητα των δρώντων μηχανισμών ανεξάρτητα απ' την παρουσία Pb. Συγκεκριμένα:

α) Το Ni στο έδαφος, παρουσιάζει ένα διαφορετικό μηχανισμό συγκράτησης στο εδαφικό κolloειδές με εμφανή κυρίως την ανταλλάξιμη φάση, γεγονός που εξηγείται από τις διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες του Ni σε σύγκριση με τον Pb. Η ταυτόχρονη παρουσία Pb δεν επηρεάζει το μηχανισμό αυτό, πιθανά διότι, σε αντίθεση με το Ni, ο Pb δεσμεύεται άμεσα και ισχυρά στο αναγώγιμο κλάσμα.

β) Η προσθήκη όλων των οργανικών υλικών οδήγησε σε σημαντικές διαφοροποιήσεις στην κλασμάτωση του Ni και συγκεκριμένα σε αύξηση του

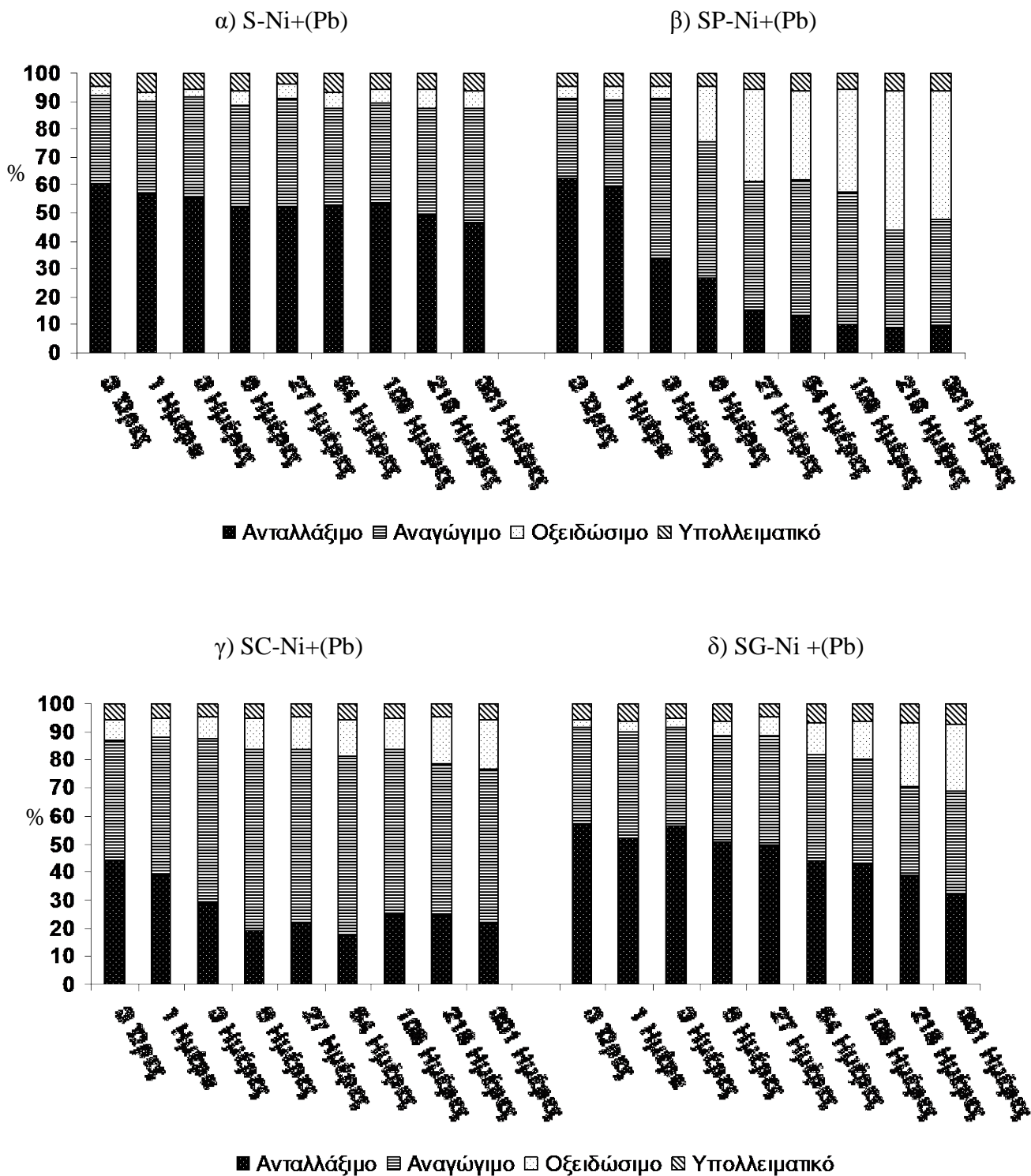
οξειδώσιμου και μείωση του ανταλλάξιμου κλάσματος. Η ταυτόχρονη παρουσία Pb δεν επηρεάζει τον διαφοροποίηση αυτή.

γ) Οι μικροοργανισμοί φαίνεται να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην κλασμάτωση του Ni, και να μην καταπονούνται περισσότερο από την ταυτόχρονη παρουσία Pb (πιθανά επειδή ο Pb δεσμεύεται άμεσα και ισχυρά στο αναγώγιμο κλάσμα), η υπόθεση αυτή χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

δ) Η προσθήκη κλαδεμάτων ελιάς (P) παρουσίασε την χαμηλότερη και υψηλότερη τιμή στο ανταλλάξιμο και οξειδώσιμο κλάσμα, αντίστοιχα, δεικνύοντας έτσι την πιθανή καταλληλότητα των κλαδεμάτων ελιάς σε θέματα πρόσφατης ρύπανσης εδαφών με Ni.

Πίνακας 4.11. Ανάλυση διασποράς (Απονα)για τη συγκέντρωση του Ni παρουσία Pb σε διαπραγοντικό σύστημα με παράγοντες την οργανική προσθήκη και το χρόνο επώασης για όλα τα στάδια της διαδοχικής εκχύλισης της τροποποιημένης BCR, για επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=5\%$ (οι αριθμοί της στήλης p, με αστερίσκο υποδηλώνουν την ύπαρξη στατιστικά σημαντικής επίδρασης). (Α.Τ.: Άθροισμα τετραγώνων, Β.Ε.: Βαθμοί ελευθερίας, Μ.Τ.: Μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

	A.T.	B.E.	M.T.	F	p
Ανταλλάξιμο					
Οργανική προσθήκη	618000	3	206000	623,4	0,00*
Χρόνος επώασης	370000	8	46200	140	0,00*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	206000	24	8571	26	0,00*
Αναγώγιμο					
Οργανική προσθήκη	284000	3	94700	349,1	0,00*
Χρόνος επώασης	80500	8	10100	37,1	0,00*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	66500	24	2773	10,2	0,00*
Οξειδώσιμο					
Οργανική προσθήκη	251000	3	83500	1143	0,00*
Χρόνος επώασης	220000	8	27500	377	0,00*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	164000	24	6836	94	0,00*
Υπολειμματικό					
Οργανική προσθήκη	693	3	231,1	48,37	0,000*
Χρόνος επώασης	1185	8	148,1	31	0,000*
Οργανική προσθήκη X Χρόνος επώασης	839	24	34,9	7,31	,000*



Σχήμα 4.6. Κατανομή % του αθροίσματος των ποσοτήτων του Ni παρουσία Pb που εκχυλίζονται στα τέσσερα κλάσματα (ανταλλάξιμο, αναγώγιμο, οξειδώσιμο και υπολειμματικό κλάσμα) της τροποποιημένης BCR για τις οργανικές προσθήκες S, SP, SC και SG, σε κάθε χρόνο επώασης.

Πίνακας 4.12. Συγκέντρωση Ni παρουσία Pb (mg / kg) στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR (Α Στάδιο: ανταλλάξιμο κλάσμα, Β Στάδιο: αναγώγιμο κλάσμα, Γ Στάδιο: οξειδώσιμο κλάσμα και Δ Στάδιο: υπολειμματικό κλάσμα), για όλες τις οργανικές προσθήκες (S, SP, SC, SG) και χρόνους επώασης (0,125 έως 301 ημέρες. Σε κάθε στάδιο, τα κεφαλαία γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μεταξύ των οργανικών προσθηκών εντός κάθε επιπέδου χρόνου επώασης (0,125 – 301 ημέρες. Σε κάθε στάδιο, τα μικρά γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μεταξύ διαφορετικών χρόνων επώασης εντός κάθε επιπέδου οργανικής προσθήκης. Και στις δύο περιπτώσεις η παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς σε επίπεδο σημαντικότητας $\alpha \leq 0,05$.

Χρόνος σε ημέρες	0,125	1	3	9	27	54	108	216	301
Μεταχείριση	Α Στάδιο								
S	327,81ABa	310,75ABab	304,61Aab	282,07Abcd	282,30Abcd	284,38Abcd	289,78Abc	268,54Acd	254,33Ad
SP	337,73Aa	322,47Aa	180,07Bb	143,31Bb	82,51Bc	69,37Cc	56,61Dc	50,38Dc	52,97Dc
SC	237,40Ca	209,76Ca	154,93Bb	104,04Bbc	118,42Bbc	93,54Cbc	134,83Cbc	133,64Cbc	115,32Cbc
SG	312,51Ba	282,42Bbc	308,01Aab	277,45Ac	269,79Acd	240,87Bde	234,94Be	212,27Be	176,08Bf
	Β Στάδιο								
S	172,91BCd	178,53BCcd	193,66Babcd	202,08Cabcd	214,62Cab	191,62Cbcd	196,53Cabcd	208,17Babc	222,46Ba
SP	155,43d	167,39Cd	310,62Aa	265,67Bab	248,48Bbc	265,98Bab	254,01Bbc	185,64Cd	204,40Bcd
SC	234,74Ae	267,77Ade	318,38Aabc	347,08Aa	334,57Aab	347,44Aa	319,06Aabc	291,68Acd	300,18Abcd
SG	185,78BCbc	206,64Bab	192,25Babc	206,25Cab	213,30Ca	206,66Cab	202,16Cab	172,66Cc	200,44Bab
	Γ Στάδιο								
S	18,54Ce	19,99Ce	16,94Be	27,37Cd	25,19Cd	32,71Cbc	28,79Ccd	37,59Da	34,74Dab
SP	24,08Bd	25,35Bd	27,00Bd	106,25Ac	180,32Ab	172,73Ab	198,75Ab	271,89Aa	251,29Aa
SC	39,25Ac	37,13Ac	44,23Ac	63,79Bb	62,10Bb	68,20Bb	58,64Bb	90,30Cc	96,23Cc
SG	15,02Cf	22,76BCef	17,06Bf	27,81Ce	36,98BCd	60,49Bc	74,63Bb	123,83Ba	129,04Ba
	Δ Στάδιο								
S	25,87ABcd	35,87Aab	29,94Abc	33,63Aab	23,03Bd	36,44Aa	30,05ABbc	30,84Babc	33,61Bab
SP	23,78Cc	25,82Bbc	23,33Bc	25,80Bbc	29,71Aab	32,94ABa	31,65ABa	33,11ABa	32,36BCa
SC	29,63ABab	26,36Bbc	23,48Bc	26,12Bbc	25,93Bbc	31,84Ba	28,50Bab	25,41Cbc	29,29Cab
SG	31,83Acd	33,32Abc	27,82Ade	33,63Abc	25,08Be	37,12Aab	33,41Abc	36,38Aabc	39,58Aa

4.3.11 Στατιστική επεξεργασία στις 301 ημέρες. Η περίπτωση του Pb

Στον Πίνακα 4.13, απεικονίζονται τα εκχυλιζόμενα ποσά Pb του κάθε σταδίου της τροποποιημένης BCR σε μονομεταλλική (μόνο Pb) και διμεταλλική ρύπανση (Pb παρουσία Ni), στις 301 ημέρες, αντίστοιχα. Για τη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων, πραγματοποιήθηκε ανάλυση της διακύμανσης (Ανονα) για κάθε στάδιο σε διπαραγοντικό σύστημα με παράγοντες την προσθήκη οργανικού υλικού και το συνοδό μέταλλο, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.14.

Πίνακας 4.13. Συγκέντρωση Pb (mg / kg) στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR (Α Στάδιο: ανταλλάξιμο κλάσμα, Β Στάδιο: αναγώγιμο κλάσμα, Γ Στάδιο: οξειδώσιμο κλάσμα και Δ Στάδιο: υπολειμματικό κλάσμα), για όλες τις περιπτώσεις οργανικών εισροών (S, SP, SC και SG) στη μονομεταλλική και διμεταλλική ρύπανση, στις 301 ημέρες.

Μέταλλο	Pb	Pb+(Ni)	Pb	Pb+(Ni)	Pb	Pb+(Ni)	Pb	Pb+(Ni)
Μεταχείριση	Α Στάδιο		Β Στάδιο		Γ Στάδιο		Δ Στάδιο	
S	59,25	78,33	439,17	427,33	37,91	32,93	24,75	22,48
SP	38,26	31,12	340,29	360,59	149,17	139,85	29,32	25,47
SC	42,78	34,68	367,07	386,81	122,27	112,59	24,91	22,95
SG	60,21	83,64	439,03	416,14	35,12	39,37	26,71	21,93

Πίνακας 4.14. Ανάλυση διασποράς (Ανονα) σε διπαραγοντικό σύστημα (προσθήκη οργανικού υλικού, συνοδό μέταλλο) για τη συγκέντρωση του Pb, σε μονομεταλλική και διμεταλλική ρύπανση σε όλα τα στάδια της τροποποιημένης BCR, στις 301 ημέρες, για επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=5\%$. (οι αριθμοί της στήλης p, με αστερίσκο υποδηλώνουν την ύπαρξη στατιστικά σημαντικής επίδρασης). (Α.Τ.: Άθροισμα τετραγώνων, Β.Ε.: Βαθμοί ελευθερίας, Μ.Τ.: Μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

	A.T.	B.E.	M.T.	F	p
Ανταλλάξιμο					
Συνοδό μέταλλο	372	1	372	5,53	,027*
Οργανική εισροή	9163	3	3054	45,44	,000*
Συνοδό μέταλλο X Οργανική εισροή	1687	3	562	8,36	,001*
Αναγώγιμο					
Συνοδό μέταλλο	14	1	14	0,09	0,77
Οργανική εισροή	38600	3	12900	79,56	,000*
Συνοδό μέταλλο X Οργανική εισροή	2917	3	972	6,02	,003*
Οξειδώσιμο					
Συνοδό μέταλλο	195	1	195	1,1	0,316
Οργανική εισροή	74600	3	24900	134,2	,000*
Συνοδό μέταλλο X Οργανική εισροή	252	3	84	0,5	0,717
Υπολειμματικό					
Συνοδό μέταλλο	82,62	1	82,62	4,874	,037*
Οργανική εισροή	72,99	3	24,33	1,435	0,257
Συνοδό μέταλλο X Οργανική εισροή	10,64	3	3,55	0,209	0,889

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.14, υπάρχει στατιστικά σημαντική επίδραση του παράγοντα συνοδό μέταλλο στο ανταλλάξιμο και υπολειμματικό κλάσμα. Επίσης σημαντική είναι η επίδραση του παράγοντα οργανική προσθήκη στο ανταλλάξιμο, αναγώγιμο και οξειδώσιμο στάδιο.

4.3.12 Η επίδραση του συνοδού μετάλλου στην κλασμάτωση του Pb.

Στο Σχήμα 4.7, παρατηρούμε τη κατανομή του Pb στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR, στη μονομεταλλική (S) και στη διμεταλλική (D) ρύπανση, εντός (ανταλλάξιμο, αναγώγιμο) ή εκτός (οξειδώσιμο, υπολειμματικού), κάθε επιπέδου οργανικής προσθήκης (S, SP, SC, SG) στις 301 ημέρες. Στο ανταλλάξιμο και αναγώγιμο κλάσμα, λόγω ύπαρξης αλληλεπίδρασης των παραγόντων, η επίδραση του συνοδού μετάλλου μελετήθηκε ξεχωριστά εντός κάθε επιπέδου προσθήκης οργανικού υλικού (S, SP, SG, SC). Αντιθέτως στο οξειδώσιμο και αναγώγιμο κλάσμα, λόγω μη ύπαρξης αλληλεπίδρασης, εξετάστηκε ο παράγοντας συνοδό μέταλλο ανεξάρτητα από την οργανική εισροή.

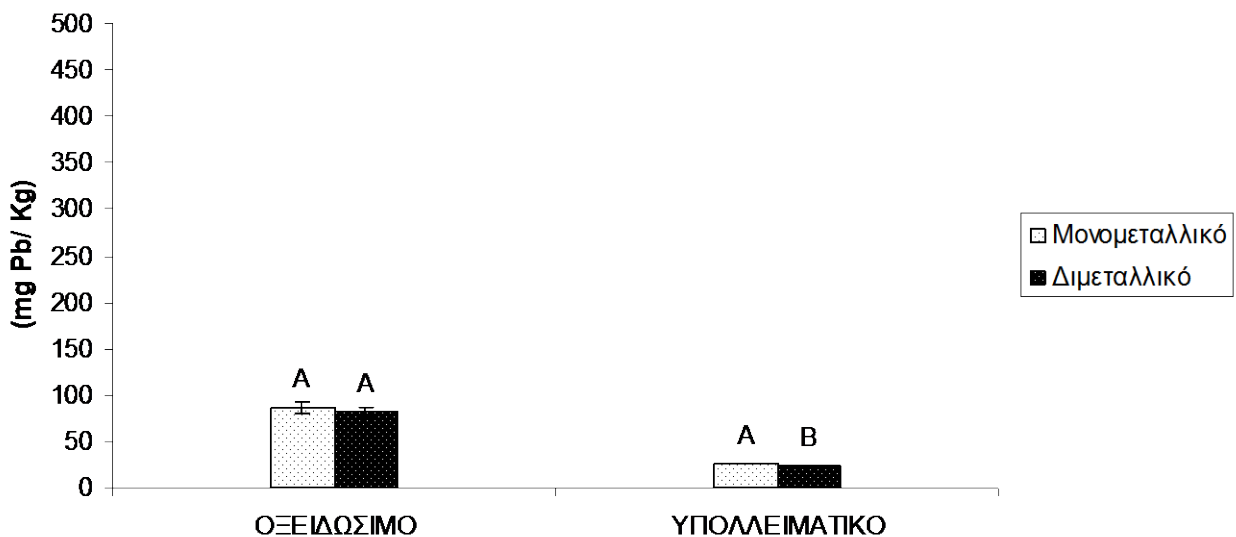
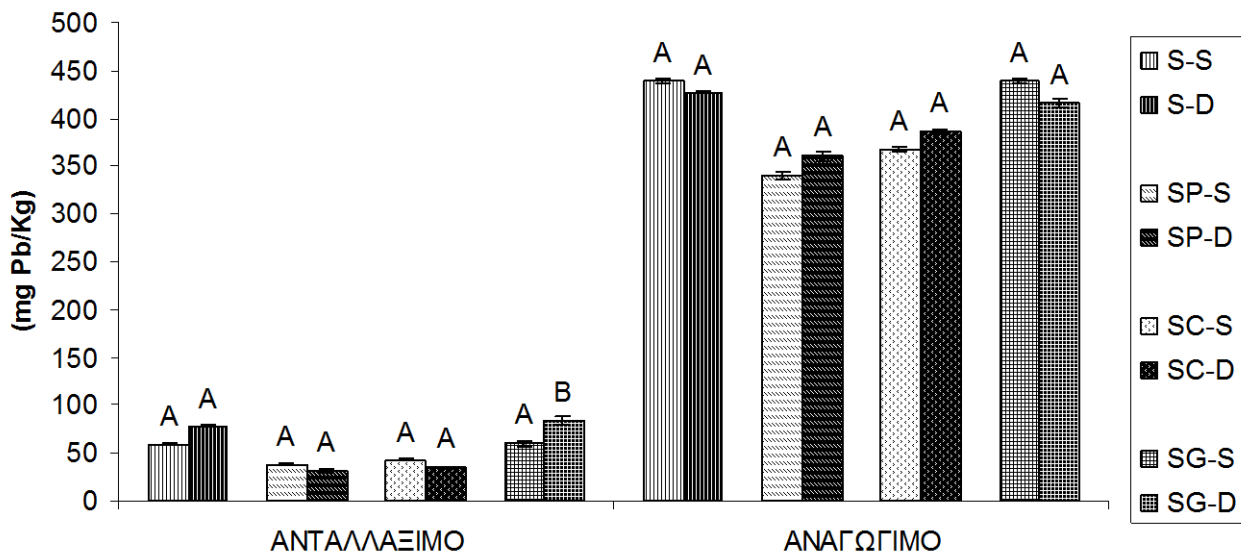
Στο ανταλλάξιμο κλάσμα, παρατηρούμε ότι, σε όλα τα επίπεδα οργανικών εισροών εκτός της γλυκόζης (SG), η μονομεταλλική και η διμεταλλική ρύπανση δεν παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές, δεικνύοντας τη μη ανταγωνιστική σχέση του Pb με το Ni. Αντιθέτως στην περίπτωση της μεταχείρισης SG, παρατηρήθηκε περισσότερος εκχυλιζόμενος Pb στη διμεταλλική ρύπανση απ' ό,τι στη μονομεταλλική, οδηγώντας μας στην υπόθεση ότι παρουσία γλυκόζης, το Ni λειτουργεί ανταγωνιστικά, καταλαμβάνοντας θέσεις μεταφέροντας έτσι τον Pb στο ανταλλάξιμο κλάσμα.

Ο Pb που βρίσκεται στο αναγώγιμο κλάσμα δεν είχε διαφοροποιήσεις στη μονομεταλλική και διμεταλλική ρύπανση σε κάθε επίπεδο οργανικής προσθήκης. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρουσία του Ni, δεν επηρέασε το Pb που βρίσκεται συνδεδεμένος στο αναγώγιμο κλάσμα.

Ομοίως, ο Pb που εκχειλίζεται υπό οξειδώσιμες συνθήκες, δεν παρουσιάζει διαφοροποιήσεις ανάμεσα στη μονομεταλλική και διμεταλλική ρύπανση ανεξαρτήτου οργανικής εισροής επιβεβαιώνοντας ότι κάθε μέταλλο κατέλαβε τις δικές του θέσεις προσρόφησης.

Στο υπολειμματικό κλάσμα, παρόλο το γεγονός ότι οι υπολειμματικές θέσεις που αναφέρονται στο πλέγμα των ορυκτών, είναι πολύ δύσκολο να επηρεαστούν και

απαιτείται χρόνος για να επηρεαστεί ο Pb που εμπεριέχεται στο πλέγμα, στη μονομεταλλική ρύπανση, παρατηρείται ότι εκχυλίζεται σημαντικά περισσότερος Pb απ' ό τι στη διμεταλλική ρύπανση. Περισσότερες μελέτες πρέπει να πραγματοποιηθούν για να επιβεβαιωθεί αυτή η παρατήρηση και να αποδοθεί σε κάποιο ενδεχόμενο μηχανισμό.



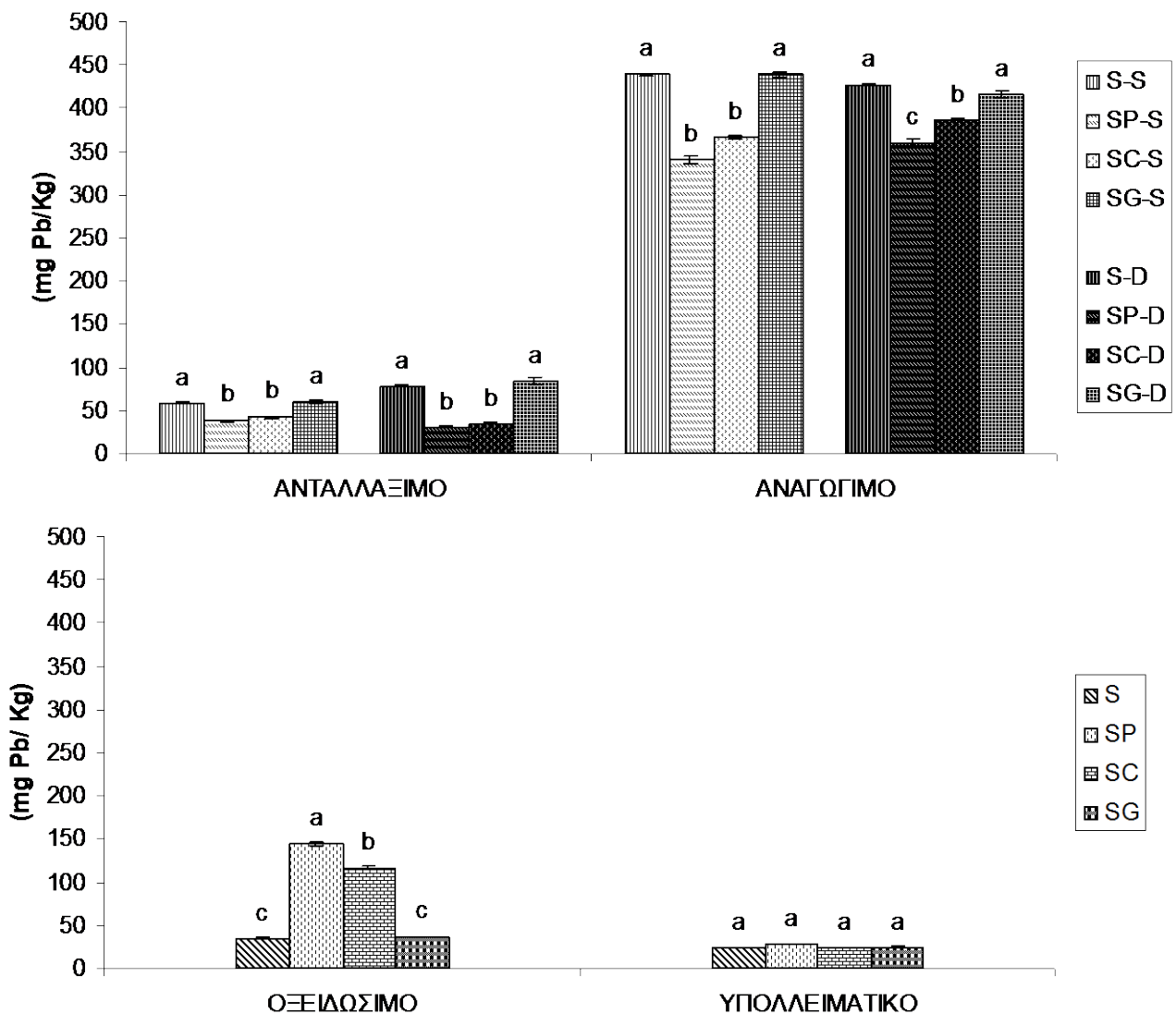
Σχήμα 4.7. Μέσος όρος της συγκέντρωσης του Pb σε κάθε κλάσμα στις διάφορες οργανικές εισροές και συνολικό μέταλλο. Στο ανταλλάξιμο και αναγώγιμο στάδιο (πάνω) τα κεφαλαία γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μεταξύ μονομεταλλικής (S) και διμεταλλικής (D) ρύπανσης εντός κάθε επιπέδου οργανικής προσθήκης (S, SP, SC, SG). Στο οξειδώσιμο και υπολειμματικό κλάσμα (κάτω) τα κεφαλαία γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μονομεταλλικής και διμεταλλικής ρύπανσης ανεξάρτητα από την οργανική εισροή.

4.3.13 Η επίδραση της οργανικής εισροής στην κλασμάτωση του Pb.

Όπως φαίνεται, στον Πίνακα 4.14, υπάρχει στατιστικά σημαντική επίδραση του παράγοντα οργανική προσθήκη, στο ανταλλάξιμο, αναγώγιμο και οξειδώσιμο κλάσμα, ενώ δεν παρατηρείται το ίδιο στο υπολειμματικό κλάσμα. Επιπρόσθετα, αλληλεπίδραση των δύο παραγόντων παρατηρείται στο ανταλλάξιμο και αναγώγιμο στάδιο.

Στο Σχήμα 4.8, παρατηρούμε την κλασμάτωση του Pb στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR, κάθε οργανικής προσθήκης (S, SP, SC, SG) εντός ή εκτός, κάθε επιπέδου ρύπανσης (μονομεταλλική ή διμεταλλική ρύπανση), στις 301 ημέρες. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8 και με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.14, στο ανταλλάξιμο και στο αναγώγιμο κλάσμα εξετάστηκε η επίδραση της οργανικής εισροής ξεχωριστά εντός κάθε επιπέδου συνοδού μετάλλου. Αντιθέτως στο οξειδώσιμο και στο αναγώγιμο κλάσμα, λόγω μη ύπαρξης αλληλεπίδρασης των παραγόντων, μελετήθηκε ο παράγοντας οργανική προσθήκη ανεξαρτήτως συνοδού μετάλλου.

Στο Σχήμα 4.8 παρατηρούμε ότι εντός κάθε επιπέδου συνοδού μετάλλου (μονομεταλλική ή διμεταλλική ρύπανση), η οργανική προσθήκη SP και SC, παρουσίασε σημαντικές στατιστικές διαφορές, τόσο στο ανταλλάξιμο όσο και στο αναγώγιμο κλάσμα από τις μεταχειρίσεις S και SG. Ανεξαρτήτως συνοδού μετάλλου παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται στο οξειδώσιμο κλάσμα ενώ στο υπολειμματικό δεν παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές. Συμπερασματικά η προσθήκη οργανικών εισροών πλην τις γλυκόζης, για κάθε επίπεδο συνοδού μετάλλου, οδηγεί σε χαμηλότερα ποσά εκχυλιζόμενου Pb στο ανταλλάξιμο και στο αναγώγιμο κλάσμα. Ανεξαρτήτως συνοδού μετάλλου, οι εισροές αυτές (κομποστοποιημένων και μη κλαδεμάτων) οδηγούν σε αντίστοιχη αύξηση του εκχυλιζόμενου υπό οξειδώσιμες συνθήκες Pb.



Σχήμα 4.8. Μέσος όρος της συγκέντρωσης του Pb σε κάθε κλάσμα στις διάφορες οργανικές εισροές και συνοδό μέταλλο. Στο ανταλλάξιμο και αναγώγιμο στάδιο (πάνω) τα μικρά γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μεταξύ των οργανικών εισροών (S, SP, SC, SG) εντός κάθε επιπέδου συνοδού μετάλλου (μονομεταλλικής ή διμεταλλικής ρύπανση). Στο οξειδωτικό και υπολειμματικό κλάσμα (κάτω) τα μικρά γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις οργανικών εισροών (S, SP, SC, SG) ανεξάρτητα από το συνοδό μέταλλο (μονομεταλλική ή διμεταλλική ρύπανση).

4.3.14 Στατιστική επεξεργασία στις 301 ημέρες. Η περίπτωση του Ni

Στον Πίνακα 4.15, απεικονίζονται τα εκχυλιζόμενα ποσά Ni του κάθε σταδίου της τροποποιημένης BCR για κάθε οργανική προσθήκη, σε μονομεταλλική (μόνο Ni) και διμεταλλική ρύπανση (Ni παρουσία Pb), στις 301 ημέρες αντίστοιχα. Για την στατιστική επεξεργασία των δεδομένων, πραγματοποιήθηκε ανάλυση της

διακύμανσης (Απονα) για κάθε στάδιο σε διπαραγοντικό σύστημα με παράγοντες την προσθήκη οργανικού υλικού και το συνοδό μέταλλο.

Πίνακας 4.15. Συγκέντρωση Ni (mg / kg) στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR (Α Στάδιο: ανταλλάξιμο κλάσμα, Β Στάδιο: αναγώγιμο κλάσμα, Γ Στάδιο: οξειδώσιμο κλάσμα και Δ Στάδιο: υπολειμματικό κλάσμα), για όλες τις μεταχειρίσεις S, SP, SC και SG, στις 301 ημέρες.

Μεταχείριση	S		SP		SC		SG	
Μέταλλο	Ni	Ni+(Pb)	Ni	Ni+(Pb)	Ni	Ni+(Pb)	Ni	Ni+(Pb)
Α Στάδιο	281,31	254,33	187,68	222,46	44,06	34,74	32,10	33,61
Β Στάδιο	40,69	52,97	196,39	204,40	275,41	251,29	28,53	32,36
Γ Στάδιο	104,36	115,32	300,21	300,18	111,40	96,23	25,05	29,29
Δ Στάδιο	142,87	176,08	226,84	200,44	151,41	129,04	24,02	39,58

Πίνακας 4.16. Ανάλυσης διασποράς (Απονα) σε διπαραγοντικό σύστημα (προσθήκη οργανικού υλικού, συνοδό μέταλλο) για τη συγκέντρωση του Ni, σε μονομεταλλική (Ni) και διμεταλλική ρύπανση (Ni+(Pb)) σε όλα τα στάδια της τροποποιημένης BCR για επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=5\%$. (οι αριθμοί της στήλης p, με αστερίσκο υποδηλώνουν την ύπαρξη στατιστικά σημαντικής επίδρασης). (Α.Τ.: Άθροισμα τετραγώνων, Β.Ε.: Βαθμοί ελευθερίας, Μ.Τ.: Μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

	A.T.	B.E.	M.T.	F	p
Ανταλλάξιμο					
Συνοδό μέταλλο	434	1	434	1,4	0,246
Οργανική εισροή	209000	3	69800	226,8	0,000*
Συνοδό μέταλλο X Οργανική εισροή	3769	3	1256	4,1	,018*
Αναγώγιμο					
Συνοδό μέταλλο	134	1	134	0,43	0,516
Οργανική εισροή	53500	3	17800	57,86	,000*
Συνοδό μέταλλο X Οργανική εισροή	3809	3	1270	4,12	,017*
Οξειδώσιμο					
Συνοδό μέταλλο	2518	1	2518	10,1	,004*
Οργανική εισροή	213000	3	70900	285,5	0,000*
Συνοδό μέταλλο X Οργανική εισροή	279	3	93	0,4	0,772
Υπολειμματικό					
Συνοδό μέταλλο	315,8	1	315,8	117	,000*
Οργανική εισροή	146,3	3	48,8	18,1	,000*
Συνοδό μέταλλο X Οργανική εισροή	237,9	3	79,3	29,4	,000*

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.16, υπάρχει στατιστικά σημαντική επίδραση του παράγοντα συνοδό μέταλλο στο οξειδώσιμο και υπολειμματικό κλάσμα. Επίσης σημαντική είναι η επίδραση του παράγοντα οργανική προσθήκη στο ανταλλάξιμο, αναγώγιμο οξειδώσιμο και υπολειμματικό κλάσμα. Επιπρόσθετα, αλληλεπίδραση των δύο παραγόντων παρατηρείται σε όλα τα κλάσματα εκτός του οξειδώσιμου.

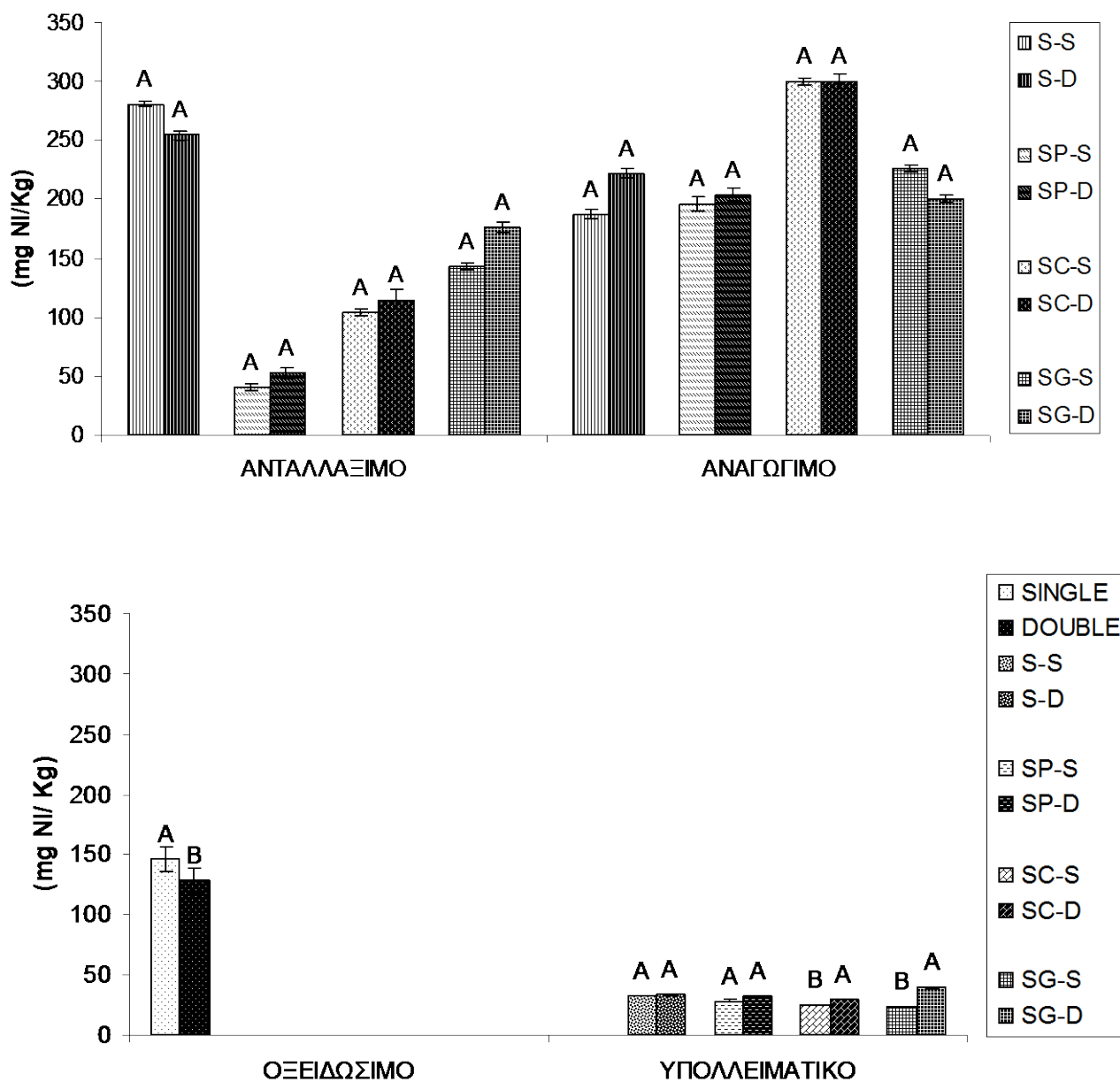
4.3.15 Η επίδραση του συνοδού μετάλλου στην κλασμάτωση του Ni.

Στο Σχήμα 4.9, παρατηρούμε την κατανομή του Ni στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR, στη μονομεταλλική και διμεταλλική ρύπανση, εντός ή εκτός, κάθε επιπέδου οργανικής προσθήκης (S, SP, SC, SG) στις 301 ημέρες. Όπως φαίνεται, στο ανταλλάξιμο αναγώγιμο κλάσμα και υπολειμματικό κλάσμα, λόγω ύπαρξης αλληλεπίδρασης των παραγόντων, η επίδραση του συνοδού μετάλλου μελετήθηκε ξεχωριστά εντός κάθε επιπέδου προσθήκης οργανικού υλικού (S, SP, SG, SC). Αντιθέτως στο οξειδώσιμο κλάσμα, λόγω μη ύπαρξης αλληλεπίδρασης, εξετάστηκε ο παράγοντας συνοδό μέταλλο ανεξαρτήτως επιπέδου οργανικής εισροής.

Πιο συγκεκριμένα, στο ανταλλάξιμο και αναγώγιμο κλάσμα, το εκχυλιζόμενο Ni δεν παρουσίασε σημαντική στατιστική διαφορά ανάμεσα στην μονομεταλλική και διμεταλλική ρύπανση, εντός κάθε μεταχείρισης (S, SP, SC, SG). Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το Ni που βρίσκεται στην ανταλλάξιμη μορφή καθώς και το Ni που εκχειλίζεται σε αναγώγιμες συνθήκες, στη διμεταλλική ρύπανση δεν επηρεάζεται από την ταυτόχρονη παρουσία Pb. Η ταυτόχρονη παρουσία Pb δεν επηρεάζει τους αντίστοιχους μηχανισμούς, πιθανά διότι, σε αντίθεση με το Ni, ο Pb δεσμεύεται άμεσα και ισχυρά στο αναγώγιμο κλάσμα.

Το ποσό του Ni που εκχειλίζεται σε οξειδώσιμες συνθήκες, ανεξαρτήτως μεταχείρισης, εμφανίζει μικρή αλλά στατιστικά σημαντική διαφορά, στη μονομεταλλική και διμεταλλική ρύπανση. Πιο συγκεκριμένα, η μονομεταλλική ρύπανση εμφανίζει ελαφρά μεγαλύτερο ποσό εκχυλιζόμενου Ni απ' ότι η διμεταλλική, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι ο Pb λειτούργησε ελαφρώς ανταγωνίστηκα και κατέλαβε θέσεις του Ni.

Στο υπολειμματικό κλάσμα, το εκχυλιζόμενο Ni δεν παρουσίασε σημαντική στατιστικά διαφορά ανάμεσα στην μονομεταλλική και διμεταλλική ρύπανση, εντός των επιπέδων οργανικής προσθήκης S και SP. Αντιθέτως οι οργανικές εισροές, SC και SG, εμφάνισαν στατιστικά σημαντική διαφορά και συγκεκριμένα η παρουσία του Pb αύξησε το ποσό του Ni που εκχειλίζεται στο υπολειμματικό κλάσμα.



Σχήμα 4.9. Μέσος όρος της συγκέντρωσης του Ni σε κάθε κλάσμα στις διάφορες οργανικές εισροές και συνοδό μέταλλο. Στο ανταλλάξιμο, αναγώγιμο, και υπολειμματικό στάδιο τα κεφαλαία γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μεταξύ μονομεταλλικής και διμεταλλικής ρύπανσης εντός κάθε επιπέδου οργανικής προσθήκης (S, SP, SC, SG). Στο οξειδώσιμο κλάσμα, τα κεφαλαία γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μονομεταλλικής και διμεταλλικής ρύπανσης ανεξάρτητα από την οργανική εισροή.

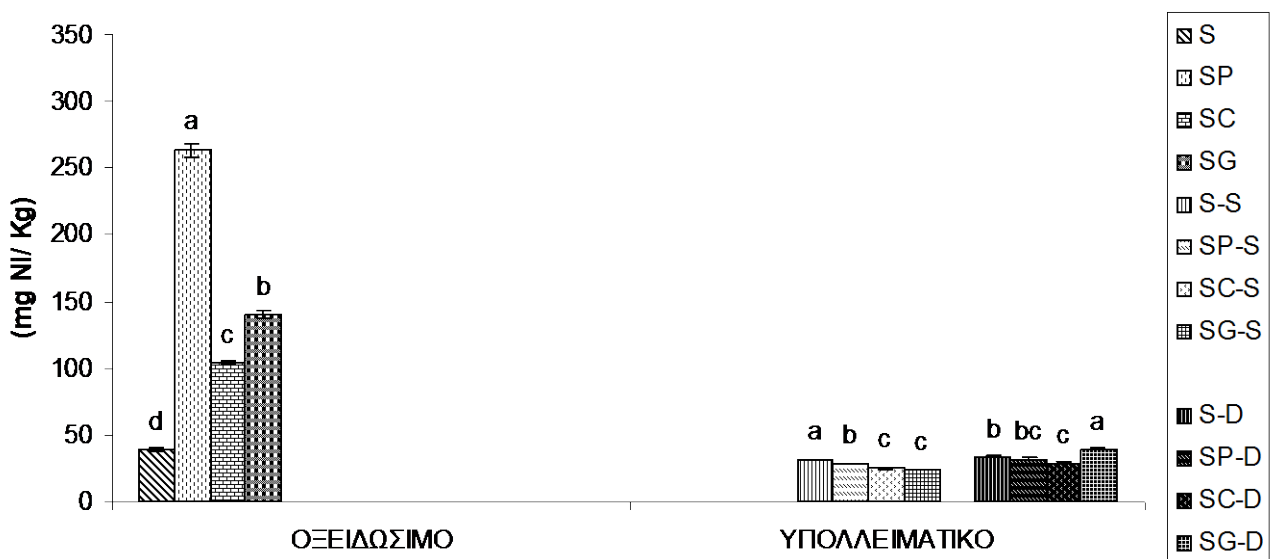
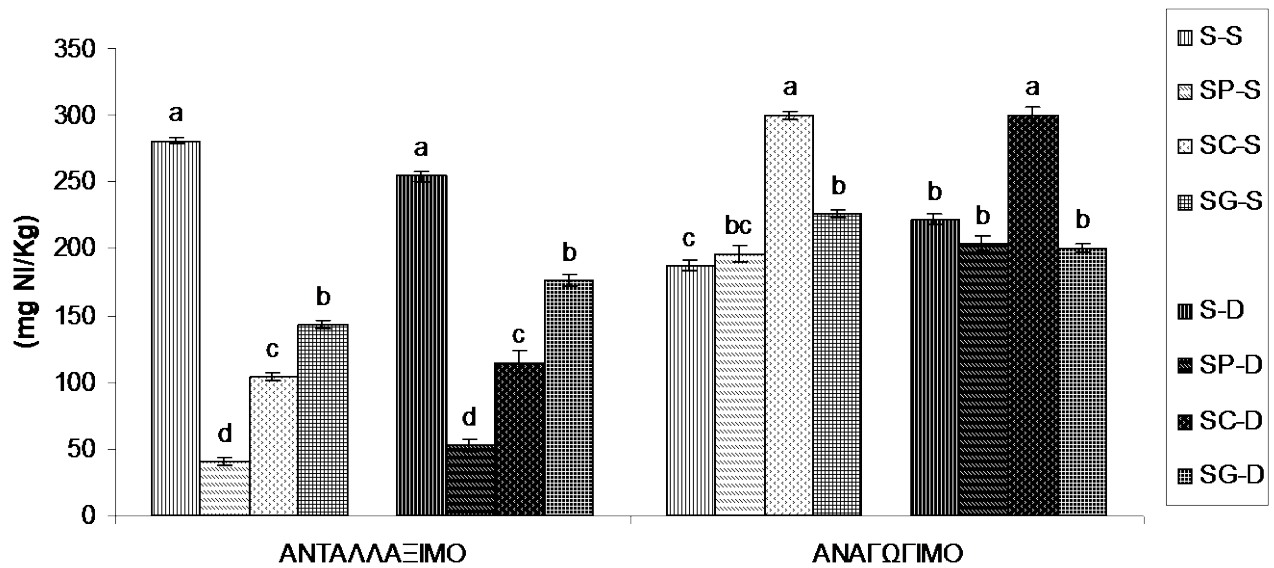
4.3.16 Η επίδραση της οργανικής εισροής στην κλασμάτωση του Ni.

Όπως φαίνεται, στον Πίνακα 4.17, υπάρχει στατιστικά σημαντική επίδραση του παράγοντα οργανική προσθήκη, στο ανταλλάξιμο, αναγώγιμο, οξειδώσιμο και

υπολειμματικό κλάσμα. Επιπρόσθετα, αλληλεπίδραση των δύο παραγόντων παρατηρείται στο ανταλλάξιμο, αναγώγιμο και υπολειμματικό κλάσμα.

Στο Σχήμα 4.10, παρατηρούμε την κλασμάτωση του Ni στα διάφορα στάδια της τροποποιημένης BCR, κάθε οργανικής εισροής (S, SP, SC, SG) εντός ή όχι, κάθε επιπέδου ρύπανσης (μονομεταλλική ή διμεταλλική ρύπανση), στις 301 ημέρες. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.10 και με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.16, στο ανταλλάξιμο αναγώγιμο και στο υπολειμματικό κλάσμα εξετάστηκε η επίδραση της οργανικής εισροής ξεχωριστά εντός κάθε επιπέδου συνοδού μετάλλου. Αντιθέτως στο οξειδώσιμο, λόγω μη ύπαρξης αλληλεπίδρασης των παραγόντων, μελετήθηκε ο παράγοντας οργανική προσθήκη ανεξαρτήτου συνοδού μετάλλου.

Στο Σχήμα 4.10, παρατηρούμε ότι εντός κάθε επιπέδου συνοδού μετάλλου (μονομεταλλική ή διμεταλλική ρύπανση), η οργανική προσθήκη (S, SP, SC και SG) οδήγησε σε σημαντικές στατιστικά διαφορές, στο ανταλλάξιμο κλάσμα. Ιδιαίτερα σημαντική κρίνεται η μείωση του αναγώγιμου κλάσματος στην επέμβαση με τα μη κομποστοποιημένα κλαδέματα (SP) ανεξαρτήτως μονομεταλλικής (Ni) ή διμεταλλικής (Ni+Pb) ρύπανσης. Στο αναγώγιμο κλάσμα στη μονομεταλλική ρύπανση, η οργανική προσθήκη (S, SP, SC και SG) οδήγησε σε σημαντικές στατιστικά διαφορές ενώ η διμεταλλική ρύπανση, οδήγησε σε σημαντική στατιστικά διαφορά μόνο της μεταχείρισης SC έναντι των S, SP και SG. Ανεξαρτήτως συνοδού μετάλλου στο οξειδώσιμο κλάσμα φαίνονται να υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές σε όλες τις περιπτώσεις οργανικών εισροών (S, SP, SC και SG). Ιδιαίτερα σημαντική κρίνεται η αύξηση του οξειδώσιμου κλάσματος στην επέμβαση με τα μη κομποστοποιημένα κλαδέματα (SP) ανεξαρτήτως μονομεταλλικής (Ni) ή διμεταλλικής (Ni+Pb) ρύπανσης. Στο υπολειμματικό κλάσμα, εντός κάθε επιπέδου συνοδού μετάλλου (μονομεταλλική ή διμεταλλική ρύπανση), η οργανική προσθήκη (S, SP, SC και SG) οδήγησε σε κάποιες μικρές αλλά σημαντικές στατιστικά διαφορές.



Σχήμα 4.10. Μέσος όρος της συγκέντρωσης του Ni σε κάθε κλάσμα στις διάφορες οργανικές εισροές και συνοδό μέταλλο. Στο ανταλλάξιμο, αναγώγιμο, και υπολειμματικό στάδιο τα μικρά γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις μεταξύ των οργανικών εισροών (S, SP, SC, SG) εντός κάθε επιπέδου συνοδού μετάλλου (μονομεταλλική ή διμεταλλική ρύπανση). Στο οξειδώσιμο κλάσμα, τα μικρά γράμματα αντιστοιχούν σε συγκρίσεις οργανικών εισροών ((S, SP, SC, SG) ανεξάρτητα από το συνοδό μέταλλο (μονομεταλλική ή διμεταλλική ρύπανση).

4.4 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δείχνουν ότι τα κλαδέματα ελαιοκομίας, και δευτερευόντως το κομπόστ προερχόμενο από τα κλαδέματα ελαιοκομίας και η γλυκόζη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μείωση της διαθεσιμότητας των Pb και ακόμα περισσότερο του Ni σε εδάφη.

Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα και ειδικά οι διαδικασίες διαδοχικής κλασμάτωσης, έδειξαν ότι συμμετέχουν διαφορετικοί μηχανισμοί συγκράτησης που καθορίζουν την διαθεσιμότητα/συμπεριφορά στο χρόνο του κάθε υπό μελέτη μετάλλου.

Το Ni παραμένει σε μεγαλύτερο βαθμό διαθέσιμο (ανταλλάξιμο) και γι αυτό πιο επιρρεπές στην επίδραση των οργανικών υλικών και μακροπρόθεσμα της μικροβιακής δραστηριότητας. Οι μικροοργανισμοί (μεσοπρόθεσμα) και οι θέσεις ανταλλαγής (βραχυπρόθεσμα) φαίνονται να συμμετέχουν ενεργά στην περίπτωση του Ni, ενώ τα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου κατέχουν σημαντικό ρόλο στην περίπτωση του Pb, αντίστοιχα. Η προσθήκη των βαρέων μετάλλων φαίνεται να οδηγεί σε μείωση της μικροβιακής δραστηριότητας στο έδαφος (S), ή οποία όμως εξουδετερώνεται (SC, SG), ή και αντιστρέφεται (SP) στην περίπτωση ταυτόχρονης εφαρμογής οργανικών υλικών.

Η ταυτόχρονη παρουσία Pb και Ni δεν επηρεάζει τους αντίστοιχους μηχανισμούς, πιθανά διότι, σε αντίθεση με το Ni, ο Pb δεσμεύεται άμεσα και ισχυρά στο αναγώγιμο κλάσμα.

Σε αντίθεση με τη γλυκόζη, τα κλαδέματα ελαιοκομίας και το κομπόστ φαίνεται να μειώνουν ικανοποιητικά τον ανταλλάξιμο Pb τόσο στη μονομεταλλική όσο και στη διμεταλλική ρύπανση.

Στην περίπτωση του Ni, όλα τα οργανικά υλικά μείωσαν το ανταλλάξιμο κλάσμα στη μονομεταλλική και διμεταλλική ρύπανση, με τα κλαδέματα ελαιοκομίας να δίνουν πάλι τα καλύτερα αποτελέσματα.

Μελέτες *in situ* με πραγματικά απόβλητα, που θα περιλαμβάνουν διάφορους ρύπους, και μεταβαλλόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες (μεταξύ των οποίων και κύκλους ύγρυνσης/ξηρασίας) πρέπει να πραγματοποιηθούν, για την επιβεβαίωση των τάσεων που παρατηρήθηκαν και των αντίστοιχων μηχανισμών, και την εξαγωγή πιο ρεαλιστικών συμπερασμάτων.

Βιβλιογραφία

- Abbaspour, A. & Golchin, A. 2011. Immobilization of heavy metals in a contaminated soil in Iran using di-ammonium phosphate, vermicompost and zeolite. *Environmental Earth Sciences*, 63, 935-943.
- Ahmadipour, F., Bahramifar, N. & Mahmood Ghasempouri, S. 2014. Fractionation and mobility of cadmium and lead in soils of Amol area in Iran, using the modified BCR sequential extraction method. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 26, 31-36.
- Al-Wabel, M. I., Usman, A. R., El-Naggar, A. H., Aly, A. A., Ibrahim, H. M., Elmaghraby, S. & Al-Omran, A. 2014. Conocarpus biochar as a soil amendment for reducing heavy metal availability and uptake by maize plants. *Saudi Journal of Biological Sciences* (in press).
- Anastopoulos, I., Massas, I. & Ehaliotis, C. 2015. Use of residues and by-products of the olive-oil production chain for the removal of pollutants from environmental media: A review of batch biosorption approaches. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 50, 677-718.
- Antoniadis, V. & Alloway, B. 2002. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution*, 117, 515-521.
- Brown, S., Chaney, R. L., Hallfrisch, J. G. & Xue, Q. 2003. Effect of biosolids processing on lead bioavailability in an urban soil. *Journal of Environmental Quality*, 32, 100-108.
- Calero, M., Pérez, A., Blázquez, G., Ronda, A. & Martín-Lara, M. A. 2013. Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecological Engineering*, 58, 344-354.
- Cazanga, M., Gutierrez, M., Escudey, M., Galindo, G., Reyes, A. & Chang, A. C. 2008. Adsorption isotherms of copper, lead, nickel, and zinc in two Chilean soils in single-and multi-component systems: sewage sludge impact on the adsorption isotherms of Diguillin soil. *Soil Research*, 46, 53-61.
- Cotrufo, M. F., De Santo, A. V., Alfani, A., Bartoli, G. & De Cristofaro, A. 1995. Effects of urban heavy metal pollution on organic matter decomposition in *Quercus ilex* L. woods. *Environmental Pollution*, 89, 81-87.
- De La Fuente, C., Clemente, R., Martínez-Alcalá, I., Tortosa, G. & Bernal, M. P. 2011. Impact of fresh and composted solid olive husk and their water-soluble fractions on soil heavy metal fractionation; microbial biomass and plant uptake. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1283-1289.
- Essington, M. E. 2015. *Soil and water chemistry: An integrative approach*, CRC press, New York. 228 pp.
- Fernandes, S. a. P., Bettiol, W. & Cerri, C. C. 2005. Effect of sewage sludge on microbial biomass, basal respiration, metabolic quotient and soil enzymatic activity. *Applied Soil Ecology*, 30, 65-77.
- Houben, D., Pircar, J. & Sonnet, P. 2012. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: effects on metal leaching and phytoavailability. *Journal of Geochemical Exploration*, 123, 87-94.
- Hui, K., Chao, C. & Kot, S. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 127, 89-101.
- Jalali, M. & Khanlari, Z. 2008. Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran. *Geoderma*, 143, 26-40.

- Janoš, P., Vávrová, J., Herzogová, L. & Pilařová, V. 2010. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: a sequential extraction study. *Geoderma*, 159, 335-341.
- Kabata, A. & Pendias, H. 2001. Trace elements in soils and plants. 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, London, 413 pp.
- Kashem, M. & Singh, B. 2001. Metal availability in contaminated soils: II. Uptake of Cd, Ni and Zn in rice plants grown under flooded culture with organic matter addition. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 61, 257-266.
- Khan, K. S. & Joergensen, R. G. 2006. Decomposition of heavy metal contaminated nettles (*Urtica dioica* L.) in soils subjected to heavy metal pollution by river sediments. *Chemosphere*, 65, 981-987.
- Lee, S.-H., Oh, B.-I. & Kim, J.-G. 2008. Effect of various amendments on heavy mineral oil bioremediation and soil microbial activity. *Bioresource Technology*, 99, 2578-2587.
- Liao, M., Chen, C.-L., Zeng, L.-S. & Huang, C.-Y. 2007. Influence of lead acetate on soil microbial biomass and community structure in two different soils with the growth of Chinese cabbage (*Brassica chinensis*). *Chemosphere*, 66, 1197-1205.
- Lu, A., Zhang, S. & Shan, X.-Q. 2005. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma*, 125, 225-234.
- Mulrooney, S. B. & Hausinger, R. P. 2003. Nickel uptake and utilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews*, 27, 239-261.
- Nwachukwu, O. & Pulford, I. 2011. Microbial respiration as an indication of metal toxicity in contaminated organic materials and soil. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1140-1147.
- Renella, G., Mench, M., Landi, L. & Nannipieri, P. 2005. Microbial activity and hydrolase synthesis in long-term Cd-contaminated soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 37, 133-139.
- Renella, G., Mench, M., Van Der Lelie, D., Pietramellara, G., Ascher, J., Ceccherini, M., Landi, L. & Nannipieri, P. 2004. Hydrolase activity, microbial biomass and community structure in long-term Cd-contaminated soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 36, 443-451.
- Ros, M., Hernandez, M. T. & Garcá, C. 2003. Soil microbial activity after restoration of a semiarid soil by organic amendments. *Soil Biology and Biochemistry*, 35, 463-469.
- Selim, H. M. 2012. Competitive sorption and transport of heavy metals in soils and geological media, CRC Press, Boca Raton, FL, 181 – 182 pp.
- Shentu, J.-L., He, Z.-L., Yang, X.-E. & Li, T.-Q. 2008. Microbial activity and community diversity in a variable charge soil as affected by cadmium exposure levels and time. *Journal of Zhejiang University Science B*, 9, 250-260.
- Simona, C., Angela, R. F. & De Santo Amalia, V. 2004. Suitability of soil microbial parameters as indicators of heavy metal pollution. *Water, Air, and Soil Pollution*, 158, 21-35.
- Šmejkalová, M., Mikanova, O. & Borůvka, L. 2003. Effects of heavy metal concentrations on biological activity of soil micro-organisms. *Plant, Soil and Environment*, 49, 321-326.
- Sposito, G. 2008. *The chemistry of soils*, Oxford university press, New York. 228 pp.
- Tapia, Y., Cala, V., Eymar, E., Frutos, I., Gárate, A. & Masaguer, A. 2010. Chemical characterization and evaluation of composts as organic amendments for immobilizing cadmium. *Bioresource Technology*, 101, 5437-5443.

- Tejada, M., Hernandez, M. & Garcia, C. 2007. Application of two organic wastes in a soil polluted by lead. *Journal of Environmental Quality*, 36, 216-225.
- Tejada, M., Moreno, J., Hernández, M. & García, C. 2008. Soil amendments with organic wastes reduce the toxicity of nickel to soil enzyme activities. *European Journal of Soil Biology*, 44, 129-140.
- Tica, D., Udovic, M., & Lestan, D. 2011. Immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments. *Chemosphere*, 85(4), 577-583.
- Torres, I., Bastida, F., Hernández, T. & García, C. 2015. The effects of fresh and stabilized pruning wastes on the biomass, structure and activity of the soil microbial community in a semiarid climate. *Applied Soil Ecology*, 89, 1-9.
- Venegas, A., Rigol, A. & Vidal, M. 2015. Viability of organic wastes and biochars as amendments for the remediation of heavy metal-contaminated soils. *Chemosphere*, 119, 190-198.
- Zhang, M. & Pu, J. 2011. Mineral materials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils. *Journal of Environmental Sciences*, 23, 607-615.

Γενικά Συμπεράσματα και Μελλοντική Έρευνα

Τα κλαδέματα ελαιοκομίας και τα κομποστοποιημένα κλαδέματα ελαιοκομίας, περιόρισαν σημαντικά τη συγκέντρωση των Pb και Ni σε υδάτινα συστήματα και τη διαθεσιμότητα των δυο μετάλλων στο έδαφος.

Κατά την κομποστοποίηση, ένα μεγάλο μέρος των αρχικών οργανικών ενώσεων μεταβολίζονται μικροβιακά και κορυφές ομάδων όπως αλειφατικών ενώσεων, εστέρων, πολυσακχαριτών, μεταπίπτουν σε χαμηλότερες τιμές ή εξαλείφονται, ενώ παρατηρείται αύξηση αρωματικών ενώσεων και καρβοξυλομάδων. Η κομποστοποίηση οδήγησε στη δημιουργία ενός υλικού με υψηλότερη τιμή pH και υψηλότερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και χαμηλότερο λόγο C / N. Οδήγησε σε αύξηση των τιμών του ζ-δυναμικού, που παρουσίασε ένα πλατό σε τιμές pH 3-5, δείχνοντας μεγαλύτερη σταθερότητα του βιοαπορροφητικού υλικού στις αλλαγές του pH.

Στην περίπτωση εφαρμογής των κλαδεμάτων ελαιοκομίας καθώς και των κομποστοποιημένων κλαδεμάτων ελαιοκομίας στα υδάτινα συστήματα παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση του Pb ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη από του Ni, γεγονός που αποδίδεται στο χημισμό των μετάλλων (ιοντική ακτίνα, ηλεκτραρνητικότητα, ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης, σταθερά πρώτης υδρόλυσης). Συγκριτικά με τα κλαδέματα ελαιοκομίας, τα κομποστοποιημένα κλαδέματα ελαιοκομίας, παρουσίασαν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα, ιδιαίτερα στην περίπτωση του Pb, λόγω της υψηλότερης ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων που απέκτησαν μέσω της κομποστοποίησης. Επίσης η χρήση του κομποστ οδήγησε σε μείωση του ποσοστού της φυσιορόφησης του Pb και του Ni και επομένως οδήγησε σε ισχυρότερη συγκράτηση των υπό μελέτη μετάλλων στο κομπόστ ενώ παρατηρήθηκε βελτίωση της προσρόφησης σε υψηλές θερμοκρασίες.

Όσον αφορά την εφαρμογή των υλικών σε έδαφος της τάξεως Alfisols, παρατηρήθηκε ότι η μείωση της διαθεσιμότητας του Pb και του Ni ελέγχεται κατά πρώτον από τη συμπεριφορά των μετάλλων στα εδαφικά κolloειδή και κατά δεύτερον από την περιεκτικότητα των δυνητικά βιοαπορροφητικών υλικών σε εύκολα αποδομίσιμο άνθρακα.

Η μικροβιακή δραστηριότητα παρουσίασε επίσχεση παρουσία ρύπανσης με Pb και Ni ή οποία με τη ενσωμάτωση των οργανικών υλικών εξουδετερώθηκε

(γλυκόζη, κομποστοποιημένα ελαιοκλαδέματα) ή και αντιστράφηκε (ελαιοκλαδέματα).

Παρατηρήθηκε ότι συγκριτικά με το μάρτυρα (έδαφος χωρίς εφαρμογή οργανικού υλικού) η χρήση των κλαδεμάτων ελαιοκομίας και των κομποστοποιημένων κλαδεμάτων ελαιοκομίας μειώνουν σε παρόμοιο ποσοστό το ανταλλάξιμο κλάσμα του Pb αυξάνοντας το οξειδώσιμο ενώ η γλυκόζη δεν επηρέασε καθόλου την κλασμάτωση του μετάλλου.

Σε αντίθεση με τον Pb που έτεινε να συνδέεται ευρέως με το αναγώγιμο κλάσμα αμέσως μετά την εφαρμογή του, το Ni παρατηρήθηκε να εμφανίζεται στο ανταλλάξιμο κλάσμα (παρατήρηση που συνάδει με τον χημισμό του) και η γλυκόζη βρέθηκε να επηρεάζει την κλασμάτωση του, γεγονός που αποδίδεται στην αντίστοιχα μεγαλύτερη διαθεσιμότητα του Ni ως ανταλλάξιμου στις κολλοειδείς επιφάνειες όπου παρατηρείται και η αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα. Στην πορεία του χρόνου και οι τρεις επεμβάσεις με οργανικά υλικά προκάλεσαν μείωση του ανταλλάξιμου κλάσματος του Ni και εντυπωσιακή αύξηση του οξειδώσιμου (που υποδεικνύει ενσωμάτωση στις εδαφικές οργανικές ύλες).

Σε διμεταλλική ρύπανση (δηλ. ταυτόχρονη παρουσία Pb και Ni) βρέθηκε ότι δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφοροποιήσεις με τη μονομεταλλική ρύπανση (Pb ή Ni) γεγονός που αποδίδεται στο διαφορετικό μηχανισμό συγκράτησης των δυο μετάλλων από τα εδαφικά κολλοειδή.

Συνολικά, τα κλαδέματα ελαιοκομίας παρουσίασαν τη βέλτιστη εικόνα όσον αφορά στη μείωση της διαθεσιμότητας των μετάλλων (ιδιαίτερα του Ni) στα εδάφη (μεταφορά σε λιγότερο διαθέσιμες μορφές), ενώ η κομποστοποίηση ενίσχυσε την αποτελεσματικότητά τους στα υδάτινα συστήματα.

Οι παρακάτω προτάσεις αποτελούν τους μελλοντικούς στόχους εστίασης της ερευνητικής προσπάθειας:

Εφαρμογή των υλικών στους υδάτινους πόρους:

- Τροποποίηση των κλαδεμάτων (κομποστοποιημένων και μη) με διαλύματα (όξινα ή βασικά) ή παρασκευή ενεργών ανθράκων για την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας.
- Μελέτη της προσρόφησης σε πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα που θα περιέχουν ιόντα μετάλλων και χρωστικές.

- Μελέτη της προσρόφησης σε πειράματα σε κλίνες σταθερής ροής (fixed bed column studies).
- Μελέτη του κόστους εφαρμογής των C-OTPW ως βιοροφητικών υλικών.
- Επαναλαμβανόμενους κύκλους προσρόφησης-εκρόφησης για να εξεταστεί η επαναχρησιμοποίηση των C-OTPW ως βιοροφητικών υλικών καθώς και η εύρεση κατά πόσο αλλοιώνεται η προσροφητική ικανότητα των C-OTPW.
- Μελέτη επαναχρησιμοποίησης (πέραν της επαναχρησιμοποίησής τους ως βιοροφητικά υλικά) των εξαντλημένων βιοροφητών (C-OTPW-μετάλλων) ως βιοκαύσιμο.

Εφαρμογή των υλικών στους εδαφικούς πόρους:

- Η βελτιστοποίηση του τεμαχισμού τους.
- Μελέτη της επίδρασης των ελαιοκλαδεμάτων, κομποστοποιημένων και μη, σε συνθήκες πραγματικής ρύπανσης (in situ), πρόσφατης ή παλαιάς, σύνθετης.
- Εφαρμογή των υλικών (C-OTPW) σε εδάφη που θα διαφοροποιούνται σε φυσικοχημικές διαφορές όπως: pH, ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, κοκκομετρική σύσταση, περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, οξείδια σιδήρου-μαγγανίου, ανθρακικό ασβέστιο και συσχέτιση αποτελεσματικότητας με τα χαρακτηριστικά αυτά.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Use of residues and by-products of the olive-oil production chain for the removal of pollutants from environmental media: A review of batch biosorption approaches

IOANNIS ANASTOPOULOS, IOANNIS MASSAS and CONSTANTINOS EHALIOTIS

Laboratory of Soils and Agricultural Chemistry, Department of Natural Resources and Agricultural Engineering, Agricultural University of Athens, Athens, Greece

Residues and by-products of the olive-oil production chain have been widely studied as biosorbents for the removal of various pollutants from environmental media due to their significant adsorption properties, low cost, production at local level and renewability. In this review, adsorbents developed from olive-tree cultivation residues and olive-oil extraction by-products and wastes are examined, and their sorption characteristics are described and discussed. Recent information obtained using batch sorption studies is summarized and the adsorption mechanisms involved, regarding various aquatic and soil pollutants (metal ions, dyes, radionuclides, phenolic compounds, pesticides) are presented and discussed. It is evident that several biosorbents show the potential to effectively remove a wide variety of pollutants from aqueous solutions, especially Pb and Cd. However, there is need to (a) develop standardized batch study protocols, and potentially reference materials, for effective cross-evaluation of biosorbents of similar nature and for improved understanding of mechanisms involved and (b) investigate scaling-up and regeneration issues that hold back industry-level application of preselected adsorbents.

Keywords: Biosorption, Freundlich, heavy metals, Langmuir, olive by-products.

Introduction

Industrial, agricultural and transportation activities have resulted in the generation of various types of toxic pollutants, which are the main sources of water and soil pollution on a global scale. The pollutants present in industrial wastewater mainly depend on the nature of the industry. Common pollutants present in effluents include metal ions, dyes, phenols, pesticides, detergents and a wide spectrum of aromatic compounds. Pollutants in wastewaters can be toxic to aquatic life, even at low concentrations, and lead to the degradation of water sources. General toxicity effects are at large easy to identify, but targeted effects on specific life forms may be harder to detect.

Treatment processes

A wide range of treatment processes have been applied to water and wastewater. Many of them are based on

coagulation, foam flotation, filtration, ion exchange, aerobic and anaerobic treatment, advanced oxidation processes, solvent extraction, adsorption, electrolysis, microbial oxidation/reduction and use of activated sludge.^[1,2] However, success at practical/commercial level is rare because of scaling up difficulties and cost factors, restricting wide application of efficient pollution control.^[3]

Among various available treatment technologies for polluted waters, adsorption processes combine many favorable features including consistency, flexibility ease of operation and simplicity of design.^[1,4] Furthermore, adsorption processes can remove/reduce different types of pollutants providing a wider applicability in water multi-source pollution control.

Solid/semisolid wastes may be converted into “low-cost adsorbents” for the treatment of water and wastewater discharged from various industries, reducing their pollutant load at a reasonable cost.

Various agricultural by-products have been used as biosorbents, such as rice-husks, cassava peels, orange peels, banana peels, corn cobs, sawdusts, potato peels and coconut based materials.^[3,5] Among them, olive oil agro-industry residues and by-products have attracted particular attention and have been extensively studied as biosorbents to remove pollutants from wastewater.^[6,7]

Address correspondence to Constantinos Ehaliotis, Laboratory of Soils and Agricultural Chemistry, Department of Natural Resources and Agricultural Engineering, Agricultural University of Athens, Iera Odos 75 St., Athens 11855, Greece; E-mail: ehaliotis@aua.gr

Received October 23, 2014.

Residues and by-products of the olive-oil production chain

The olive tree is a member of the *Oleaceae* family, which comprises about 30 different species. The only edible fruit species is *Olea europaea* L, which is cultivated for its plump, nutritious and fleshy, oil-containing fruits. There are about 900 million productive olive trees worldwide which occupy an area of about 9.6 million hectares. Both olive tree cultivation and olive-oil processing-related industry produce large amounts of residues, wastes and by-products.^[8] Olive cultivation is widespread throughout the Mediterranean countries; it constitutes a part of the local heritage and it is of fundamental importance for the rural economy and the environment. Countries around the Mediterranean basin and in the Middle-East provide over 96 % of the total area of olive tree cultivation, the total number of productive trees, and the total olive production, but cultivation is rapidly expanding in other parts of the world.^[9]

Sustainability of the olive-oil production chain is linked to efficient recycling and valorization of the biological resources involved. The main solid wastes and by-products of the olive-oil production chain (cultivation and oil production) include *pruning material*, *leaves*, *pomaces* and *exhausted press cakes*. They are depicted schematically in Figure 1 (in bold letters). They are produced at three levels: Pruning material is produced on farm. Two-phase or three-phase extraction pomaces plus leaves from the de-leaving of olives are produced at the olive mill. Exhausted press cakes are produced at the pomace processing unit.

Pruning material consists of woody plant branches, twigs and leaves and is produced on farm. Apart of leaves this material is rich in lignin and shows a particularly high C/N ratio. It needs to be chopped and preferably ground in order to increase its surface area. Its biosorption properties may be improved by further processing, *via* pyrolysis, activated carbon production and composting (following amendment with a nitrogen source).

Olive leaves are produced on farm during pruning, and at the olive mill during the de-leaving of olives prior to washing. They are low in lignin, rich in labile carbon compounds and show a low C/N ratio. This facilitates composting leading to highly humified biosorbent materials.

Pomaces mainly consist of the olive pulp (flesh and skins) and crushed stones (also referred to as pits, cores or kernels) that remain following olive oil extraction in the olive mills. They are produced as by-products of three-phase and two-phase centrifugal oil extraction systems. Both systems produce pomace and olive oil, their main difference being the lack of wastewater production in the two-phase systems (Fig. 1). The wastewater produced in the three-phase systems (“alpechin”) consists mainly of the “vegetable water” derived from the hot water added during kneading the crushed olive mass, plus the water present in the olive fruit and the water used to wash the fruit before crushing. Pomaces deriving from three-phase

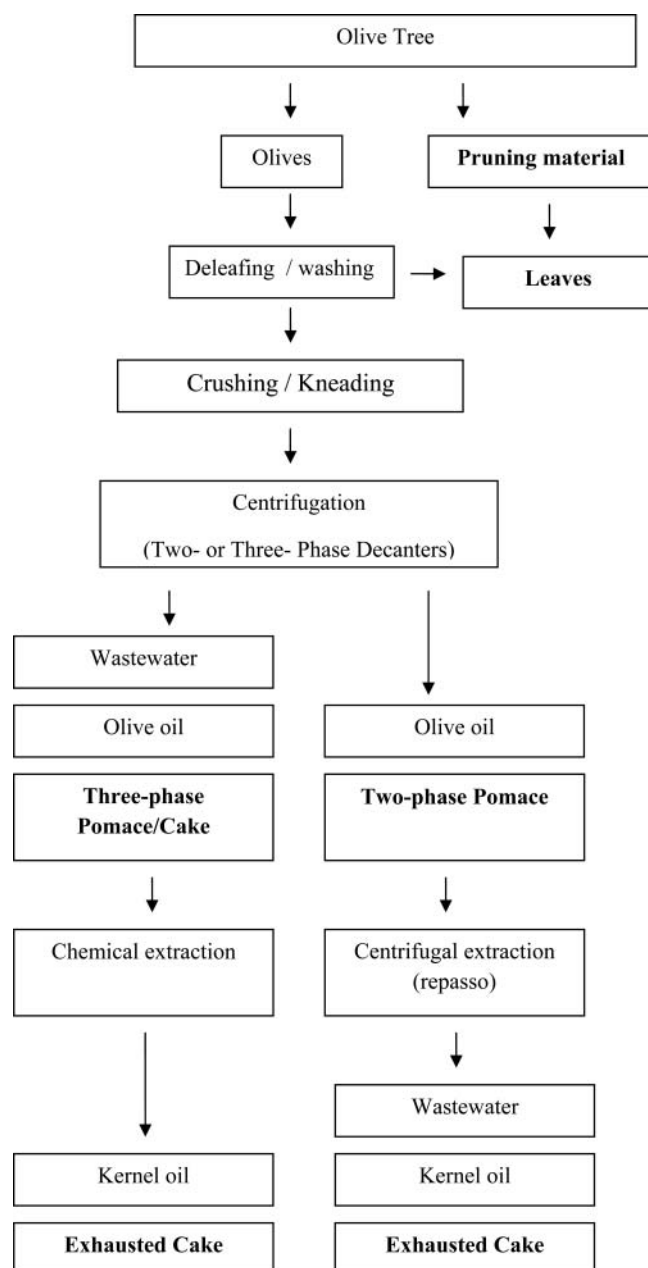


Fig. 1. Wastes and by-products derived from the olive oil production chain.

systems (“orujo”) are cake-like by-products that have low water content (40–45%) as a result of centrifugal separation of the wastewater from the pomace. On the contrary, there is no need for wastewater separation in two-phase systems since no water is added during kneading of the olive mass.

Therefore there are only two outlets in these systems, one for oil and one for pomace (“alpeorujo”). However, since the water present in the olive fruit remains in the pomace following oil extraction, pomaces derived from two-phase systems have a high water content (approaching 70%) and a higher content of phenolics, which are not removed in wastewaters. Pomaces have a relatively high

C/N ratio, they are rich in lignin (due to the presence of the lignin-rich olive stones) but still have a high content of labile carbon (present in the pulp and the liquid fraction). They may be further processed *via* composting, pyrolysis and activated carbon production. In pomaces derived from the two-phase systems, high humidity results in technical difficulties and elevated processing costs compared to pomaces from three-phase systems.

Exhausted cakes (or exhausted pomaces) derive from pomaces that have been further processed in pomace processing units, in order to extract the remaining oil that they contain (typically kernel oil). Standard processing involves initial drying followed by extraction with organic chemicals like n-hexane, leaving exhausted cake as a by-product. For two-phase pomaces, that have a high water content, initial drying is costly and energy consuming. The standard alternative in this case is to remove the remaining oil *via* pomace centrifugation (“repasso”) leaving again an exhausted cake as a by-product. Exhausted cakes, or “exhausted press-cakes” as they are also called, (a term derived from the early oil extraction systems using pressure instead of centrifugation to extract olive oil) usually make high-quality biosorbent materials, as they have low water content (around 15%) and low content in lipids and oils (and therefore more hydrophilic surfaces) compared to the original pomaces.

The simple term “olive cake” is occasionally used in the literature to refer to “exhausted olive cakes”; this is somehow confusing and the term should be further defined. However, practitioners use the term “olive cake” more often to describe nonextracted pomaces from three-phase mills. The term “olive stones” is also occasionally poorly defined. Olive stones derive from pomaces, from which olive pulp (flesh and skins) is removed. However, some investigators use this term as an alternative to “exhausted olive pomaces” from three-phase mills.

Apart of their use as biosorbents, the solid wastes and by-products of the olive oil production chain have been used in various valorization processes. Ehaliotis et al.^[10] used *in situ* sub-rootzone composting of olive tree leaves (40%) and olive pomace (60%), in order to heat the root zone and to provide nutrients to cucumber plants. Olive pruning residues have been used as soil cover material to improve soil fertility^[11] and for ethanol production.^[12] Molina-Alcaide and Yáñez-Ruiz,^[13] reviewed the relative literature on the potential use of olive by-products in ruminant fodder. The de-pitted pomace was also used for animal feeding^[14] while olive stones were utilized as biofuel.^[15] Olive stones have recently been effectively incorporated into cosmetics formulations due to their exfoliating properties.^[16]

In this review, we focus on the sorption characteristics and behaviour of solid/semisolid biosorbents derived from the olive-oil production chain (cultivation and oil production) relevant to their use for the removal of different pollutants (metals, dyes, phenolic compounds,

radionuclides, pesticides) from environmental media. Literature of the past 15 years regarding their efficacy in the treatment of water and soil is reviewed. Adsorption capacities, applicable adsorption isotherm models, kinetics models and thermodynamics are compared and discussed. Factors constraining efficient metadata analysis, synthesis and identification of mechanisms involved are highlighted and critically discussed.

Biosorption Modeling

To develop an effective and accurate model for the removal of pollutants from aqueous media by sorption processes, adsorption kinetics, thermodynamics and equilibrium data are required.

Equilibrium Modeling

Linear and nonlinear adsorption isotherms are used to characterize the biosorption process and to compare the biosorption capacities of biosorbents. An isotherm describes the relationship between the amount of pollutant adsorbed and the pollutant concentration remaining in solution at constant temperature. Langmuir and Freundlich isotherms are still the two-parameter isotherms most widely used.

By definition, the application of a Langmuir isotherm assumes that all binding sites have equal affinity for the sorbate, resulting to the formation of a monolayer of adsorbed molecules.^[17] The Langmuir equation (Table 1)^[18–21] is often presented and used in four different linear forms.^[22] Although, direct fitting in the nonlinear form provides better accuracy^[23,24] the linear forms are still utilized in most biosorption studies due to their simplicity and convenience.^[1] Out of the four different types of linearized Langmuir isotherm equations, Langmuir-1 and Langmuir-2 (Table 1) are the most commonly used because of minimized deviations from the fitted equation resulting in the best error distribution.^[24]

Assumptions for fitting the Freundlich isotherm equation (Table 1) are less strict. It describes adsorption onto heterogeneous surfaces that provide adsorption sites of varying affinities.^[18] It should be noticed that K_F is neither a unitless parameter nor is it expressed in mg/g (the units of q_e) or $L g^{-1}$, as it is often presented in the literature.^[25]

From Eq. 1, the units for K_F are clearly derived:

$$K_F = \frac{q_e}{C_e^{1/n}}, K_F = \frac{mg/g}{(mg/L)^{1/n}} \quad (1)$$

$$= \frac{mg}{g} \left(\frac{L}{mg} \right)^{1/n} \text{ or } mg^{1-(1/n)} g^{-1} L^{1/n}$$

Table 1. Isotherms, kinetics and thermodynamic equations.

Model	Equation Form	Plot	Parameters
Nonlinear Langmuir [17]	$q_e = q_m \frac{b_L C_e}{1 + b_L C_e}$	—	q_m (mg g ⁻¹): maximum adsorption capacity b_L (L mg ⁻¹): constant related to the energy of sorption
Linear Langmuir-1	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{b_L q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e	
Linear Langmuir-2	$\frac{1}{q_e} + \left(\frac{1}{b_L q_m} \right) \frac{1}{C_e} = \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$	
Linear Langmuir-3	$q_e = q_m - \left(\frac{1}{b_L} \right) \frac{q_e}{C_e}$	q_e vs. $\frac{q_e}{C_e}$	
Linear Langmuir-4	$\frac{q_e}{C_e} = b_L q_m - b_L q_e$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs. q_e	
Nonlinear Freundlich [18]	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	—	K_F : constant related to adsorption capacity n : constant related to the adsorption intensity
Linear Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$	
Nonlinear pseudo-first-order kinetic	$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t})$	—	q_t (mg g ⁻¹): is the amount adsorbed at time t (min) k_1 (min ⁻¹): is the pseudo-first-order rate constant
Linear pseudo-first-order kinetic [19]	$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln (q_e - q_t)$ vs. t	q_t (mg g ⁻¹): is the amount adsorbed at time t (min) k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹): is pseudo-second-order rate constant
Nonlinear pseudo-second-order kinetic [20]	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	—	
Linear pseudo-second-order kinetic [21]	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	t/qt vs. t	
Gibbs	$\Delta G^0 = -RT \ln b_L$ (bL in L/mol) or $\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right)$	—	Free energy change
van't Hoff	$\ln (b_L) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$ (bL in L/mol) or $\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$	$\ln (b_L)$ vs $\frac{1}{T}$ or $\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right)$ vs $\frac{1}{T}$	Enthalpy change Entropy change
Clausius-Clapeyron	$\Delta H^0 = \frac{-RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \left(\frac{\ln C_{e2}}{\ln C_{e1}} \right)$	—	Enthalpy change

C_e^0 (mg L⁻¹) and q_e (mg g⁻¹) are concentrations in liquid phase at equilibrium and amount of solute adsorbed at equilibrium, respectively. C_{e1} and C_{e2} are concentrations at equilibrium at temperatures T_1 and T_2 , respectively; R is the gas constant.

The linear and nonlinear expressions of the Freundlich isotherm are listed in Table 1. Various olive oil industry by-products have been used as biosorbents to/in aqueous solutions. A synopsis of the Langmuir and Freundlich parameters, empirically estimated and reported in the literature for the adsorption of different pollutants by olive-oil production chain residues and by-products, is presented in Tables 2 and 3. These materials, in a raw or modified form, were in general shown to be efficient biosorbents for a wide range of polluting substances, embracing heavy metals, dyes, radionuclides, phenols and pesticides. Raw materials include materials pretreated by physical methods only (such as prewashing with hot or cold water) remove, or to reduce pollutant concentrations from, while the modified materials include materials pretreated by chemical methods or materials with altered chemical and physical properties *via* biological processing or carbonization. Most of the published studies deal with biosorption of heavy metals.

As shown in Table 2, the highest sorption capacity was observed onto succinylated olive stones for Cd^{2+} (200 mg g^{-1}), onto olive leaves for Cu^{2+} (71.43 mg g^{-1}), onto olive cake for Cr^{6+} (33.44 mg g^{-1}), onto olive cake for Fe^{3+} (58.48 mg g^{-1}), onto modified activated carbon for Fe^{2+} (62.50 mg g^{-1}), onto activated carbon from olive stones for Pb^{2+} (549.45 mg g^{-1}), and for Ni^{2+} (21.95 mg g^{-1}), and onto olive cake treated with NaOH for Zn^{2+} (27 mg g^{-1}).

Kinetic modeling

To evaluate adsorbent performance, it is necessary to supplement the adsorption equilibria with adsorption kinetics data. Several kinetic models, namely pseudo-first-and pseudo-second-order, Weber and Morris, and the Elovich model, are available. The pseudo-first and the pseudo-second-order kinetic equations are used most frequently. The linear and nonlinear forms of pseudo-first-and pseudo-second-order kinetic models are presented in Table 1.

Thermodynamic parameters

The thermodynamic parameters related to the adsorption process include Gibbs energy (ΔG^0), enthalpy of adsorption (ΔH^0) and entropy of adsorption (ΔS^0). At constant temperature and pressure, the ΔG^0 value serves as the fundamental criterion of spontaneity. If the value is negative, adsorption would take place, following a spontaneous process. A positive ΔH^0 value indicates that the process is endothermic, while a negative ΔH^0 value suggests an exothermic process. In addition, positive or negative ΔS^0 values imply increased ($+\Delta S^0$) or decreased ($-\Delta S^0$) randomness at the solid/solution interface.

The thermodynamic parameters are calculated by fitting data obtained by adsorption experiments at different

temperatures to the equations presented in Table 1. However, following this standard estimation approach, an “enthalpy-entropy” compensation has been previously noted, leading to a linear ΔS^0 vs ΔH^0 relationship, which is unlikely to occur over a range of different biosorbents and nonhydrophobic absorbates.^[91] Since such a relationship indicates that the thermodynamic parameters may have not been properly assessed, we carry out a metadata analysis, to examine the potential occurrence of a similar linear ΔS^0 vs ΔH^0 relationship in the reviewed literature (see relevant section).

Heavy metals

Heavy metals are among the most persistent pollutants that cause ecosystems deterioration and affect the human health.^[1]

Olive pomaces from two-/three-phase mills

Olive pomaces produced from two-and three-phase olive mills may adsorb heavy metals from aqueous solutions, in raw or modified form. The olive pomace contains skins, flesh and pits (stones) of crushed olives that remain following oil extraction. As described earlier, pomace derived from two-phase separators (often called “alperujo”) has higher water content and higher concentration in phenolics compared to pomace derived from three-phase separators (Fig. 1) and may be used for secondary centrifugal oil extraction (repasso). Pomaces may also undergo thermal water removal followed by secondary oil extraction with the application of organic solvents.

Dried and extracted pomaces are quite often called “exhausted pomaces,” “exhausted cakes” or even just “olive cakes.” Most studies dealing with these materials focus on the biosorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Fe^{3+} . At a temperature range of 20–30°C the ash of olive cake (exhausted or not) or just olive cakes (exhausted or not) show substantial sorption capacity for a wide range of heavy metals (Table 2) including Cd^{2+} (7.32 mg g^{-1}),^[27] Cr^{6+} (33.44 mg g^{-1}),^[32] Ni^{2+} (10.64 mg g^{-1})^[41] and Pb^{2+} (19.53 mg g^{-1}).^[36] Equilibrium was achieved rapidly in all cases studied (from a few minutes to a few hours) and all thermodynamic parameter estimates that were carried out indicated spontaneous and endothermic nature of biosorption. Effects per metal are highlighted next:

Cadmium. The adsorption of Cd^{2+} onto olive cake^[26, 36] and onto ash of exhausted olive cake^[27] has been examined. Maximum metal removal was observed by all investigators at pH values between 4.5 and 6.0 (tested pH range 2.0–8.0). The adsorption equilibrium was achieved at contact time of 30 and 40 min for olive cake and 120 min for

Table 2. Langmuir isotherm parameters and conditions for the biosorption of different pollutants onto various olive oil industry wastes and by-products.

Biosorbent	Pollutant	Operation Conditions		Langmuir Parameters			Form	References
		pH	T(°C)	q_m (mg/g)	b_L (L/mg)	R ²		
Olive cake (crushed, washed with hot-cold water, dried at 100°C, sieved, 0.63–0.85 mm)	Cd ²⁺	7.0	27	6.55	1.06	0.968	L-2	[26]
Ash of exhausted olive cake (< 100 µm)	Cd ²⁺	6.0	23	7.32	0.020	0.990	L-1	[27]
Olive pomace (ground, < 2 mm, washed with DW, dried)	Cu ²⁺	5.0	–	13.50 ± 0.40	0.080 ± 0.01	0.997	NL	[28]
Olive pomace (ground, < 2 mm, washed with n-hexane, dried)	Cu ²⁺	5.0	–	9.40 ± 0.20	0.043 ± 0.02	1.000	NL	
Olive solid waste (dried in the sun, ground, sieved, 1 mm–1.6 mm)	Cu ²⁺	5.5	20 ± 2	3.81	0.138	0.996	L-1	[29]
Ash from olive pomace (< 100 µm)	Cu ²⁺	3.0	23	6.98	0.110	0.990	L-1	[30]
Biochar derived from pyrolysis of olive pomace at 300°C (< 500 µm, mu; m, washed with distilled before experiments)	Cu ²⁺	5.0	24 ± 2	5.12	0.089	0.627	L-1	[31]
Olive cake (cleaned, dried, ground, sieved, 200 µm)	Cr ⁶⁺	2.0	30	33.44	0.005	–	L-1	[32]
Olive pomace (washed with DW, dried at RT, ground, 0.15–0.25 mm)	Cr ⁶⁺	2.0	25	13.95	0.044	>0.991	–	[33]
Activated carbon prepared from exhausted solid olive waste (mean particle diameter 425 µm)	CrO ₄ [–]	6.0	RT	1.41	0.083	0.930	L-1	[34]
Olive cake (washed with hot-cool deionized water, dried at 100°C for 24 h, ground)	Fe ³⁺	4.5	28	58.48 ± 3.44	0.015 ± 0.00011	0.960	L-1	[35]
Olive cake (washed with DW, dried at RT, ground, sieved, 132–212 µm)	Pb ²⁺	6.0	30	19.53	0.058	0.990	L-1	[36]
Two-phase olive mill solid (dried at 60°C, milled, < 1.00 mm)	Pb ²⁺	5.0	25	1 step 11.00 2 step 14.30	0.014 0.028	0.910 0.999	NL	[37,38]
Exhausted olive mill solid residue (1.18–2.00 mm)	Pb ²⁺	5.6	20	21.56	0.110	0.969	L-2	[39]
Ash from exhausted olive pomace (< 100 µm)	Pb ²⁺	6.0	23	8.76	0.05	0.990	L-1	[40]
Olive pomace (washed with DW, dried at RT, ground, 0.15–0.25 mm)	Ni ²⁺	4.0	25	10.64	10.64	0.982	L-1	[41]
Olive solid waste (dried in the sun, ground, sieved, 1 mm–1.6 mm)	Ni ²⁺	5.5	20 ± 2	2.16	0.073	0.987	L-1	[29]
Ash from exhausted olive cake (< 100 µm)	Ni ²⁺	6.0	23	8.38	0.050	0.990	L-1	[27]

Olive pomace (dried at 50°C for 7 days, ground, sieved, 0.85–1.18 mm)	Zn ²⁺	5.0	25	14.52	0.007	0.997	–	[42]
Exhausted olive mill solid residue (1.18–2.00 mm)	Zn ²⁺	5.7	20	5.40	0.050	0.987	L-2	[39]
Olive cake treated with NaOH solution (total biomass)	Zn ²⁺	6–7	25	27.00	0.081	0.987	–	[43]
Ash from exhausted olive pomace (< 100 µm)	Zn ²⁺	6.0	23	7.75	0.04	0.990	L-1	[40]
Modified activated carbon (HNO ₃) from olive stones (washed with DW, dried in the air oven for 24 h at 125°C, 12 mm)	Al ³⁺	7.0	25	31.43	0.739 × 10 ⁻³	0.999	L-2	[44]
Crushed olive stone (rinsed with hot-cold water, dried at 105°C, ground, sieved, 0.75–1.5 mm)	Cd ²⁺	5.5	20 ± 2	7.73	0.006	–	NL	[45]
Olive stones (< 1 mm)	Cd ²⁺	7.0	25	4.52 ± 0.05	0.139 ± 0.034	0.999	L-1	[46]
Olive pit (washed with DW-TW, dried at 60°C for 24 h, sieved, 100–160 µm)	Cd ²⁺	–	21	9.39	0.044	0.999	L-1	[47]
Olive cores (dried at ambient air, crushed, washed with TW, dried at 100°C, sieved 0.63–0.85 mm)	Cd ²⁺	7.0	27	12.56	0.23	0.987	L-2	[26]
Olive stones (washed with DW, dried at 100°C, sieved, < 0.314 mm)	Cd ²⁺	5.0	23	5.46	0.46 × 10 ⁻³	0.989	L-1	[48]
Olive stones (washed with DW, dried at 105°C, crushed, milled, sieved, 0.5–1.0 mm)	Cd ²⁺	5.6	20	0.58	6.769	0.978	L-2	[49]
Succinylated olive stones treated with NaHCO ₃ (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, washed with acetone, dried, < 0.5 mm)	Cd ²⁺	4.0	20 ± 2	200	0.135	0.995	L-1	[50]
Chemically modified with H ₂ SO ₄ and 0.1 M NaOH olive stones (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, dried at 105°C, 250 µm)	Cd ²⁺	4.0	–	128.20	0.283	0.996	L-1	[51]
Activated carbon from olive stone activated with ZnCl ₂ , 20% w/w, (< 48 mesh)	Cd ²⁺	6.15	20	1.85	0.388	0.990	L-1	[52]
Activated carbon from olive stone via chemical H ₃ PO ₄ activation (< 0.125 mm)	Cd ²⁺	4.5	28	17.87	0.020	0.977	L-1	[53]

Table 2. Langmuir isotherm parameters and conditions for the biosorption of different pollutants onto various olive oil industry wastes and by-products. (Continued)

<i>Biosorbent</i>	<i>Pollutant</i>	<i>Operation Conditions</i>		<i>Langmuir Parameters</i>			<i>Form</i>	<i>References</i>
		<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	<i>q_m</i> (mg/g)	<i>b_L</i> (L/mg)	<i>R</i> ²		
Activated carbon from olive stone via chemical H ₃ PO ₄ activation (washed with DW, dried at 60°C, ground, sieved, 0.25–0.5 mm)	Cd ²⁺	5.0	30	59.88	0.107	0.998	L-1	[54]
Activated carbon from olive stone by KOH activation and microwave heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2–4.75 mm)	Cd ²⁺	5.0	30	11.72	1.956	0.996	L-2	[55]
Activated carbon from olive stone by KOH activation and conventional heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2–4.75 mm)	Cd ²⁺	5.0	30	7.80	3.793	0.992	–	[56]
Crushed olive stone (rinsed with hot-cold water, dried at 105°C, ground, sieved, 0.75–1.5 mm)	Cu ²⁺	5.5	20 ± 2	2.03	0.189	–	NL	[45]
Activated carbon from olive stones obtained by carbonization and steam activation (2–4 mm)	Cu ²⁺	6.0	30	4.26	0.236	–	L-1	[57]
Activated carbon from olive stones obtained by oxidizing carbon with nitric acid				34.44	0.197	–		
Activated carbon from olive stones obtained by oxidizing carbon with ammonium peroxysulfate				16.84	0.233	–		
Activated carbon from olive stones obtained by oxidizing carbon with hydrogen peroxide				15.38	0.209	–		
Activated carbon from olive stone via chemical H ₃ PO ₄ activation (washed with DW, dried at 60°C, ground, sieved, 0.25–0.50 mm)	Cu ²⁺	5.0	30	14.55	0.319	0.999	L-1	[54]
Activated carbon from olive stone by KOH activation and microwave heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to	Cu ²⁺	5.0	30	22.73	3.548	0.982	NL	[58]

Table 2. Langmuir isotherm parameters and conditions for the biosorption of different pollutants onto various olive oil industry wastes and by-products. (Continued)

<i>Biosorbent</i>	<i>Pollutant</i>	<i>Operation Conditions</i>			<i>Langmuir Parameters</i>			<i>Form</i>	<i>References</i>
		<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	<i>q_m</i> (mg/g)	<i>b_L</i> (L/mg)	<i>R²</i>			
Olive stone treated with NaOH (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate, dried at 40°C for 24 h, < 1.00 mm)				38.02	0.050	0.996			
Activated carbon from olive stones obtained from carbonizing at 873 K	Pb ²⁺	–	25	300.44	–	–	–	[64]	
Phosphoric acid-activated carbon from olive stones				399.90					
Zinc chloride-activated carbon from olive stones				455.84					
Steam-activated carbon (OS1) from olive stones				97.38					
Steam-activated carbon (OS2) from olive stones				80.81					
Activated carbon activated with steam at 900°C and modified with (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ from olive stones (washed with DW, dried at 125°C for 24 h, subjected to low-pressure evacuation, 12 μm)	Pb ²⁺	7.0	25	549.45	0.127 × 10 ⁻³	1.000	L-2	[65]	
Activated carbon from olive stone via chemical H ₃ PO ₄ activation (washed with DW, dried at 60°C, ground, sieved, 0.25–0.50 mm)	Pb ²⁺	5.0	30	112.24	0.068	0.980	L-1	[54]	
Activated carbon from olive stone by KOH activation and microwave heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2–4.75 mm)	Pb ²⁺	5.0	30	23.47	3.981	0.982	NL	[58]	
Activated carbon from olive stone by KOH activation and conventional heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2–4.75 mm)				22.37	2.847	0.993			
Crushed olive stone (rinsed with hot-cold water, dried at 105°C, ground, sieved, 0.75–1.5 mm)	Ni ²⁺	5.5	20 ± 2	2.13	0.054	–	NL	[45]	

Activated carbon from olive stones obtained by carbonization and steam activation (2–4 mm)	Ni ²⁺	6.0	30	2.93	0.220	–	L-1	[57]
Activated carbon from olive stones obtained by oxidizing carbon with nitric acid				21.95	0.237			
Activated carbon from olive stones obtained by oxidizing carbon with ammonium peroxysulfate				11.74	0.256			
Activated carbon from olive stones obtained by oxidizing carbon with hydrogen peroxide				8.39	0.247			
Activated carbon from olive stone via chemical H ₃ PO ₄ activation (< 0.125 mm)	Ni ²⁺	4.5	28	8.39	0.047	0.990	L-1	[53]
Activated carbon from olive stone via chemical H ₃ PO ₄ and steam water activation (< 0.125 mm)				8.86	0.058	0.994		
Activated carbon from olive stone by KOH activation and microwave heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2–4.75 mm)	Ni ²⁺	5.0	30	12.00	3.051	0.991	L-2	[66]
Activated carbon from olive stone by KOH activation and conventional heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2–4.75 mm)				8.42	5.094	0.990		
Activated carbon from olive stone via chemical H ₃ PO ₄ activation (washed with DW, dried at 60°C, ground, sieved, 0.25–0.50 mm)	Ni ²⁺	5.0	30	13.53	0.113	0.999	L-1	[54]
Activated carbon from olive stone by KOH activation and conventional heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2–4.75 mm)	Zn ²⁺	5.0	30	11.14	7.184	0.982	–	[56]

(Continued on next page)

Table 2. Langmuir isotherm parameters and conditions for the biosorption of different pollutants onto various olive oil industry wastes and by-products. (Continued)

<i>Biosorbent</i>	<i>Pollutant</i>	<i>Operation Conditions</i>			<i>Langmuir Parameters</i>			<i>Form</i>	<i>References</i>
		<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	<i>q_m</i> (mg/g)	<i>b_L</i> (L/mg)	<i>R²</i>			
Olive tree pruning waste (washed 5 cycles, dried at 105°C, sieved, 40 mesh)	Cd ²⁺	5.5	21 ± 0.4	36.60	0.125	0.957	L-1	[67]	
Olive tree pruning waste (washed with DW, dried at 50°C, ground, sieved, < 0.5 mm)	Cu ²⁺	5.5	21 ± 0.4	29.80	0.016	0.967	L-1	[68]	
	Ni ²⁺	5.0	25	10.53	0.015	0.978	L-1		
Compost of olive tree pruning waste (washed with DW, dried at 50°C, ground, sieved, < 0.5 mm)	Ni ²⁺	5.0	25	16.78	0.031	0.987	L-1		
Olive tree pruning waste (washed 5 cycles, dried at 105°C, sieved, 40 mesh mm)	Pb ²⁺	5.5	21 ± 0.4	46.20	0.487	0.827	L-1	[67]	
Olive tree pruning waste (< 1.0 mm)	Pb ²⁺	5.0	25	27.05	0.018	0.997	L-1	[69]	
				65.62	0.166	0.999	L-1		
Olive tree pruning waste treated with HNO ₃ (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate, dried at 40°C for 24 h, < 1.0 mm)				85.09	0.023	0.986	L-1		
Olive tree pruning waste treated with NaOH (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate, dried at 40°C for 24 h, < 1.0 mm)				121.60	0.042	0.991	L-1		
Olive tree pruning waste (washed with DW, dried at 50°C, ground, sieved, < 0.5 mm)	Pb ²⁺	5.0	25	54.05	0.051	0.986	L-1	[68]	
Compost of olive tree pruning waste (washed with DW, dried at 50°C, ground, sieved, < 0.5 mm)	Pb ²⁺	5.0	25	96.15	0.044	0.995	L-1		
Olive leaves (washed with DW till the leachate contained no colour, dried at 50°C for 3 days, ground, sieved, 0.5–2 mm, washed again with DW, dried at 50°C for 3 days)	Cd ²⁺ (stirring)	5.3	25	42.19	109.89 × 10 ⁻³	1.000	L-1	[70]	

Olive leaves powder (washed with water, dried at RT, ground, sieved, < 44-44 μm, m, m; dried at 60°C for 24 h)	Cd ²⁺ (sonication)	5.3	25	55.87	71.14 × 10 ⁻³	0.998	L-1	[71]
	Cd ²⁺ (stirring+ sonication)	5.3	25	64.94	72.64 × 10 ⁻³	0.999	L-1	
	Cd ²⁺	5.0	30	90.09	0.008	0.999	L-1	
	Cu ²⁺	6.0	30	71.43	0.009	0.999	L-1	
	Pb ²⁺	4.0	30	119.05	0.013	0.999	L-1	
	Reactive Red 198	2.0	20	58.53	0.258	0.996	L-2	[72]
	Reactive Blue 19	4	20	3.21	5.379	0.966	L-2	[73]
	Lanaset Grey G	6.0	25	108.70	–	0.998	L-1	[74]
	Black Dycem T10	6.6	25	146.31	0.025	0.907	L-3	[75]
	Safranine	6.8	–	526.30	0.500	0.996	L-1	[51]
	Remazol Red B	–	25	8.53	0.345	0.980	L-2	[76]
	Phenols	8	25	75	0.039	≈1	L-2	[77]
	Phenols	10	20 ± 2	11.40	0.006	0.989	L-1	[78]
	Phenols	–	25	62.5	0.010	0.968	L-1	[79]
	Phenols	–	20	7.65	0.440 × 10 ⁻³	0.880	L-2	[80]
	Phenols	–	25	4.60-85.47	0.045-0.050	0.983-0.994	–	[81]

Table 2. Langmuir isotherm parameters and conditions for the biosorption of different pollutants onto various olive oil industry wastes and by-products. (Continued)

<i>Biosorbent</i>	<i>Pollutant</i>	<i>Operation Conditions</i>		<i>Langmuir Parameters</i>			<i>Form</i>	<i>References</i>
		<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	<i>q_m</i> (mg/g)	<i>b_L</i> (L/mg)	<i>R</i> ²		
Physically activated carbon by carbon dioxide		–	25	78.74-156.25	0.058-0.084	0.990-0.997	–	
Activated carbons by zinc chloride following by carbon dioxide (combined activation)		–	25	126.58-158.73	0.022-0.045	0.988-0.999	–	
Chemical (KOH) activated carbon from olive stones	Phenols	–	25	333.3	0.012	0.999	L-1	[82]
Activated carbon from olive stones via chemical activation by ZnCl ₂ and carbonization temperature 500°C	U ⁶⁺	6	30	57.80	0.095	0.988	L-1	[83]
Olive pomace (washed with DW, dried at 80°C for 24 h, ground, sieved, 24-28 mesh)	Th ⁴⁺	4	30	21.28	0.018	0.942	L-1	[84]
	¹³⁷ Cs	–	25	49.30	0.365 × 10 ⁻⁸	0.980	L-1	
Treated olive pomace carbonized at 500°C (24-28 mesh)	¹³⁷ Cs	–	25	77.35	2.191 × 10 ⁻⁸	0.910	L-1	
Acid-treated stones (washed with DW, dried at 100°C for 12 h, sieved, 63-100 µm)	Aldrin	–	25 ± 2	19.54	0.800	1.000	L-1	[85]
Polymerin (dried at 100°C for 1 h)	Dieldrin			23.74	0.300	1.000		
	Endrin			43.71	0.090	1.000		
	Cyhalofop acid	4.5	20	43.68	–	–	NL	[86]

Data for temperatures 20-30°C only are included.

NL = Nonlinear, L1 = Linear Langmuir-1, L2 = Linear Langmuir-2, L3 = Linear Langmuir-3, L4 = Linear Langmuir-4, RT = Room temperature.

DW = distilled water, TW = tap water, RT = room temperature.

Treatments/modifications applied to the raw, or otherwise produced material, prior to batch experiments described in parenthesis.

Table 3. Freundlich isotherm parameters and conditions for biosorption of different pollutants onto various olive oil industry by-products.

<i>Biosorbent</i>	<i>Metal</i>	<i>Operation Conditions</i>			<i>Freundlich Constants</i>			<i>Form</i>	<i>References</i>
		<i>pH</i>	<i>T (°C)</i>	<i>K_F</i>	<i>Units of K_F</i>	<i>n</i>	<i>R²</i>		
Olive cake (crushed, washed with hot-cold water, dried at 100°C, sieved, 0.63-0.85 mm)	Cd ²⁺	7.0	27	2.64	L g ⁻¹	2.12	0.956	L	[26]
Ash from exhausted olive cake (<100 µm)	Cd ²⁺	6.0	23	0.94	–	2.50	0.980	L	[27]
Olive solid waste (dried in the sun, ground, sieved, 1 mm-1.6 mm)	Cu ²⁺	5.5	20 ± 2	0.588	–	2.00	0.948	L	[29]
Ash from olive pomace (<100 µm)	Cu ²⁺	3.0	23	1.60	–	3.13	0.980	L	[30]
Biochar prepared from olive pomace pyrolysis at 300°C (<500 µm; m; washed with DW before batch experiments)	Cu ²⁺	5.0	24 ± 2	0.86	L g ⁻¹	2.79	0.916	L	[31]
Olive cake (cleaned, dried, ground, sieved, <200 µm)	Cr ⁶⁺	2.0	30	0.49	–	1.58	–	L	[32]
Olive pomace (washed with DW, dried at RT, ground, 0.15-0.25 mm)	Cr ⁶⁺	2.0	25	2.45	–	3.00	–	–	[33]
Exhausted solid olive waste (mean particle diameter 425 µm)	CrO ₄ ²⁻	6.0	RT	13.60	mg/g	2.41	0.910	L	[34]
Olive cake (washed with hot-cool deionized water, dried at 100°C, ground)	Fe ³⁺	4.5	28	2.16 ± 0.98	–	1.60	0.990	L	[35]
Olive cake (washed with DW, dried at RT, ground, sieved, 132-212 µm)	Pb ²⁺	6.0	30	2.98	–	290	0.820	L	[36]
Exhausted olive mill solid residue (1.18-2.00 mm)	Pb ²⁺	5.60	20	2.24	–	1.28	0.970	L	[39]
Ash from exhausted olive pomace (<100 µm)	Pb ²⁺	6.0	23	1.25	–	2.50	0.970	L	[40]
Olive pomace (washed with DW, dried at RT, ground, 0.15-0.25 mm)	Ni ²⁺	4.0	25	1.76	–	2.85	0.986	L	[41]
Olive solid waste (dried in the sun, ground, sieved, 1 mm-1.6 mm)	Ni ²⁺	5.5	20 ± 2	0.282	–	2.17	0.862	L	[29]

(Continued on next page)

Table 3. Freundlich isotherm parameters and conditions for biosorption of different pollutants onto various olive oil industry by-products. (Continued)

Biosorbent	Metal	Operation Conditions			Freundlich Constants			Form	References
		pH	T (°C)	K _F	Units of K _F	n	R ²		
Ash from exhausted olive cake (<100 µm)	Ni ²⁺	6.0	23	1.27	–	2.38	0.980	L	[27]
Exhausted olive mill solid residue (1.18–2.00 mm)	Zn ²⁺	5.70	20	0.23	–	1.12	0.995	L	[39]
Olive cake treated with NaOH solution (total biomass)	Zn ²⁺	6–7	25	2.45	–	1.74	0.830	–	[43]
Ash from exhausted olive pomace (<100 µm)	Zn ²⁺	6.0	23	0.80	–	2.50	0.950	L	[40]
Modified activated carbon (HNO ₃) from olive stones (washed with DW, dried in the air oven for 24 h at 125°C, 12 mm)	Al ³⁺	7.0	25	13.95	–	2.52	0.999	L	[44]
Crushed olive stone (rinsed with hot-cold water, dried 105°C, ground, sieved, 0.75–1.5 mm)	Cd ²⁺	5.5	20 ± 2	2.80 × 10 ⁻⁵	–	3.13	–	NL	[45]
Olive stones (<1 mm)	Cd ²⁺	7.0	25	1.09 ± 0.15	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	3.60 ± 0.41	0.895	L	[46]
Olive pit (washed with TW-DW, dried at 60°C for 24 h, sieved, 100–160 µm)	Cd ²⁺	–	21	0.03	L/g	3.14	0.933	L	[47]
Olive cores (dried at ambient air, crushed, washed with TW, dried at 100°C, sieved, 0.63–0.85 mm)	Cd ²⁺	7.0	27	2.59	L/g	2.20	0.857	L	[26]
Olive stones (washed with DW, dried at 100°C, sieved, <0.314 mm)	Cd ²⁺	5	23	2.31	(mg/g)(mg/L) ⁿ	4.35	0.973	L	[48]
Succinylated olive stones treated with NaHCO ₃ (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, washed with acetone, dried, <0.5 mm)	Cd ²⁺	4.0	20 ± 2	55.72	L/g	4.17	0.921	L	[50]
Chemically modified with H ₂ SO ₄ and 0.1 M NaOH olive stones (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, dried at 105°C, <250 µm)	Cd ²⁺	4.0	–	57.90	–	5.88	0.984	L	[51]

Cd ²⁺	Activated carbon from olive stone activated with ZnCl ₂ 20% w/w (<48 mesh)	6.15	20	0.46	(mg/g)(L/g) ^{1/n}	1.99	0.940	L	[52]
Cd ²⁺	Activated carbon from olive stone via chemical H ₃ PO ₄ activation (<0.125 mm)	4.5	28	0.01	–	3.23	0.970	L	[53]
Cd ²⁺	Activated carbon from olive stone via chemical H ₃ PO ₄ activation (washed with distilled water, dried at 60°C, ground, sieved, 0.25-0.5 mm)	5.0	30 ± 2	0.40	(mmol/L)(L/g) ^{1/n}	3.15	0.928	L	[54]
Cd ²⁺	Activated carbon from olive stone by KOH activation and microwave heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2-4.75 mm)	–	30	7.70	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	6.41	0.879	L	[55]
Cd ²⁺	Activated carbon from olive stone by KOH activation and conventional heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2-4.75 mm)	5.0	30	6.09	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	10.10	0.931	–	[56]
Cu ²⁺	Crushed olive stone (rinsed with hot-cold water, dried at 105°C, ground, sieved, 0.75-1.5 mm)	5.5	20 ± 2	2.55 × 10 ⁻⁵	–	6.67	–	NL	[45]
Cu ²⁺	Activated carbon from olive stone via chemical H ₃ PO ₄ activation (washed with DW, dried at 60°C, ground, sieved, 0.25-0.50 mm)	5.0	30	0.18	(mmol/L)(L/g) ^{1/n}	7.69	0.932	L	[54]
Cu ²⁺	Activated carbon from olive stone by KOH activation and microwave heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2-4.75 mm)	5.0	30	14.07	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	2.65	0.956	NL	[58]

(Continued on next page)

Table 3. Freundlich isotherm parameters and conditions for biosorption of different pollutants onto various olive oil industry by-products. (Continued)

<i>Biosorbent</i>	<i>Metal</i>	<i>Operation Conditions</i>			<i>Freundlich Constants</i>			<i>Form</i>	<i>References</i>
		<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	<i>K_F</i>	<i>Units of K_F</i>	<i>n</i>	<i>R²</i>		
Activated carbon from olive stone by KOH activation and conventional heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2-4.75 mm)	Cr ⁶⁺	2.0	23	11.03	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	4.50	0.947	NL	[48]
Olive stones (washed with DW, dried at 100°C, sieved, < 0.314 mm)	Cr ⁶⁺	1.50	30	4.70	L/g	43.50	0.818	L	[59]
H ₂ SO ₄ activated carbon from olive stones (washed with DW up to stabilization of the pH to around 4.5, dried at 100°C)	Cr ³⁺	4.0	25	0.51	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	2.40	0.960	–	[60]
Olive stone (<1.0 mm)	Fe ²⁺	5.0	30	47.62	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	2.01	0.936	NL	[58]
Activated carbon from olive stone by KOH activation and microwave heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2-4.75 mm)				34.04	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	2.56	0.919	NL	
Activated carbon from olive stone by KOH activation and conventional heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2-4.75 mm)									
Crushed olive stone (rinsed with hot-cold water, dried at 105°C, ground, sieved, 0.75-1.5 mm)	Pb ²⁺	5.5	20 ± 2	2.77 × 10 ⁻⁵	–	4.35	–	NL	[45]
Raw olive stone (<1.00 mm)	Pb ²⁺	5.0	25	2.03	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	5.89	0.808	L	[63]
Olive stone treated with H ₂ SO ₄ (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate, dried at 40°C for 24 h, <1.00 mm)				1.89	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	3.55	0.935	L	

Olive stone treated with HNO ₃ (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate, dried at 40° C for 24 h)	6.43	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	3.24	0.874	L
Olive stone treated with NaOH (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate, dried at 40° C for 24 h)	12.50	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	5.80	0.759	L
Activated carbon from olive stones obtained from carbonizing at 873 K	0.20	–	1.89	–	– [64]
Phosphoric acid-activated carbon from olive stones	0.28		2.04		
Zinc chloride-activated carbon from olive stones	0.36		2.22		
Steam activated carbon OSI from olive stones	0.18		3.03		
Steam activated carbon OS2 from olive stones	0.08		3.03		
Activated carbon activated with steam at 900° C and modified with (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ from olive stones (washed with DW, dried at 125° C for 24 h, subjected to low-pressure evacuation, 12 μm)	100.94	L/g	2.09	0.998	L [65]
Activated carbon from olive stone via chemical H ₃ PO ₄ activation (washed with DW, dried at 60° C, ground, sieved, 0.25-0.50 mm)	0.45	(mmol/L)(L/g) ^{1/n}	2.91	0.880	L [54]
Activated carbon from olive stone by KOH activation and microwave heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2-4.75 mm)	14.84	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	3.60	0.951	NL [58]
Activated carbon from olive stone by KOH activation and	12.90	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	3.86	0.941	NL

Table 3. Freundlich isotherm parameters and conditions for biosorption of different pollutants onto various olive oil industry by-products. (Continued)

<i>Biosorbent</i>	<i>Metal</i>	<i>Operation Conditions</i>			<i>Freundlich Constants</i>			<i>Form</i>	<i>References</i>
		<i>pH</i>	<i>T (°C)</i>	<i>K_F</i>	<i>Units of K_F</i>	<i>n</i>	<i>R²</i>		
conventional heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2-4.75 mm)	Ni ²⁺	5.5	20 ± 2	2.40 × 10 ⁻⁵	–	5.00	–	NL	[45]
Crushed olive stone (rinsed with hot-cold water, dried at 105°C, ground, sieved, 0.75-1.5 mm)	Ni ²⁺	5.0	30	8.33	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	6.94	0.894	NL	[66]
Activated carbon from olive stone by KOH activation and microwave heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2-4.75 mm)				6.41		7.30	0.905		
Activated carbon from olive stone by KOH activation and conventional heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2-4.75 mm)	Ni ²⁺	4.5	28	0.091	–	3.63	0.985	L	[53]
Activated carbon from olive stone via chemical H ₃ PO ₄ activation (<0.125 mm)				0.104	–	4.06	0.979	L	
Activated carbon from olive stone via chemical H ₃ PO ₄ and steam water activation (<0.125 mm)	Ni ²⁺	5.0	30	0.16	(mmol/L)(L/g) ^{1/n}	5.13	0.947	L	[54]
Activated carbon from olive stone (washed with DW, dried at 60°C, ground, sieved, 0.25-0.50 mm)				8.83		7.09	0.947	–	[56]
Activated carbon from olive stone by KOH activation and conventional heating (washed with hot deionized water and 0.1 M HCl up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, 2-4.75 mm)	Zn ²⁺	5.0	30	8.83	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	7.09	0.947	–	[56]

Olive tree pruning waste (washed 5 cycles, dried at 105°C, sieved, 40 mesh)	Cd ²⁺	5.5	21 ± 0.4	0.42×10^{-2}	(mol/g)(L/mol) ^{1/n}	2.86	0.937	NL	[67]
Olive tree pruning waste (washed with DW, dried at 50°C, ground, sieved, <0.5 mm)	Cu ²⁺	5.5	21 ± 0.4	0.14	(mol/g)(L/mol) ^{1/n}	1.08	0.890	NL	[68]
	Ni ²⁺	5.0	25	0.74	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	2.27	0.844	L	
Compost of olive tree pruning waste (washed with DW, dried at 50°C, ground, sieved, <0.5 mm)	Ni ²⁺	5.0	25	5.21	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	5.41	0.766	L	
Olive tree pruning waste (washed 5 cycles, dried at 105°C, sieved, 0.4 mm)	Pb ²⁺	5.5	21 ± 0.4	0.45×10^{-2}	(mol/g)(L/mol) ^{1/n}	2.78	0.752	NL	[67]
Olive tree pruning waste (<1.0 mm)	Pb ²⁺	5.0	25	3.28	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	3.28	0.932	L	[69]
Olive tree pruning waste treated with H ₂ SO ₄ (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate, dried at 40°C for 24 h, <1.0 mm)	Pb ²⁺	5.0	25	16.44	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	4.48	0.678	L	
Olive tree pruning waste treated with HNO ₃ (washed with DW, dried at 40°C for 24 h, <1.0 mm)	Pb ²⁺	5.0	25	11.85	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	3.60	0.850	L	
Olive tree pruning waste treated with NaOH (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate, dried at 40°C for 24 h, <1.0 mm)	Pb ²⁺	5.0	25	11.45	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	3.66	0.958	L	[68]
Compost of olive tree pruning waste (washed with DW, dried at 50°C, ground, sieved, <0.5 mm)	Pb ²⁺	5.0	25	10.51	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	2.34	0.868	L	
Olive leaves (washed with DW till the leachate contained no colour, dried at 50°C for 3 days, ground, sieved,	Cd ²⁺ (stirring)	5.3	25	24.12	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	10.33	0.967	L	[70]

Table 3. Freundlich isotherm parameters and conditions for biosorption of different pollutants onto various olive oil industry by-products. (Continued)

<i>Biosorbent</i>	<i>Metal</i>	<i>Operation Conditions</i>			<i>Freundlich Constants</i>			<i>Form</i>	<i>References</i>
		<i>pH</i>	<i>T (°C)</i>	<i>K_F</i>	<i>Units of K_F</i>	<i>n</i>	<i>R²</i>		
0.5-2 mm, again washed with DW, dried at 50°C for 3 days)									
Olive leaves powder (washed with water, dried at RT, ground, sieved, <44 µm, mu;m, dried at 60°C for 24 h)	Cd ²⁺ (sonication) Cd ²⁺ (stirring + sonication) Cd ²⁺	5.3 5.3 5.0	25 25 30	25.24 29.23 1.58	(mg/g)(L/mg) ^{1/n} (mg/g)(L/mg) ^{1/n} –	7.37 7.36 1.43	0.985 1.000 0.991	L L –	[71]
Olive pomace (washed with DW, dried at 80°C, crushed, sieved, <150 µm)	Cu ²⁺ Pb ²⁺	6.0 4.0	30 30	1.58 2.84	– –	1.45 1.59	0.989 0.857	– –	[72]
Reactive Red 198	Reactive Red 198	2	20	2.98 × 10 ⁻⁴	–	5.52	0.869	–	[73]
Olive kernel ash (washed with DW, dried in sunlight, transformed to ash at 700°C, ground, 0.25-0.4 mm)	Reactive Blue 19	4	20	2.841	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	1.02	0.962	L	[74]
Activated carbon from exhausted olive cake (washed with hot DW up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, dried at 105°C, ground, sieved, 100-160 µm)	Lanaset Grey G	6.0	25	48.60	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	5.85	0.859	L	[75]
Activated carbon from exhausted olive cake (100-160 µm mu;m)	Black Dycem TTO	6.6	25	131.98	–	2.03	0.940	L	[51]
Chemically modified with H ₂ SO ₄ and 0.1 M NaOH olive stones (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, dried at 105°C, sieved, <250 µm)	Safranine	6.8	–	29.40	–	0.68	0.990	L	[76]
Activated carbon from olive stones (ZnCl ₂ activation)	Remazol Red B	–	25	1.19	L/g	0.20	0.970	L	[87]
Activated carbon from olive stones	Methylene blue	–	25	936.90 × 10 ³	(mg/g)(L/g) ^{1/n}	0.17	0.999	NL	[77]
Electro-activated carbon from olive solid residue at potential	Phenols	8.0	25	16.40	mg/g	3.85	0.970-0.990	L	

+300 mV/SCE (1.40-2.00 mm, washed with DW) Dried, solvent extracted and incompletely combusted olive pomace (<1.4 mm)	Phenols	10.0	20 ± 2	0.27	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	1.75	0.990	L	[78]
Dried, solvent extracted and incompletely combusted olive pomace	Phenols	–	25 ± 2	0.64	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	0.99	0.995	L	[88]
Olive mill waste (washed with DW, dried at 105°C overnight, crushed, sieved)	Phenols	–	25	10.35	–	3.46	0.904	L	[79]
Activated carbon from olive mill solid prepared by steam process (1.3-3.0 mm)	Phenols	–	20	11.24	mg/g	3.57	0.970	L	[80]
Chemical (KOH) activated carbon from olive stones	Phenols	–	25	20.7	(mg/g)(L/mg) ^{1/n}	2.5	0.906	L	[82]
Olive pomace (washed with DW, dried at RT, ground, sieved, 0.150-0.212 mm)	Ga-67	10.0	20	8.17 × 10 ⁻³	L/g	1.89	0.900	L	[89]
Olive pomace (washed with DW, dried at RT, ground, sieved, 0.150-0.212 mm)	TI-201	7.0	20	1.21	L/kg	0.99	0.98	L	[90]
Activated carbon from olive stones via chemical activation by ZnCl ₂ and carbonization temperature 500°C	U ⁶⁺	6	30	8.14	–	2.30	0.972	L	[83]
Olive pomace (washed with DW, dried at 80°C for 24 h, ground, sieved, 24-28 mesh)	Th ⁴⁺ 137Cs	4	30	1.79	–	2.41	0.976	L	[84]
Treated olive pomace carbonized at 500°C (24-28 mesh)	137Cs	–	25	0.02	–	1.30	0.980	L	
Acid-treated olive stones (washed with ultrapure water, dried at 100°C for 12 h, sieved, 63-100 µm)	Aldrin	–	25 ± 2	9.75	(mg/g)	1.19	0.990	L	[85]
	Dieldrin			5.27		1.09	0.980		
	Endrin			3.31		1.05	0.990		

Data for temperatures 20-30°C only are included.

NL = Nonlinear, L = linear, RT = Room temperature, DW = distilled water, TW = tap water.

Treatments/modifications applied to the raw, or otherwise produced material prior to batch experiments, described in parenthesis.

pomace ash, while treatment with 0.2 HNO₃ resulted to maximized metal desorption.^[36] The experimental data fitted the Langmuir isotherm while data obtained by Azouaou et al.^[26] fit better the Freundlich isotherm. Thermodynamic parameters indicated that the biosorption process was, spontaneous and endothermic while positive ΔS^0 values pointed to increased randomness of the system.^[27,36]

Copper. The uptake of Cu²⁺ by olive pomace prewashed with water and n-hexane solutions,^[28] by olive pomace ash,^[30] by olive solid waste^[29] and by biochar of olive pomace produced *via* pyrolysis at 300 and 600°C and *via* the use of a hydrothermal method at 300°C^[31] have been examined. Prewashing with water and pyrolysis at 300°C resulted to improved sorption characteristics compared to n-hexane prewashing, pyrolysis at 600°C, and the hydrothermal method treatments. Experimental data better fitted the Langmuir model, except of data derived from olive pomace biochars that showed better fit to linear and Freundlich models indicating that Cu²⁺ biosorption did not comply with the monolayer coverage assumption in the case of biochars.^[31] Based on experimental results adequately expressed by the Langmuir model, it is evident that olive pomace simply treated with water at equilibrium pH 5.0 showed the highest copper removal ($q_m=13.50$ mg/g) and released COD below the legal limits.^[28] Equilibrium was reached in 60, 120 or 240 min, depending on the experimental conditions. Minimum Cu²⁺ in solution was observed at pH 7.0, compared to pH 3.0 and 5.0. However, lower pH conditions were selected to avoid precipitation which could affect the adsorption results.^[30, 31] Increased copper removal was observed by increasing the temperature from 10 to 40°C and thermodynamic studies suggested that the biosorption process was spontaneous and endothermic.^[30]

Chromium. Dakiky et al.^[32] and Malkoc et al.^[33] tested olive cakes/pomaces for their ability to remove Cr⁶⁺ from dilute solutions. Maximum adsorption capacity was obtained at pH 2.0 (tested pH range 1.0–10.0) and the equilibrium was accomplished within 120/180 min. Low pH optima for chromium absorption on natural organic adsorbents are repeatedly reported^[92,93] in contrast to the high optimal pH reported for most other heavy metals. Moreover, it was observed that Cr⁶⁺ is reduced to the less toxic Cr³⁺ upon contact with natural lignin-rich biomaterials as coconut choir,^[94] date pits and tea waste.^[95] Biosorbents are generally positively charged at low pH due to surface protonation, and the dominant forms of Cr⁶⁺ at pH 2.0–6.0 are anionic ($HCrO_4^-$ and $Cr_2O_7^{2-}$).

Hence, sorption increases due to strong electrostatic attraction between positively charged adsorbent surface and chromate ions, while by increasing the pH, the sorption surface becomes negatively charged and sorption decreases.^[92] The predominant species of Cr⁶⁺ at pH>6.0 is

still anionic (CrO_4^{2-}), resulting in suppressed sorption of Cr ions. For both biosorbents, the sorption process was adequately described by the Langmuir isotherm. It was expressed by the pseudo-first-order model^[32] and was spontaneous and endothermic.^[33] Increasing temperature from 25 to 60°C resulted to increased Cr⁶⁺ adsorption^[33] an effect potentially related to a reduced hydration sphere of the Cr³⁺ ion following reduction of Cr⁶⁺ to Cr³⁺.^[96]

Contrary to the above, El-Hamouz et al.^[34] studying the ability of activated carbon produced from exhausted solid olive waste to remove chromium from aqueous media concluded that by increasing the pH from 2.0 to 10.0 the sorption capacity of the biosorbent increased. The authors suggested that at low pH values, in the presence of certain species such activated carbon, Cr³⁺ is formed and as a result low adsorption capacity is observed, due to repulsive forces between Cr³⁺ and positive surface charges of the biosorbent. Moreover, they suggest that Cr³⁺ did not enter into the micropores of the biosorbent due to its large size. Further research on chromium fate and forms upon contact with activated carbon at low pH is needed to clarify this. Repulsion of newly formed Cr³⁺ on natural organic adsorbents has indeed been suggested, accompanied however with complexation of Cr³⁺ to carboxyl, carbonyl and phenolic groups and the potential formation of Cr³⁺ hydroxide precipitates.^[94,95] Observations of poor performance of activated carbon at low pH may be related to lack of formation of such complexes and precipitates.

Iron. Iron is an essential micronutrient and, due to relatively low toxicity, particularly high concentrations should be monitored in natural waters, soils and sediments in order to alert for potential pollution problems. Therefore iron has not been a primary research focus in general environmental pollution research. The adsorption capacity of olive cake for Fe³⁺, was however examined by Al-Anber and Al-Anber.^[35] The biosorption process was tested at 28, 35 and 45°C and the experimental data were well described by Freundlich isotherms (Table 3). Maximum adsorption was observed at pH 4.5, 28°C and a 5 g L⁻¹ concentration of biosorbate material. The sorption of Fe³⁺ onto olive cake was spontaneous and exothermic.

Lead. Batch experiments were applied to investigate removal of Pb²⁺ from aqueous solutions by two-phase olive mill waste (OMS),^[37,38] olive cake (OC),^[36] exhausted olive mill solid residue (EOMS)^[39] and ash of exhausted olive pomace (AEOP).^[40] The effect of pH and contact time on the adsorption process was studied over 2.0–7.0 pH range and 5–300 min time range. The optimum conditions for highest metal uptake were obtained at pH 6.0; 30 min^[36] or 120 min^[40] was sufficient contact time to achieve equilibrium. Sorption data fitted better the Langmuir model except of data regarding EOMS^[39] that followed the Freundlich isotherm. Temperature effect was tested in the 10–40°C range, and maximum biosorption

capacity was established at 30°C^[36] and 40°C.^[40] The kinetics of biosorption well described by pseudo-first-order kinetics model^[40] and the thermodynamic parameters indicated a spontaneous and endothermic sorption process.^[36,40] Lead-saturated olive cake treated with 0.5 M HNO₃ showed the highest lead recovery (95.92%),^[36] indicating competition with protons for exchange sites.

Nickel. Olive pomace^[29,41] and ash from exhausted olive cake^[27] were used to remove Ni²⁺ from aqueous solutions. Within the 2.0–8.0 pH range tested, maximum Ni²⁺ sorption was observed at pH values 4.0–6.0. Equilibrium was reached in 2 hours and the equilibrium data fitted well the Langmuir isotherm. The effect of temperature on the adsorption process was studied in the range from 10 to 75°C. It was observed that metal adsorption was improved by increasing the temperature up to 40°C^[27] and 60°C^[41] while Chouchene et al.^[29] reported lower Ni adsorption at elevated temperatures. The calculated thermodynamic parameters indicated a spontaneous and endothermic sorption process.^[27, 41]

Zinc. Olive pomace,^[42] exhausted olive mill pomace (cake),^[39] chemically treated olive cake^[43] and ash of exhausted olive pomace,^[40] were studied for the removal of Zn²⁺ from aqueous solutions. Adsorption efficiency of the biosorbents was tested in the 2.0–7.0 pH range allowing for a contact time of 5 to 600 min. Maximum Zn²⁺ adsorption was observed at pH around 6.0 and 60–180 min of equilibration were sufficient for achieving equilibrium. Pomace modified by NaOH solution presented improved sorption characteristics ($q_m = 27.00 \text{ mg g}^{-1}$).^[43] Both pseudo-first-^[40] and pseudo-second-^[42] kinetic models fitted well to experimental results. In most cases the best fit for the equilibration data was given by Langmuir isotherms^[40,42,43] rather than Freundlich isotherms.^[39,43] According to Elouear et al.^[40] and Hawari et al.^[42] biosorption capacity increased by increasing system's temperature from 10 to 55°C.

Olive stones

Olive stones (also referred to as olive pits or cores or kernels), and modified olive stones, have been applied as sorbents to remove heavy metals from aqueous solutions. Researchers have also repeatedly used activated carbon prepared from olive stones, since olive stones are highly lignified and suitable for activated carbon production. Most studies primarily examine Cd²⁺, Cr³⁺ or Cr⁶⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, sorption. A few studies investigate Al³⁺, Fe³⁺ sorption. Poor biosorption was observed by raw olive stones especially for Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ and Fe³⁺, but high q_m values have been achieved with modified materials, apparently related to higher BET surface area, higher pore volume and modified pore size distribution,

indicating that modified olive stones are particularly suitable raw materials for heavy metal removal *via* biosorption.

Cadmium. The removal of Cd²⁺ from aqueous solutions by olive stones,^[26,45–49] chemically modified olive stones^[50,51] and activated carbons prepared from olive stones^[52–56] has been examined extensively. As shown in Table 2, the highest biosorption capacity for Cd²⁺ was achieved by the modification of a) olive stone biomass with H₂SO₄ and 0.1 M NaOH solutions ($q_m = 128.20 \text{ mg/g}$)^[51] and b) succinylated olive stones with NaHCO₃ ($q_m = 200 \text{ mg/g}$).^[50] Activated carbons prepared from olive stones showed variable efficiency, including lower ($q_m = 1.85 \text{ mg/g}$),^[52] similar ($q_m = 11.72 \text{ mg/g}$)^[55] or higher ($q_m = 59.88 \text{ mg/g}$)^[54] maximum sorption capacities compared to raw olive stone materials, but certainly lower sorption capacities than chemically modified biomasses. Maximum Cd²⁺ sorption was observed by Kula et al.^[52] and Rouibah et al.^[48] at $T \approx 20^\circ\text{C}$, and by de Hoces et al.^[46] at $T = 80^\circ\text{C}$. In most studies, the kinetics of the adsorption process were well described by the pseudo-second-order model. Nevertheless, Salem and Allia^[47] presented biosorption data following the pseudo-first-order kinetics model. The Langmuir model adequately described the experimental data. Rouibah et al.,^[48] however, concluded that Langmuir and Freundlich models equally represent the biosorption data while Fiol et al.^[45] demonstrated that Freundlich model was more suitable. Thermodynamic analysis showed that Cd²⁺ adsorption was spontaneous and endothermic^[49] or exothermic.^[51,52]

Copper and Nickel. Cu²⁺ removal from water^[45,54,57,58] was rather poor when olive stones were used directly as a biosorbent, but increased considerably when activated carbon from olive stones was used: Olive cake presented higher biosorption capacity for Cr⁶⁺, ($q_m = 33.44 \text{ mg/g}$) when compared to olive stones (14.34 mg/g) and to activated carbon from olive stone ($q_m = 25.60 \text{ mg/g}$). Similar trends were observed for Ni²⁺.^[45,53,54,57,66] Maximum metal biosorption was found at pH 4.5–6.0 and the equilibrium was established either at 60 min^[45] or at 270 minutes^[54]. Equilibrium data fitted satisfactorily to the Langmuir^[53,54,58,66] or to Freundlich isotherm models.^[45] Youssef et al.^[57] concluded that oxidized activated carbons treated by either nitric acid, or ammonium peroxysulfate and by hydrogen peroxide, showed higher maximum capacities than untreated carbons for both metals. Alslabi et al.^[58,66] suggested that microwave heating compared to conventional heating produced activated carbons of higher removal efficiency and of lower cost.

Chromium. Olive stones^[48] and chemically activated carbon from olive stones (H₂SO₄-activated),^[59] were used for Cr⁶⁺ removal from aqueous solutions under various conditions. The tested pH range was wide (1–12), but the

optimal pH for Cr^{6+} adsorption was determined within 1.5–2.0. This is expected for Cr^{6+} and mechanisms involved are discussed earlier. Kinetics data indicated that process equilibrium was achieved in 30^[48] and in 100 min^[59] and followed pseudo-second^[48] and pseudo-first-order^[59] kinetics models respectively. Rouibah et al.^[48] observed that raising temperature from 5 to 22°C led to increased Cr^{6+} sorption, but further temperature increase to 40 and to 50°C had no effect on the quantity of adsorbed Cr^{6+} . Blázquez et al.^[60] also showed that raising temperature to high levels (25–80°C) resulted to increased Cr^{3+} sorption on olive stones an effect potentially related to reduction of the hydration sphere of the Cr^{3+} ion following reduction of Cr^{6+} to Cr^{3+} at the sorption surface.^[96]

Iron. The use of olive stones (prewashed with cold and hot water) was studied for the removal of Fe^{3+} from solutions by Nieto et al.^[61] Recently, Hodaifa et al.^[62] expanded their experimental set up, and investigated the effects of olive stone biomass either prewashed with cold/hot water or extracted by n-hexane and/or ethyl acetate on Fe^{3+} biosorption. Olive stones, raw or prewashed with cold and hot water, exhibited the highest biosorption capacity. However, similarly to results for Cu^{2+} and Ni^{2+} , Fe^{3+} biosorption onto olive stones ($q_m = 1.20 \text{ mg/g}$)^[61,62] was much lower than onto olive cake ($q_m = 58.48 \text{ mg/g}$).^[35] The sorption process was rapid (equilibrium reached within 10–20 minutes) and described well by both the pseudo-first-and the pseudo-second-order models. Temperature increases, from 5°C to 70°C, positively affected Fe^{3+} biosorption. The thermodynamic study showed that Fe^{3+} adsorption on olive stones was spontaneous and endothermic. Activated carbon prepared from olive stones by microwave, and by conventional heating^[56,58] was also tested for the biosorption of Fe^{2+} at pH 5.0. It was found that the microwave method resulted to greatly improved adsorption capacity ($q_m = 62.50 \text{ mg/g}$)^[58] due to the higher BET surface area and the higher pore volume.

Lead. The use of olive stones (OS) was examined for Pb^{2+} sequestration from aqueous solutions using batch trial approaches.^[37,38,45] In an attempt to enhance the Pb^{2+} sorption capacity of olive stones, the investigators, treated the biomass with acidic (2 M HNO_3 , 2 M H_2SO_4) and basic (2 M NaOH) solutions.^[63] At $T = 25^\circ\text{C}$ and pH 5.0, the maximum uptake capacity was 6.32, 15.15, 49.46 and 38.02 mg g^{-1} for raw-OS, H_2SO_4 -treated OS, HNO_3 -treated OS and NaOH -treated OS, respectively. These results clearly indicated that chemical modification of olive stones improves the sorption capacity of the biomass. Activated carbons prepared from olive stones^[54,58,64,65] were even more effective for the removal of lead from solutions and the maximum biosorption capacities ranged between 112.24 and 549.45 mg g^{-1} . Moreover, in a binary Pb-Cu system Ronda et al.,^[97] concluded that at pH = 5.0 and T

= 25°C lead biosorption did not significantly suppressed by the presence of Cu^{2+} .

Other metals. Activated carbons from olive stones were also produced and used to remove Al^{3+} ^[44] and Zn^{2+} ^[56] from aqueous solutions. Al^{3+} and Zn^{2+} adsorption were well described by the Langmuir model. Al^{3+} sorption was also described by the Freundlich model. It followed pseudo-first-order kinetics and positive ΔH^0 value indicated an endothermic process

Olive tree pruning waste

Although olive tree pruning wastes (OTPW) are produced in large quantities on yearly basis in olive fruit and olive oil production regions, few studies have focused on this material. Scaling up difficulties related to collection and shredding prior to use have to be overcome, however, the highly lignified OTPW is a promising and widely available renewable biosorbent source. Raw OTPW was tested for the removal of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solutions.^[67–69,98,99] Chemically modified OTPW and composted OTPW, were used as novel biosorbents for the adsorption of Pb^{2+} and of Pb^{2+} and Ni^{2+} , by Calero et al.^[69] and Anastopoulos et al.,^[68] respectively.

Calero et al.^[69] found that chemical modification with 1 M H_2SO_4 , 1 M HNO_3 and 1 M NaOH greatly increased the biosorption capacity of OTPW from 27.05 (raw) to 121.60 mg/g (NaOH -OTPW). Anastopoulos et al.,^[68] concluded that composting also increased substantially the biosorption capacity of OTPW: biosorption capacity at pH 5.0 and $T = 25^\circ\text{C}$ increased from 54.05 and 10.53 mg g^{-1} (raw OTPW) to 96.15 and 16.58 mg g^{-1} (composted OTPW) for Pb^{2+} and Ni^{2+} respectively, suggesting that the low cost procedure of composting has the potential to provide cheap and stable biosorbents with high biosorption capacity.

Other olive production chain wastes (olive leaves, olive pulp)

Olive leaves are produced during de-leaving of olives and usually collected in piles in the olive-mill backyard. They may be used fresh to feed goats or other dairy animals (in small portions), but they are mostly left there to rot slowly for several months, or even years, before getting applied as soil mulch. They have also proved to be efficient biosorbents, for Cd^{2+} particularly.^[70,71] Hamdaoui^[70] tested the effect of stirring and sonication on the removal of Cd^{2+} from aqueous solutions. The results showed that the combining stirring with sonication enhanced biosorption capacity; the maximum adsorption capacity calculated from the Langmuir isotherm was 42.19, 55.87 and 64.94 mg g^{-1} for the stirring (conventional method), ultrasound-assisted method and the combined method

respectively, at pH 5.3 and $T = 25^\circ\text{C}$. Olive leaves powder, also effectively adsorbed Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} .^[71] The maximum biosorption capacity for Pb^{2+} was 119.05 mg g^{-1} (at pH 4.0 and $T = 30^\circ\text{C}$), for Cu^{2+} 71.43 (at pH 6.0 and $T = 30^\circ\text{C}$) and for Cd^{2+} 90.09 (at pH 5.0 and $T = 30^\circ\text{C}$).

General trends in biosorption efficiency of metals

The efficiency of biosorption is expected to differ between metals. Indeed, when we classified 88 reports on the sorption of heavy metals on wastes and by-products of the olive production chain using the q_m values as indicators of sorption efficiency, a clear pattern emerged (Fig. 2). Pb^{2+} showed the highest sorption efficiency by far (mean $q_m = 108$, median = 54), followed by Cd^{2+} (mean $q_m = 39$, median = 12). The poorest sorption results were shown for Ni^{2+} (mean $q_m = 10$, median = 9). This trend is in line with specific properties of the metals (Table 4) rather than sorbent characteristics: The greater the atomic weight, the electronegativity and the ionic size, the greater the affinity for sorption.^[68,100] On the contrary, higher values of the free energy of hydration indicate that metal ions tend to remain more to the solute phase than to be adsorbed.^[68,101]

Organic pollutants (dyes, phenolics, pesticides)

Dyes

Production and extensive use of dyes worldwide generate coloured wastewaters which result in pollution of water resources.^[102] The coloured dye effluents are generally considered to be highly toxic to aquatic biota.^[103] Many health-related problems such as allergy, dermatitis, skin irritation, cancer, and mutagenesis in humans are associated with pollution of waters derived from dyes.^[3] Therefore, although dyes are generally phenolic compounds, they are discussed here in a separate section. The majority of dyes produced and used nowadays are synthetic and their xenobiotic nature restrains their efficient microbial biodegradation. Thus, their removal from effluents before they are mixed up with natural water bodies is important. Olive oil industry by-products have been evaluated as potential biosorbents, especially regarding reactive dyes.

Exhausted olive pomace and charcoal produced from solid olive waste,^[104] activated carbon from olive stones,^[87] and carbonaceous material consisting of a mix of novolac resin (phenol-formaldehyde resins with a formaldehyde to phenol molar ratio < 1) with olive stones,^[105] were examined as biosorbents for the removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions. The results obtained by Banat et al.,^[104] showed that kinetic data followed the pseudo-second-order model and that the charcoal presented higher sorption capacity (62.7 mg/g) than the exhausted olive pomace (42.3 mg g^{-1}). Interestingly, Berrios et al.^[87]

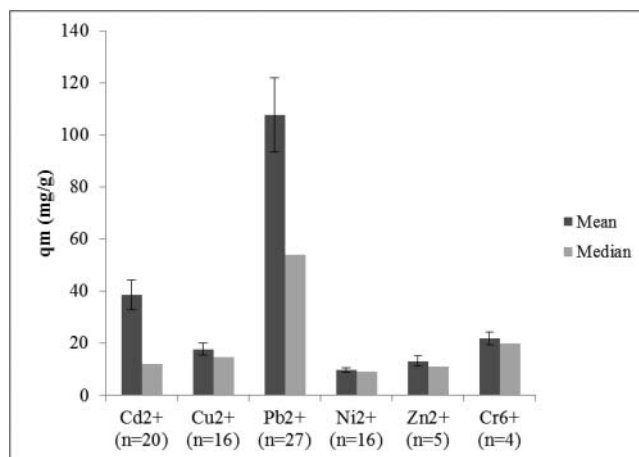


Fig. 2. Mean and median q_m values for the sorption of different heavy metals onto wastes and by-products of the olive production chain. Data derived from 88 reports. Both mean and median values are presented since Pb^{2+} and Cd^{2+} data do not follow a normal distribution.

concluded that as the agitation speed increased from 50 to 100 rpm the adsorption capacity of the biomass was also increased, and that at higher temperatures (studied temperature range $25\text{--}40^\circ\text{C}$) desorption of MB from the solid phase may occur. Ioannou and Simitzis^[105] prepared carbonaceous adsorbents combining novolac resin (N) and olive stones (B) at ratios of 20/80 and 40/60 w.w. following curing (c) and pyrolyzation/carbonization (C). The results of their study showed that the produced carbon-rich materials, are highly effective in adsorbing methylene blue, NB40/60-cC being most effective.

Reactive dyes are formed by the combination of azo-based chromophores with different types of reactive groups including vinyl sulfone, chlorotriazine, trichloropyrimidine and difluorochloropyrimidine.^[106] Chemical biosorbent activation appears important in improving sorption capacity of reactive dyes. The adsorption of reactive red textile azo dye RR198 onto untreated olive pomace was investigated by Akar et al.^[72] RR198 was efficient ($q_m = 58.53 \text{ mg g}^{-1}$) maximum uptake was observed at pH 2.0 and the required contact time to obtain equilibrium was 40 min. Adsorption kinetics followed the pseudo-second-order model, the Langmuir isotherm was well fitted to equilibrium data and the process was spontaneous and endothermic.

Activated carbon derived from exhausted olive cake, was prepared, and its effects on absorption of the Lanaset Grey G wool dye were examined by Baccar et al.^[74] The equilibrium process was described well by the Langmuir model, and the maximum sorption capacity was 108.7 mg g^{-1} , at pH 6.0 and 25°C temperature. Dye adsorption increased as temperature increased from 10 to 37°C and the adsorption kinetics data were well described by the pseudo-first-order kinetic model.

Table 4. Properties of heavy metals showing contrasting sorption efficiency.

Metal	Ionic Radius (pm)	Atomic Weight (amu)	Electronegativity	Free Energy of Hydration (kcal/g-ion)
Pb ²⁺	119	207.20	2.33	-357.8
Ni ²⁺	83	58.69	1.91	-494.2
Cd ²⁺	95	112.41	1.90	-430.5

Adsorption of Black Dycem TTO dye onto activated carbon from chemically activated exhausted olive cake was also studied by Baccar et al.^[75] Adsorption equilibrium was reached at 48 h and the effectiveness of the sorbent increased by rising the solution temperature from 15 to 40°C. The maximum adsorption capacity of activated carbon at 25°C was 146.31 mg g⁻¹. Sorption kinetics and equilibrium data followed pseudo-second-order kinetics and Langmuir adsorption isotherm models, respectively.

Uğurlu et al.^[76] tested the ability of activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation to remove a Remazol Red B azo dye. Among the tested ZnCl₂ solution concentrations, activated carbon produced by 20% ZnCl₂ (w/w) resulted in a sorbent with the highest surface area of 790 m² g⁻¹. The maximum Remazol Red B dye removal was achieved at pH 3.0, while by increasing solution pH up to 12 dye adsorption consistently decreased. On the contrary, temperature rising up to 35°C amplified the sorption ability of the activated carbon. The maximum sorption capacity at 25°C was 8.53 mg g⁻¹ and recorded at 60 min. The experimental data followed the pseudo-second-order model and the equilibrium process was described by Langmuir isotherm model.

The potential of olive stones chemically modified by sulfuric acid and by 0.1 M NaOH solutions, was evaluated in a batch process regarding the removal of safranin dye.^[51] Experiments were carried out as a function of contact time (5–180 min), initial concentration (25–600 mg L⁻¹) and temperature (25, 35 and 45°C). The maximum monolayer adsorption capacity was found to be 526.3 mg g⁻¹ at 6.8 solution pH value.

Olive stone ash^[73] was also tested for the sequestration of Reactive Blue 19 azo dye from water media. Maximum adsorption capacity was found at pH 4.0 and the biosorption process followed pseudo-second-order kinetics and was described by the Langmuir model.

Phenolics

Phenol and substituted phenols are priority target pollutants due to their abundance and high toxicity to humans at even low concentrations.^[107] The discharge of phenol containing effluents from various industries into natural water bodies constitutes an ongoing serious threat to human health and water quality. High toxicity and constantly increasing presence of phenols in the environment along with strict environmental regulations, have motivated the scientific community to

search for the development of appropriate processes to remove phenols from wastewaters. In this context, olive oil industry by products have been explored as potential phenol adsorbents.

The ability of dried olive pomace (OP-1), dried-solvent-extracted olive pomace (OP-2) and dried-solvent-extracted-incompletely combusted olive pomace (OP-3) to adsorb total phenols from olive mill wastewaters was investigated by Stasinakis et al.^[78] The results showed that by using OP-1 and OP-2 the residual total concentration of phenols increased, due to the release of polyphenolic compounds by these adsorbents. On the contrary, OP-3 tests resulted to lower residual total phenols concentration and equilibrium was attained in 5 hours. For sorbent and sorbate concentrations of 10 g L⁻¹ and 50 mg L⁻¹, respectively, OP-3 removed more than 40% of total phenols, which was also verified for phenols removal from olive mill wastewater.^[88]

Adsorption of phenols onto olive mill waste has also been explored by Abdelkreem.^[79] The Dubinin–Radushkevich adsorption isotherm model ($R^2 = 0.999$) fitted the experimental data better than the Langmuir ($R^2 = 0.968$) and the Freundlich ($R^2 = 0.904$) models. The sorption equilibrium was reached within 100 min and kinetics data were satisfactorily described by pseudo-second-order model.

Granular electro-activated carbon (GEAC) produced from olive mill solid residue was successfully tested as biosorbent for the removal of phenols from aqueous solutions.^[77] Increased ionic strength and hardness of the water solutions, (NaCl and CaCO₃ addition, respectively) suppressed the adsorption capacity of GEAC.

The utilization of carbon derived from olive mill residue carbonized at 800°C and physically activated by CO₂, steam or air, has been investigated by Mameri et al.^[80] Carbon activated by steam produced activated carbons with larger micropore volume and higher specific surface areas (exceeding 1500 m² g⁻¹, BET method). Steam activated carbon showed a maximum phenol adsorption capacity of 11.24 mg g⁻¹ and the equilibrium data fitted well the Freundlich isotherm model.

Novolac resin (N) and olive stone (O) mixtures (40/60 and 20/80 w.w. N/O) have been used as raw materials to prepare novel carbonaceous adsorbents.^[108] Rich carbon sorbents produced after curing (c) and carbonization (C) of the above mixtures were used for the sequestration of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solution. Under all experimental conditions more phenol than 3-nitrophenol was adsorbed.

Ground olive wood (OW) washed with various organic solvents (ethanol, tetrahydrofuran, ether, dichloromethane or hexane) was examined for its efficiency to adsorb phenol, 2-chlorophenol, 3-chlorophenol, 4-chlorophenol, 2-nitrophenol, 4-nitrophenol and 2,4 dinitrophenol.^[109] The observed higher adsorption capacity of the washed OW was attributed to the higher accessibility of the active binding sites to phenol molecules since the washing procedure may have removed other substances from the sorbent's surface. The adsorption process was described by the Freundlich model and was considered exothermic; however, the adsorption of 2-chlorophenol onto raw/prewashed OW was considered endothermic.

Activated carbon produced from olive stones by physical methods,^[81,110] by chemical methods^[81,82,110,111] and by combined chemical-physical methods,^[81] was tested as potential adsorbent for the removal of phenols from aqueous solutions. Batch experiments were conducted at 25–40°C and equilibrium data fitted well to Langmuir^[81,82,110,111] and Freundlich isotherms^[110]; q_m values ranged between 4.60 mg g⁻¹ and 333.3 mg g⁻¹.

Pesticides

Olive oil industry by-products have received very limited attention as effective biosorbents for removing pesticide molecules from aquatic media. A biosorbent prepared from olive stones activated by a combination of thermal (300°C) and chemical (1M HCl) treatments was examined for its ability to remove “-drin” pesticides from aqueous media.^[85] The obtained results showed that among the tested adsorbent's particle size, the 63–100 µm size exhibited the maximum adsorption capacity, and followed the order: aldrin > dieldrin > endrin. Adsorption capacity was slightly lowered as the temperature rose from 10°C to 40°C and kinetic experiments demonstrated that the adsorption equilibrium was reached within 240 minutes.

Efficient adsorption of the acid form of herbicide Cyhalofop-butyl (cyhalofop-acid) was observed in the polymeric organic fraction (polymerin) of olive mill wastewater (OMW).^[86] The maximum cyhalofop-acid adsorption was obtained at pH around 4.5 and a solid/liquid ratio of 0.5. The monolayer adsorption capacity of polymerin obtained from Langmuir isotherm was 43.68 mg g⁻¹ at pH 4.0 and $T = 20^\circ\text{C}$.

Radionuclides

Radionuclides accumulate either in the upper layer of soils (topsoils) or in sediments of aquatic systems. They may easily get integrated in the food chain and cause health problems.^[112] Olive oil industry by-products have received

relatively limited attention as effective biosorbents for removing radionuclides from aqueous solutions despite promising results:

Eroglu et al.^[89] and Yapici et al.^[90] observed efficient removal of Ga-67 and Tl-201 by olive pomace in water. Equilibrium was reached at 120 min^[89] and at 10 min^[90] and the maximum adsorption were recorded at pH 10, temperature 10°C, adsorbent particle size 0.150–0.212 mm, and adsorbent dose 15 g L⁻¹.

Olive pomace either as raw material or in its carbonized form (1 h at 500°C) was also used for the removal of ¹³⁷Cs from aqueous solutions.^[84] Kinetic studies showed that 120 minutes was sufficient time to attain equilibrium and that a pseudo-second-order rate model showed optimal fit to the experimental data. The maximum % removal of ¹³⁷Cs was 80% and 99% for raw olive pomace and its carbonized form respectively. Sorption experimental data were successfully modeled using Langmuir, Freundlich, and Dubinin Radushkevich (D-R) equations. The authors concluded that concentrated HCl solutions may completely desorb ¹³⁷Cs from the loaded adsorbent and hence the adsorbent can be regenerated and reused for ¹³⁷Cs removal.

Activated carbon prepared by chemical activation of olive stone (treatment with ZnCl₂) was examined for the sorption of uranium and thorium from aqueous solutions.^[83] The maximum adsorption for uranium and thorium occurred at pH 6 and pH 4.0, respectively (studied pH range 2–7). The kinetics data conformed better to the pseudo-second-order equation. Thermodynamic parameters showed that adsorption was spontaneous and endothermic. Experimental data on uranium were shown to fit the Langmuir model while data on thorium were adequately explained by the Freundlich equation.

Application of batch biosorption approaches on the pollution of soils

Wastes and by-products of the olive oil production chain, mainly pomaces and processed pomaces, have also been used as soil amendments to ameliorate soil pollution, particularly pollution derived from pesticides (Table 5). Batch equilibration approaches have been combined with leaching experiments in soil columns and soil incubation studies of control vs amended soils, in order to investigate pesticide dication related to enhanced biosorption processes.

It is well established that organic matter in soils is a main sorbent of pesticide molecules in soils, acting as a generally nonpolar medium with high affinity for the typical nonpolar organic pesticide molecules.^[129] Therefore the amendment of soils with organic materials may greatly influence pesticide sorption and reduce pesticide mobility in the soil matrix. Indeed the soil sorption coefficient (K_d), corrected for the soil organic carbon content of a soil, gives

Table 5. Application of wastes and of olive oil production chain by-products to contaminated soils. Batch experiment approaches.

<i>Amendments</i>	<i>Pollutant</i>	<i>Modeling</i>	<i>Conclusion</i>	<i>References</i>
4 Soils (loam/sandy loam/clay/sandy clay loam) + fresh/composted waste of two-phase olive mill	Metribuzin	Freundlich ($R^2 > 0.930$)	The amendments increase metribuzin sorption capacity compared to unamended soils	[113]
2 Soils (sandy and silty clay)+ fresh/composted waste of two-phase olive mill (alperujo)	Diuron and Terbutylazine	Freundlich ($R^2 > 0.970$)	The amendments increase diuron and terbutylazine sorption capacity compared to unamended soils	[114]
Silty clay soil + fresh/composted waste of two-phase olive mill (alperujo)	Diuron and Terbutylazine	Freundlich ($R^2 > 0.952$)	The amendments increase diuron and terbutylazine sorption capacity compared to unamended soils	[115]
Soil (Cutanic Luvisol) + de-oiled and dried two-phase olive mill waste (DW)	Terbutylazine	Freundlich ($R^2 > 0.970$)	Increase in terbutylazine adsorption by organic amendment to soil. The increase was higher than those observed at López-Piñero et al.. [117] due to higher TOC (Total Organic Carbon) of DW vs alperujo	[116]
Soil (Cutanic Luvisol) + two-phase olive mill waste (alperujo)	Terbutylazine	Freundlich ($R^2 > 0.987$)	The amendments increase terbutylazine sorption capacity compared to unamended soils	[117]
Soil (calcareous silt loam) + raw/compost/vermicompost of olive cake (alperujo)	Sulfonylurea herbicides (bensulfuron-methyl, chlorsulfuron, prosulfuron)	Freundlich ($R^2 > 0.950$)	Chlorsulfuron and prosulfuron were not significantly sorbed on amended and unamended soils. Bensulfuron sorption increased only in the presence of olive cake followed by vermicompost.	[118]
Soil (Calcaric regosol-silty clay loam) + raw/compost/vermicompost of olive cake (alperujo)	Triazines (simazine, cyanazine, prometryn, terbutylazine)	Freundlich ($R^2 > 0.870$)	Olive cake leading to highest herbicide adsorption, followed by soil amended with compost and vermicompost	[119]
Soil (Calcaric regosol-silty clay loam) + raw/6-month mature compost/vermicompost of olive cake (alperujo)	Triazines (simazine, cyanazine, prometryn, terbutylazine)	Linear model, Freundlich ($R^2 > 0.880$)	Olive cake leading to two or three times higher herbicide adsorption than sorption in composted materials.	[120]

Soil (Chromic Luvisol-sandy loam soil) + olive cake (alperujo)	Simazine	Linear Freundlich ($R^2 > 0.974$)	[121]	Application of olive cake increased adsorption of simazine
Soil (Chromic Luvisol-sandy loam soil) + extracted olive cake (alperujo)	Simazine	Linear Freundlich ($R^2 > 0.995$)	[122]	Application of extracted alperujo enhanced the adsorption of simazine, but to a lesser extent than alperujo application (previous work)
Soil + two-phase olive mill waste	Phosphorus	Langmuir ($R^2 > 0.915$), two surface Langmuir model ($R^2 > 0.981$)	[123]	Phosphorus adsorption decreased in amended soils. Two surface Langmuir model fitted better than basic Langmuir equation
Soil + deoiled two-phase olive mill waste	Phosphorus	Langmuir ($R^2 > 0.956$), two surface Langmuir model ($R^2 > 0.970$)	[124]	Phosphorus adsorption decreased in amended soils. Two surface Langmuir model fitted better than basic Langmuir equation
Soil (sandy) + solid olive mill waste	Diuron, simazine	Freundlich ($R^2 > 0.910$)	[125]	Application of amendment increased herbicide adsorption, especially of diuron
Soil (sandy clay loam) + olive mill waste (alperujo)	Terbuthylazine, fluometuron	Linear Freundlich ($R^2 > 0.988$)	[126]	The addition of alperujo enhanced the adsorption of both herbicides especially for terbuthylazine
Soil (sandy loam) + olive mill waste (alperujo)	S-and R-metalaxyl	Linear Freundlich ($R^2 > 0.985$)	[127]	The sorption of S-and R-metalaxyl was slightly affected by the alperujo. S-enantiomer was adsorbed to the same extent as the R-enantiomer
Soil (calcareous clay) + fresh/de-oiled two-phase olive mill waste	S-metolachlor	Freundlich ($R^2 > 0.982$)	[128]	Application of fresh/de-oiled two-phase olive mill waste increased S-metolachlor adsorption. Both amendments have the same affinity for herbicide

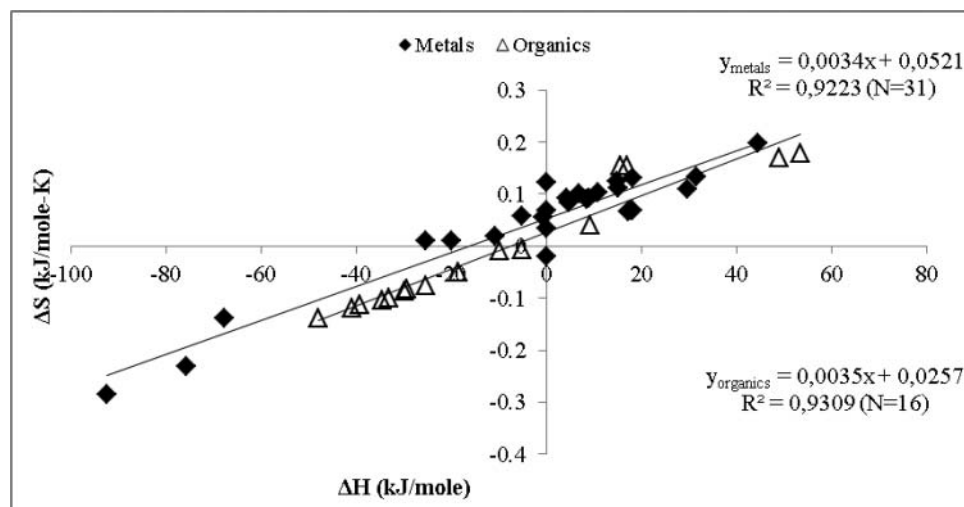


Fig. 3. The enthalpy–entropy compensation plot for adsorption of metals ($n = 31$) and organic pollutants ($n = 16$) on biosorbents derived from wastes and by-products of the olive oil production chain. Data listed in Table A1.

the carbon content coefficient (K_{oc}). The latter is used as a standard estimate of relative potential mobility of pesticides in soils.^[130]

Batch experimentation approaches have been used to investigate sorption processes between biosorbents and agrochemical compounds. Main findings, regarding the use of wastes and by-products of the olive oil production chain in the presence of soil, are summarized in Table 5. The Freundlich model provides good data fitting in most cases, whereas the Langmuir model is not applied, apparently because the restriction to a unilayer sorption surface is a highly unrealistic prerequisite regarding the complex soil matrix. However, despite the positive results obtained on pesticide sorption, wastes and by-products from the olive production chain have not, to the best of our knowledge, been examined as biosorbents of other soil pollutants as heavy metals in soils.

Apparently the function of soils as pesticide receptors and the high risk of leaching of these molecules to deeper soil layers, make pesticides priority targets for biosorption research; comparatively, heavy metals may exhibit strong binding to soil colloids (cation exchange surfaces). Research on the effects of these biosorbents on heavy metal availability and sequestration would however provide new insights to the management of soils polluted with heavy metals, especially in regions where olive tree cultivation dominates.

Assessment of thermodynamic parameters. Meta-analysis and potential flaws

The spontaneity of biosorption reactions and the effects of temperature are of particular importance regarding practical application and scaling up processes. Therefore they are assessed in the majority of biosorption studies by

estimating changes in free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0), and entropy (ΔS^0) under standard states based on a set of temperature-dependent equilibrium absorption data.^[91] Sorption data at three different temperatures are usually employed. However, caution has been expressed regarding this approach, since an apparent enthalpy–entropy compensation effect was noted when plotting ΔS^0 versus ΔH^0 values from different adsorbent/adsorbate system studies which is hard to explain.^[91] The linearity of the relation between ΔH^0 and ΔS^0 is highly disputable especially regarding different nonhydrophobic substances, and it was potentially attributed to an artifact of the assessment method.^[91, 131]

Therefore, we carried out a meta-data analysis plotting ΔH^0 versus ΔS^0 values from 31 studies dealing with sorption of heavy metals and 16 studies dealing with sorption of organic pollutants on different residues and by-products of the olive-oil production chain (Table A1). An unlikely strong linear relationship emerged in both cases (Fig. 3), indicating that the thermodynamic parameters such assessed should be viewed with caution. This is in line with inconsistent conclusions derived from the assessment of thermodynamic system parameters, as for example the reported biosorption of Ni^{2+} ions on solid olive wastes which has been denoted either as spontaneous and endothermic^[27, 41] or as nonspontaneous and exothermic.^[132]

Conclusions and future perspectives

A great number of experimental reports have been published on the sorption properties of biosorbents derived as residues or by-products from the olive-oil production chain, often modified in various ways. These biosorbents were used for the removal of diverse types of pollutants from water, wastewater and soil. Among the tested

parameters, pH was the most critical factor affecting the sorption process. Optimized process conditions and material modifications vary widely; however, some general trends may be derived:

- Olive pomaces and olive stones are primarily studied for their ability to serve as biomaterials for the development of effective biosorbents while olive tree pruning wastes have received little attention, despite their wide availability and their high lignin content.
- Most of the biosorbents showed high sorption capacities for metal ions, but less experimental work has been conducted on the removal of dyes, radionuclides and phenols from water and wastewater.
- Regarding removal of heavy metals, optima are generally reached at pH 5-6, with the exception of Cr that is usually more efficiently removed at lower pH, apparently due to its presence in anionic forms.
- Biosorbents derived as residues or by-products from the olive production appear to be highly efficient in the removal of Pb followed by Cd, but less efficient in the removal of Cu, Cr, Zn and particularly Ni from aqueous media.
- The production of activated carbons from raw olive oil industry wastes *via* physical or chemical modification resulted, with a few exceptions, to the development of biosorbents with improved sorption characteristics. The modification of raw biomaterials may lead to economically feasible pollution control of waters and wastewaters.
- Extended grinding and reduced particle size of the material used appears to increase sorption capacity, apparently an effect of increasing total reactive surface area.
- Pesticide compounds are high priority targets for biosorbent application in soils. Olive cakes (raw or treated) are good candidates for these applications since they show efficient sorption properties and are produced in large quantities and at low cost.
- Assessment of thermodynamic parameters based on a set of temperature-dependent equilibrium absorption data should be viewed with caution.

There are still several issues to be addressed in future studies, including scaling up, assessment of sorbent's behaviour under multicomponent pollutant systems, mechanistic modelling to investigate sorption mechanisms, study of these materials with real industrial effluents, recovery of metal ions, regeneration studies and continuous flow studies.

There is, however, need for establishing a general consensus on practice guidelines and standardisation. Research on biosorbents derived from the olive-oil production chain has been tailored to specific ideas, priorities and local conditions and usually follows a "black-box optimization" approach. As a result different research groups have been using their favoured modifications and

experimental conditions, often poorly described, and usually without hypothesis testing and without reference to a common standard. Research would built on previous knowledge and the scientific community would benefit more from research reports if: (1) main characteristics of the material (including particle size, BET-analysis, cation exchange capacity, basic elemental analysis) are clearly reported, together with changes in these characteristics induced by modification processes; (2) the raw material is included in the research and compared to the modified material when modified materials are tested; (3) system pH is measured at equilibrium and not just at initial conditions; and, (4) desorption studies, hypothesis testing and discussion of potential mechanisms are carried out and highlighted.

Funding

Ioannis Anastopoulos thanks the Greek State Scholarship Foundation (IKY) for financial support.

References

- [1] Febrianto, J.; Kosasih, A.N.; Sunarso, J.; Ju, Y.H.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 616–645.
- [2] Bhatnagar, A.; Vilar, V.J.; Botelho, C.M.; Boaventura, R.A. A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environ. Technol.* **2011**, *32*, 231–249.
- [3] Bhatnagar, A.; Vilar, V.J.P.; Botelho, C.M.S.; Boaventura, R.A. R. Coconut-based biosorbents for water treatment—A review of the recent literature. *Adv. Coll. Interf. Sci.* **2010**, *160*, 1–15.
- [4] Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chem. Eng. J.* **2010**, *157*, 277–296.
- [5] Okoro, I.A.; Okoro, S.O. Agricultural by products as green chemistry adsorbents for the removal and recovery of metal ions from waste-water environments. *Cont. J. Water, Air and Soil Pollution* **2011**, *2*, 15–22.
- [6] ĩubbe, M.A.; Hasan, S.H.; Ducoste, J.J. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. 1. Metals, *Bioresources* **2011**, *6*, 2161–2287.
- [7] Bhatnagar, A.; Kaczala, F.; Hogland, W.; Marques, M.; Paraskeva, C.A.; Papadakis, V.G.; Sillanpää, M. Valorization of solid waste products from olive oil industry as potential adsorbents for water pollution control—a review. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2014**, *21*, 268–298.
- [8] Niaounakis, M.; Halvadakis, C.P. *Olive Processing Waste Management—Literature Review and Patent Survey*, 2nd ed., Elsevier: Amsterdam, 2006.
- [9] IOC. World Olive Oil Figures. 2013. Available at <http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/131-world-olive-oil-figures> (accessed Oct 2014).
- [10] Ehaliotis, C.; Papadopoulou, K.; Kotsou, M.; Mari, I.; Balis, C. Adaptation and population dynamics of *Azotobacter vinelandii* during aerobic biological treatment of olive-mill wastewater. *FEMS Microbiol. Ecol.* **1999**, *30*, 301–311.

- [11] Repullo, M.A.; Carbonell, R.; Hidalgo, J.; Rodriguez-Lizana, A.; Ordóñez, R. Using olive pruning residues to cover soil and improve fertility. *Soil Till. Res.* **2012**, *124*, 36–46.
- [12] Martín, J.F.G.; Cuevas, M.; Bravo, V.; Sánchez, S. Ethanol production from olive prunings by autohydrolysis and fermentation with *Candida tropicalis*. *Renew. Energ.* **2010**, *35*, 1602–1608.
- [13] Molina-Alcaide, E.; Yáñez-Ruiz, D.R. Potential use of olive by-products in ruminant feeding: A review. *Anim. Feed Sci. Technol.* **2008**, *147*, 247–264.
- [14] Ragni, M.; Melodia, L.; Bozzo, F.; Colonna, M.A.; Megna, V.; Totoda, F.; Vicenti, A. Use of a de-stoned olive pomace in feed for heavy lamb production. *Ital. J. Anim. Sci.* **2003**, *2*, 485–487.
- [15] Pattara, C.; Cappelletti, G.M.; Cichelli, A. Recovery and use of olive stones: Commodity, environmental and economic assessment. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 1484–1489.
- [16] Dermeche, S.; Nadour, M.; Larroche, C.; Moulti-Mati, F.; Michaud, P. Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochem.* **2013**, *48*, 1532–1552.
- [17] Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1362–1403.
- [18] Freundlich, H.M.F. \Leftarrow ber die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.* **1906**, *57*, 385–470.
- [19] Lagergren, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* **1898**, *24*, 1–39.
- [20] Blanchard, G.; Maunay, M.; Martin, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* **1984**, *18*, 1501–1507.
- [21] Ho, Y.S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Proc. Biochem.* **1999**, *34*, 451–465.
- [22] Foo, K.Y.; Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 2–10.
- [23] Ho, Y.S. Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods. *Pol. J. Environ. Stud.* **2006**, *15*, 81–86.
- [24] Kumar, K.V. Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel. *Dyes Pigments* **2007**, *74*, 595–597.
- [25] Bowman, B.T. Conversion of Freundlich adsorption K values to the mole fraction format and the use of S_Y values to express relative adsorption of pesticides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1982**, *46*, 740–743.
- [26] Azouaou, N.; Sadaoui, Z.; Mokaddem, H. Removal of cadmium from aqueous solution by adsorption on vegetable wastes. *J. Appl. Sci.* **2008**, *8*, 4638–4643.
- [27] Elouear, Z.; Bouzid, J.; Boujelben, N.; Feki, M.; Montiel, A. The use of exhausted olive cake ash (EOCA) as a low cost adsorbent for the removal of toxic metal ions from aqueous solutions. *Fuel* **2008**, *87*, 2582–2589.
- [28] Pagnanelli, F.; Toro, L.; Vegliù, F. Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study. *Waste Manage.* **2002**, *22*, 901–907.
- [29] Chouchène, A.; Jeguirim, M.; Trouvé, G. Biosorption performance, combustion behavior, and leaching characteristics of olive solid waste during the removal of copper and nickel from aqueous solutions. *Clean Technol. Environ. Policy* **2014**, *16*, 979–986.
- [30] Bouzid, J.; Elouear, Z.; Ksibi, M.; Feki, M.; Montiel, A. A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 838–845.
- [31] Pellerà, F.; Giannis, A.; Kalderis, D.; Anastasiadou, K.; Stegmann, R.; Wang, J.-Y.; Gidarakos, E. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions using biochars prepared from agricultural by-products. *J. Environ. Manage.* **2012**, *96*, 35–42.
- [32] Dakiky, M.; Khamis, M.; Manassra, A.; Mer'eb, M. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Adv. Environ. Res.* **2002**, *6*, 533–543.
- [33] Malkoc, E.; Nuhoglu, Y.; Dundar, Y.M. Adsorption of chromium (VI) on pomace-An olive oil industry waste: batch and column studies. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *138*, 142–151.
- [34] El-Hamouz, A.; Hilal, H.S.; Nassar, N.; Mardawi, Z. Solid olive waste in environmental cleanup: Oil recovery and carbon production for water purification. *J. Environ. Manage.* **2007**, *84*, 83–92.
- [35] Al-Anber, Z.A.; Al-Anber, M.A.S. Thermodynamics and kinetic studies of iron(III) adsorption by olive cake in a batch system. *J. Mex. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 108–115.
- [36] Doyurum, S.; Çelik, A. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *138*, 22–28.
- [37] Martín-Lara, M.A.; Hernáinz, F.; Calero, M.; Blázquez, G.; Tenorio, G. Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions. *Biochem. Eng. J.* **2009**, *44*, 151–159.
- [38] Blázquez, G.; Calero, M.; Hernáinz, F.; Tenorio, G.; Martín-Lara, M.A. Equilibrium biosorption of lead(II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. *Chem. Eng. J.* **2010**, *160*, 615–622.
- [39] Gharaibeh, S.H.; Moore, S.V.; Buck, A. Effluent treatment of industrial wastewater using processed solid residue of olive mill products and commercial activated carbon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, *71*, 291–298.
- [40] Elouear, Z.; Bouzid, J.; Boujelben, N.; Ben Amor, R. Study of Adsorbent Derived from Exhausted Olive Pomace for the Removal of Pb²⁺ and Zn²⁺. *Environ. Eng. Sci.* **2009**, *26*, 767–774.
- [41] Nuhoglu, Y.; Malkoc, E. Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 2375–2380.
- [42] Hawari, A.; Rawajfih, Z.; Nsour, N. Equilibrium and thermodynamic analysis of zinc ions adsorption by olive oil mill on solid residues. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168*, 1284–1289.
- [43] Fernando, A.L.; Monteiro, S.; Pinto, F.; Mendes, B. Production of biosorbents from waste olive cake and its adsorption characteristics for Zn ion. *Sustainability* **2009**, *1*, 277–297.
- [44] Ghazy, S.E.; El-Morsy, S.M. Removal of aluminum from water samples by sorption onto powdered activated carbon prepared from olive stones. *Carbonlett.* **2007**, *8*, 191–198.
- [45] Fiol, N.; Villaescusa, I.; Martinez, M.; Miralles, N.; Poch, J.; Serarols, J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *50*, 132–140.
- [46] de Hoces, M.C.; de Castro, F.H.B.; Garcia, G.B.; Rivas, G.T. Equilibrium modeling of removal of cadmium ions by olive stones. *Environ. Prog.* **2006**, *25*, 261–266.
- [47] Salem, Z.; Allia, K. Cadmium biosorption on vegetable biomass. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2008**, *6*, 1–9.
- [48] Rouibah, K.; Meniai, A.-H.; Rouibah, M.T.; Deffous, L.; Bencheikh Lehocine, M. Elimination of chromium (VI) and cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption onto olive stones. *Open Chem. Eng. J.* **2009**, *3*, 41–48.
- [49] Babakhouya, N.; Boughrara, S.; Abad, F. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) ions sorption on mixed sorbents prepared from olive stone and date pit from aqueous solution. *Amer. J. Environ. Sci.* **2010**, *6*, 470–476.
- [50] Aziz, A.; Elandaloussi, E.H.; Belhafaoui, B.; Ouali, M.S.; de Ménorval, L.C. Efficiency of succinylated-olive stone biosorbent on the removal of cadmium ions from aqueous solutions. *Coll. Surf. B: Biointerf.* **2009**, *73*, 192–198.
- [51] Aziz, A.; Ouali, M.S.; Elandaloussi, E.H.; De Menorval, L.C.; Lindheimer, M. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163*, 441–447.

- [52] Kula, I.; Uğurlu, M.; Karaoğlu, H.; Çelik, A. Adsorption of Cd (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 492–501.
- [53] Bohli, T.; Ouederni, A.; Fiol, N.; Villaescusa, I. Uptake of Cd²⁺ and Ni²⁺ metal ions from aqueous solutions by activated carbons derived from waste olive stones. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* **2012**, *3*, 232–236.
- [54] Bohli, T.; Villaescusa, I.; Ouederni, A. Comparative study of bivalent cationic metals adsorption Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu (II) on olive stones chemically activated carbon. *J. Chem. Eng. Proc. Technol.* **2013**, *4*, 1–7.
- [55] Alslaibi, T.M.; Abustan, I.; Ahmad, M.A.; Foul, A.A. Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 589–599.
- [56] Alslaibi, T.M.; Abustan, I.; Ahmad, M.A.; Foul, A.A. Preparation of activated carbon from olive stone waste: Optimization study on the removal of Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, and Zn²⁺ from aqueous solution using response surface methodology. *J. Disper. Sci. Technol.* **2014**, *35*, 913–925.
- [57] Youssef, A.M.; El-Nabarawy, T.; El-Shafey, E.I. Modified activated carbons from olive stones for the removal of heavy metals. *Carbonlett.* **2006**, *7*, 1–8.
- [58] Alslaibi, T.M.; Abustan, I.; Ahmad, M.A.; Foul, A.A. Comparison of activated carbon prepared from olive stones by microwave and conventional heating for iron (II), lead (II), and copper (II) removal from synthetic wastewater. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2014**, *33*, 1074–1085.
- [59] Attia, A.A.; Khedr, S.A.; Elkholi, S.A. Adsorption of chromium ion (VI) by acid activated carbon. *Braz. J. Chem. Eng.* **2010**, *27*, 183–193.
- [60] Blázquez, G.; Calero, M.; Hernáinz, F.; Tenorio, G.; Martín-Lara, M.A. Batch and continuous packed column studies of chromium (III) biosorption by olive stone. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2011**, *30*, 576–585.
- [61] Nieto, L.M.; Alami, S.B.D.; Hodaifa, G.; Faur, C.; Rodríguez, S.; Gimenez, J.A.; Ochando, J. Adsorption of iron on crude olive stones. *Ind. Crop. Prod.* **2010**, *32*, 467–471.
- [62] Hodaifa, G.; Ochando-Pulido, J.M.; Alami, S.B.D.; Rodríguez-Vives, S.; Martínez-Ferez, A. Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *49*, 526–534.
- [63] Martín-Lara, M.A.; Blázquez, G.; Ronda, A.; Pérez, A.; Calero, M. Development and characterization of biosorbents to remove heavy metals from aqueous solutions by chemical treatment of olive stone. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 10809–10819.
- [64] Attia, A.A.; Shouman, M.A.; El-Nabarawy, T. Sorption of Pb²⁺ ions on to activated carbons prepared from olive stones. *Carbonlett.* **2005**, *6*, 141–147.
- [65] Ghazy, S.E.; El-Morsy, S.M.; Sorption of lead from aqueous solution by modified activated carbon prepared from olive stones. *Afr. J. Biotechnol.* **2009**, *8*, 4140–4148.
- [66] Alslaibi, T.M.; Abustan, I.; Ahmad, M.A.; Foul, A.A. Microwave irradiated and thermally heated olive stone activated carbon for nickel adsorption from synthetic wastewater: A comparative study. *AIChE J.* **2014**, *60*, 237–250.
- [67] Uzunosmanoglu, O.; Uyanik, A.; Engin, M.S. The removal of cadmium (II), copper (II) and lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste. *Fresen. Environ. Bull.* **2011**, *20*, 3135–3140.
- [68] Anastopoulos, I.; Massas, I.; Ehaliotis, C. Composting improves biosorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved. *Chem. Eng. J.* **2013**, *231*, 245–254.
- [69] Calero, M.; Pérez, A.; Blázquez, G.; Ronda, A.; Martín-Lara, M.A. Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecol. Eng.* **2013**, *58*, 344–354.
- [70] Hamdaoui, O. Removal of cadmium from aqueous medium under ultrasound assistance using olive leaves as sorbent. *Chem. Eng. Proc.* **2009**, *48*, 1157–1165.
- [71] Awwad, A.M.; Farhan, A.M. Equilibrium, kinetic and thermodynamics of biosorption of lead(II) copper(II) and cadmium(II) ions from aqueous solutions onto olive leaves powder. *Amer. J. Chem.* **2012**, *2*, 238–244.
- [72] Akar, T.; Tosun, I.; Kaynak, Z.; Ozkara, E.; Yeni, O.; Sahin, E. N.; Akar, S.T. An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: dye biosorption potential of untreated olive pomace. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 1217–1225.
- [73] Jamshidi, B.; Ehrampoush, M.H.; Dehvari, M. Utilization of olive kernel ash in removal of RB19 from synthetic textile wastewater. *Environ. Treat. Tech.* **2013**, *1*, 150–156.
- [74] Baccar, R.; Blánquez, P.; Bouzid, J.; Feki, M.; Sarrà, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. *Chem. Eng. J.* **2010**, *165*, 457–464.
- [75] Baccar, R.; Blánquez, P.; Bouzid, J.; Feki, M.; Attiya, H.; Sarrà, M. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by-product. *Fuel Process. Technol.* **2013**, *106*, 408–415.
- [76] Uğurlu, M.; Gürses, A.; Açıkıldız, M. Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2008**, *111*, 228–235.
- [77] Aiouche, F.; Lounici, H.; Belhocine, D.; Grib, H.; Piron, D.L.; Mameri, N. Electro-activation of granular carbon from olive mill solid residue. *Environ. Technol.* **2000**, *21*, 1215–1221.
- [78] Stasinakis, A.S.; Elia, I.; Petalas, A.V.; Halvadakis, C.P. Removal of total phenols from olive-mill wastewater using an agricultural by-product, olive pomace. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *160*, 408–413.
- [79] Abdelkreem, M. Adsorption of phenol from industrial wastewater using olive mill waste. *APCBEE Procedia* **2013**, *5*, 349–357.
- [80] Mameri, N.; Aiouche, F.; Belhocine, D.; Grib, H.; Lounici, H.; Piron, D.L.; Yahiat, Y. Preparation of activated carbon from olive mill solid residue. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2000**, *75*, 625–631.
- [81] Temdrara, L.; Khelifi, A.; Djafer, A.; Addoun, A. Study of development of porosity of activated carbon for elimination of organic pollutant in aqueous solution. Smallwat 3rd International Conference, University of Hassiba Benbouali, Algeria, 2011.
- [82] Aladham, R.A.F. *Removal of polyphenols from olive mill wastewater using activated olive stones*. M.Sc. Thesis, An-Najah National University, Nablus, 2012, Palestine.
- [83] Kütahyalı, C.; Eral, M. Sorption studies of uranium and thorium on activated carbon prepared from olive stones: Kinetic and thermodynamic aspects. *J. Nucl. Mater.* **2010**, *396*, 251–256.
- [84] Omar, H.A.; Abd El-Baset Attia, L. Kinetic and equilibrium studies of cesium-137 adsorption on olive waste from aqueous solutions. *Arab. J. of Nucl. Sci. And Applic.* **2013**, *46*, 58–70.
- [85] El Bakouri, H.; Usero, J.; Morillo, J.; Ouassini, A. Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 4147–4155.
- [86] Iorio, M.; Sannino, F.; de Martino, A.; Pinna, M.V.; Capasso, R. Removal of Cyhalofop acid from aqueous solutions by sorption on polymerin. In *Environmental fate and ecological effects of pesticides*; Re, A.A.M. del, Capri, E., Fragoulis, G., Trevisan, M., Eds.; La Goliardica Pavese: Piacenza, Italy, 2007; 607–613.
- [87] Berrios, M.; Martín, M.Á.; Martín, A. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, *18*, 780–784.
- [88] Nesseris, G.K.; Stasinakis, A.S. Investigation of municipal and olive mill wastewater co-treatment in activated sludge-powdered

- activated carbon (AS-PAC) systems. *J. Chem. Technol. Biot.* **2012**, *87*, 540–545.
- [89] Eroglu, H.; Yapici, S.; Nuhoglu, C.; Varoglu, E. Biosorption of Ga-67 radionuclides from aqueous solutions onto waste pomace of an olive oil factory. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 729–738.
- [90] Yapici, S.; Eroglu, H.; Varoglu, E. Bio-sorption of Tl-201 radionuclide on olive pomace. *Appl. Radiat. Isotopes* **2011**, *69*, 614–622.
- [91] Ramesh, A.; Lee, D.J.; Wong, J.W.C. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *J. Coll. Interf. Sci.* **2005**, *291*, 588–592.
- [92] Singha, B.; Naiya, T.; Bhattacharya, A.; Das, S. Cr(VI) ions removal from aqueous solutions using natural adsorbents – FTIR studies. *J. Environ. Protect.* **2011**, *2*, 729–735.
- [93] Albadarin, A.B.; Al-Muhtaseb, A.H.; Al-laqtah, N.A.; Walker, G.M.; Allen, S.J.; Ahmad, M.N.M. Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chem. Eng. J.* **2011**, *169*, 20–30.
- [94] Shen, Y.S.; Wang, S.L.; Huang, S.T.; Tzou, Y.M.; Huang, J.H. Biosorption of Cr(VI) by coconut coir: spectroscopic investigation on the reaction mechanism of Cr(VI) with lignocellulosic material. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *179*, 160–165.
- [95] Albadarin, A.B.; Mangwandi, C.; Walker, G.M.; Allen, S.J.; Ahmad, M.N.; Khraishah, M. Influence of solution chemistry on Cr(VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. *J. Environ. Manage.* **2013**, *114*, 190–201.
- [96] Schneider, R.M.; Cavalin, C.F.; Barros, M.A.S.D.; Tavares, C.R.G. Adsorption of chromium ions in activated carbon. *Chem. Eng. J.* **2007**, *132*, 355–362.
- [97] Ronda, A.; Martín-Lara, M.Á.; Blázquez, G.; Bachs, N.M.; Calero, M. Copper biosorption in the presence of lead onto olive stone and pine bark in batch and continuous systems. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2014**, *33*, 192–204.
- [98] Ronda, A.; Martín-Lara, M.A.; Calero, M.; Blázquez, G. Analysis of the kinetics of lead biosorption using native and chemically treated olive tree pruning. *Ecol. Eng.* **2013**, *58*, 278–285.
- [99] Blázquez, G.; Martín-Lara, M.A.; Tenorio, G.; Calero, M. Batch biosorption of lead(II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 170–177.
- [100] Şengil, İ.A.; Özacar, M. Competitive biosorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 1488–1494.
- [101] Hui, K.S.; Chao, C.Y.H.; Kot, S.C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *127*, 89–101.
- [102] Vijayaraghavan, J.; Basha, S.J.S.; Jegan, J. A review on efficacious methods to decolorize reactive azo dye. *J. Urban Environ. Engng.* **2013**, *7*, 30–47.
- [103] Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1061–1085.
- [104] Banat, F.; Al-Asheh, S.; Al-Ahmad, R.; Bni-Khalid, F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 3017–3025.
- [105] Ioannou, Z.; Simitzis, J. Production of carbonaceous adsorbents from agricultural by-products and novolac resin under a continuous countercurrent flow type pyrolysis operation. *Bioresour. Technol.* **2013**, *129*, 191–199.
- [106] Aksu, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Proc. Biochem.* **2005**, *40*, 997–1026.
- [107] Ahmaruzzaman, Md. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Adv. Coll. Interf. Sci.* **2008**, *143*, 48–67.
- [108] Ioannou, Z.; Simitzis, J. Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171*, 954–964.
- [109] El-Sheikh, H.; Newman, A.P.; Said, A.J.; Alzawahreh, A.M.; Abu-Helal, M.M. Improving the adsorption efficiency of phenolic compounds into olive wood biosorbents by pre-washing with organic solvents: Equilibrium, kinetic and thermodynamic aspects. *J. Environ. Manage.* **2013**, *118*, 1–10.
- [110] Nouri, H.; Ouederni, A. Modeling of the dynamics adsorption of phenol from an aqueous solution on activated carbon produced from olive stones. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* **2013**, *4*, 254–261.
- [111] Bohli, T.; Fiol, N.; Villaescusa, I.; Ouederni, A. Adsorption on activated carbon from olive stones: Kinetics and equilibrium of phenol removal from aqueous solution. *J. Chem. Eng. Proc. Technol.* **2013**, *4*, 165.
- [112] Das, N. Remediation of radionuclide pollutants through Biosorption – an overview. *Clean-Soil Air Water* **2012**, *40*, 16–23.
- [113] López-Piñeiro, A.; Peña, D.; Albarrán, A.; Becerra, D.; Sánchez-Llerena, J. Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with olive mill waste of different degrees of organic matter maturity. *J. Environ. Manage.* **2013**, *122*, 76–84.
- [114] Cabrera, A.; Cox, L.; Velarde, P.; Koskinen, W.C.; Cornejo, J. Fate of diuron and terbuthylazine in soils amended with two-phase olive oil mill waste. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 4828–4834.
- [115] Cabrera, A.; Cox, L.; Fernández-Hernández, A.; Civantos, C.G.O.; Cornejo, J. Field appraisalment of olive mills solid waste application in olive crops: effect on herbicide retention. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2009**, *132*, 260–266.
- [116] López-Piñeiro, A.; Albarrán, A.; Cabrera, D.; Peña, D.; Becerra, D. Environmental fate of terbuthylazine in soils amended with fresh and aged final residue of the olive-oil extraction process. *Int. J. Environ. Res.* **2012**, *6*, 933–944.
- [117] López-Piñeiro, A.; Cabrera, D.; Albarrán, A.; Peña, D. Influence of two-phase olive mill waste application to soil on terbuthylazine behaviour and persistence under controlled and field conditions. *J. Soil. Sediment.* **2011**, *11*, 771–782.
- [118] Delgado-Moreno, L.; Peña, A. Sorption/desorption behaviour of sulfonylurea herbicides as affected by the addition of fresh and composted olive cake to soil. *Weed Res.* **2008**, *48*, 461–469.
- [119] Delgado-Moreno, L.; Almendros, G.; Peña, A. Raw or incubated olive-mill wastes and its biotransformed products as agricultural soil amendments-effect on sorption-desorption of triazine herbicides. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 836–843.
- [120] Delgado-Moreno, L.; Peña, A.; Almenbros, G. Contribution by different organic fractions to triazines sorption in Calcaric Regosol amended with raw and biotransformed olive cake. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *174*, 93–99.
- [121] Albarrán, A.; Celis, R.; Hermosín, M.C.; López-Piñeiro, A.; Ortega-Calvo, J.J.; Cornejo, J. Effects of solid olive-mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. *Soil Use Manage.* **2003**, *19*, 150–156.
- [122] Albarrán, A.; Celis, R.; Hermosín, M.C.; López-Piñeiro, A.; Cornejo, J. Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere* **2004**, *54*, 717–724.
- [123] López-Piñeiro, A.; Cabrera, D.; Peña, D.; Albarrán, A.; Nunes, J. M.R. Phosphorus adsorption and fractionation in a two-phase olive mill waste amended soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2009**, *73*, 1539–1544.
- [124] López-Piñeiro, A.; Albarrán, A.; Cabrera, D.; Peña, D.; Nunes, J. M.R. De-oiled two-phase olive mill waste application impact on phosphorus sorption and fractionation in a Mediterranean soil under olive production. *Soil Sci.* **2011**, *176*, 22–32.
- [125] Redondo-Gómez, S.; Cox, L.; Cornejo, J.; Figueroa, E. Combined effect of diuron and simazine on photosystem II photochemistry in a sandy soil and soil amended with solid olive-mill waste. *J. Environ. Sci. Health B* **2007**, *422*, 49–254.
- [126] Gámiz, B.; Celis, R.; Cox, L.; Hermosín, M.C.; Cornejo, J. Effect of olive-mill waste addition to soil on sorption,

- persistence, and mobility of herbicides used in Mediterranean olive groves. *Sci. Total Environ.* **2012**, *429*, 292–299.
- [127] Gámiz, B.; Celis, R.; Hermosín, M.C.; Cornejo, J. Effect of olive-mill waste addition to agricultural soil on the enantioselective behavior of the chiral fungicide metalaxyl. *J. Environ. Manage.* **2013**, *128*, 92–99.
- [128] Peña, D.; Albarrán, Á.; López-Piñero, A.; Rato-Nunes, J.M.; Sánchez-Llerena, J.; Becerra, D. Impact of oiled and de-oiled olive mill waste amendments on the sorption, leaching, and persistence of S-metolachlor in a calcareous clay soil. *J. Environ. Sci. Health B* **2013**, *48*, 767–775.
- [129] Wauchope, R.D.; Yeh, S.; Linders, J.B.; Kloskowski, R.; Tanaka, K.; Rubin, B.; Katayama, A.; Kördel, W.; Gerstl, Z.; Lane, M.; Unsworth, J.B. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest. Manag. Sci.* **2002**, *58*, 419–445.
- [130] Koskinen, W.C.; Harper, S.S. The retention processes: mechanisms. In *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling*; Chang, H.H., Ed., Soil Science Society of America: Madison, Wisconsin, 1990; 51–77.
- [131] Liu, X.; Lee, D.J. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. *Biore-sour. Technol.* **2014**, *160*, 24–31.
- [132] Hawari, A.; Khraisheh, M.; Al-Ghouti, M.A. Characteristics of olive mill solid residue and its application in remediation of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution: Mechanistic study. *Chem. Eng. J.* **2014**, *251*, 329–336.

Appendix

Table A1. Thermodynamic parameter estimates for the biosorption of different pollutants onto various olive oil industry wastes and by-products.

Biosorbent	T (K)	Expression	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	Reference
Ash from exhausted olive cake (<100 μm)	283	van't Hoff, ln(b _L) vs $\frac{1}{T}$	-20.93	124.15	14.90	[27]
	296		-21.89			
Olive cake (washed with DW, dried at RT, ground, sieved, 132-212 μm)	313	van't Hoff, ln(K _d) vs $\frac{1}{T}$	-23.14	133.00	31.58	[36]
	308		-9.57			
Activated carbon from olive stone activated with ZnCl ₂ 20% w/w (< 48 mesh)	293	van't Hoff, ln($\frac{q_e}{C_e}$) vs $\frac{1}{T}$	-8.76	-285.29	-92.31	[52]
	303		-5.91	-231.02	-75.72	
Succinylated olive stones treated with NaHCO ₃ (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, washed with acetone, dried, < 0.5 mm)	313	van't Hoff, ln($\frac{q_e}{C_e}$) vs $\frac{1}{T}$	-3.61	-	-	
	293		-28.50	11.18	-25.25	[50]
	308		-28.67			
Chemically-modified with H ₂ SO ₄ and 0.1 M NaOH olive stones (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, dried at 105°C, < 250 μm)	318	van't Hoff, ln($\frac{q_e}{C_e}$) vs $\frac{1}{T}$	-28.78	-139.1	-67.6	[51]
	298		-26.2			
	308		-24.8			
Olive leaves powder (washed with water, dried at RT, ground, sieved, < 44 44 μm, mu,m, dried at 60°C for 24 h)	318	van't Hoff, ln($\frac{q_e}{C_e}$) vs $\frac{1}{T}$	-23.4	67.43	17.38	[71]
	293		-2.38			
	303		-3.05			
Olive mill solid residue (dried at 50°C, ground, sieved, 0.84-1.18 mm)	313	-	-3.75	123.5	0.038	[132]
	298		-0.55			
	308		-2.93			
Ash from olive pomace (< 100 μm)	328	van't Hoff, ln($\frac{q_e}{C_e}$) vs $\frac{1}{T}$	-2.95	130.96	18.12	[30]
	283		-20.79			
	296		-21.88			
Olive leaves powder (washed with water, dried at RT, ground, sieved, < 44 44 μm, mu,m, dried at 60°C for 24 h)	313	van't Hoff, ln($\frac{q_e}{C_e}$) vs $\frac{1}{T}$	-23.14	68.95	18.14	[71]
	293		-2.07			
	303		-2.52			

(Continued on next page)

Table A1. Thermodynamic parameter estimates for the biosorption of different pollutants onto various olive oil industry wastes and by-products. (Continued)

Biosorbent	T (K)	Expression	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	Reference
Olive pomace (washed with DW, dried at RT, ground, 0.15-0.25 mm)	313	van't Hoff, $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ vs $\frac{1}{T}$	-3.46	34.80	0.012	[33]
	298		-2.06			
Olive cake (washed with hot-cool deionized water, dried at 100°C, ground)	318	Van't Hoff, $\ln(b_L)$ vs $\frac{1}{T}$	-0.88	19.9	-10.83	[35]
	333		-0.21			
	301		-16.87			
Olive stone (< 4.8 mm, washed with cold-hot water, dried at 60°C)	308	van't Hoff, $\ln(K_d)$ vs $\frac{1}{T}$	-16.88	92.0	9.12	[62]
	318		-17.29			
	278		-17.00			
	293		-18.40			
	303		-18.90			
Olive mill solid residue (dried at 50°C, ground, sieved, 0.84-1.18 mm)	323	van't Hoff, $\ln(K_d)$ vs $\frac{1}{T}$	-20.80	90.8	8.60	[132]
	343		-23.20			
	278		-17.20			
	298		-2.98			
Ash from exhausted olive pomace (< 100 μm)	308	van't Hoff, $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ vs $\frac{1}{T}$	-5.33	101.04	6.85	[40]
	328		-5.46			
	283		-22.2			
Olive cake (washed with DW, dried at RT, ground, sieved, 132-212 μm)	296	van't Hoff, $\ln(K_d)$ vs $\frac{1}{T}$	-23.22	199.00	44.53	[36]
	313		-24.55			
	303		-15.86			
Olive tree pruning waste (washed with DW, dried at 50°C, ground, sieved, < 0.5 mm)	298	ΔG^0 vs T $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$	-23.46	11.34	-19.80	[99]
	313		-22.80			
	333		-23.84			
Compost of olive tree pruning waste (washed with DW, dried at 50°C, ground, sieved, < 0.5 mm)	283	ΔG^0 vs T $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$	-21.16	58.50	-4.98	[68]
	298		-22.96			
	333		-24.30			
	283	ΔG^0 vs T $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$	-21.96	92.00	4.38	
	298		-22.49			
	333		-26.39			

(Continued on next page)

Table A1. Thermodynamic parameter estimates for the biosorption of different pollutants onto various olive oil industry wastes and by-products. (Continued)

Biosorbent	T (K)	Expression	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	Reference
Olive leaves powder (washed with water, dried at RT, ground, sieved, < 44 μ m, mu:m, dried at 60°C for 24 h)	293	van't Hoff, $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ vs $\frac{1}{T}$	-2.66	69.62	17.76	[71]
	303		-3.33			
	313		-4.06			
Olive mill solid residue (dried at 50°C, ground, sieved, 0.84-1.18 mm)	298	-	+0.95	-18.7	-0.0052	[132]
	308		+0.44			
	328		+0.31			
Olive pomace (washed with DW, dried at RT, ground, 0.15-0.25 mm)	298	van't Hoff, $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ vs $\frac{1}{T}$	-3.28	110.57	29.78	[41]
	318		-5.33			
	333		-7.16			
Ash from exhausted olive cake (< 100 μ m)	283	van't Hoff, $\ln(b_L)$ vs $\frac{1}{T}$	-19.13	103.89	10.96	[27]
	296		-19.79			
	313		-21.13			
Olive tree pruning waste (washed with DW, dried at 50°C, ground, sieved, < 0.5 mm)	283	ΔG^0 vs T $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$	-17.22	56.8	-0.60	[68]
	298		-16.73			
	333		-19.74			
Compost of olive tree pruning waste (washed with DW, dried at 50°C, ground, sieved, < 0.5 mm)	283		-16.76	112.8	15.07	
	298		-18.48			
	333		-22.44			
Ash from exhausted olive pomace (< 100 μ m)	283	van't Hoff, $\ln(b_L)$ vs $\frac{1}{T}$	-19.33	84.09	4.77	[40]
	296		-20.21			
	313		-21.38			
Olive pomace (washed with DW, dried at 80°C, crushed, sieved, < 150 μ m)	293	van't Hoff, $\ln(b_L)$ vs $\frac{1}{T}$	-30.14	155.74	15.52	[72]
	303		-31.69			
	313		-33.25			
	323		-34.80			
Activated carbon from exhausted olive cake (washed with hot DW up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, dried at 105°C, ground, sieved, 100-160 μ m)	288	van't Hoff, $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ vs $\frac{1}{T}$	-0.14	169.70	49.02	[74]
	298		-1.56			
	310		-3.60			
Activated carbon from exhausted olive cake (100-160 μ m mu:m)	288	van't Hoff, $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ vs $\frac{1}{T}$	47.503	178.12	53.46	[75]
	298		47.075			

(Continued on next page)

Table A1. Thermodynamic parameter estimates for the biosorption of different pollutants onto various olive oil industry wastes and by-products. (Continued)

Biosorbent	T (K)	Expression	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	Reference
Chemical-(ZnCl ₂) activated carbon from olive stones	313		46.754			
	288	Clausius-Clapeyron	-6.92	-9.670	-9.700	[76]
Chemically modified with H ₂ SO ₄ and 0.1 M NaOH olive stones (washed with DW up to stabilization of the pH in the leachate to around 7.0, dried at 105°C, < 250 µm)	298		-7.50	-7.790	-5.120	
	308		-7.58			
	298	van't Hoff, $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ vs $\frac{1}{T}$	-29.2	155.3	17.1	[51]
Raw olive wood	308		-30.8			
	318		-32.3			
	303	van't Hoff, $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ vs $\frac{1}{T}$	-5.7	-139.1	-47.8	[109]
	323		-2.6			
	343		-0.1			
	303		-1.9	39.6	9.2	
	323		-5.5			
	343		-3.3			
	303		-5.1	-113.3	-39.2	
	323		-2.3			
343		-0.6				
2-Chlorophenol	303		-5.1	-118.5	-40.9	
	323		-2.1			
	343		-0.5			
	303		-3.2	-99.2	-33.2	
2-Nitrophenol	323		-1.0			
	343		0.8			
4-Nitrophenol	303		-3.8	-86.5	-29.8	
	323		-1.4			
2,4-Dinitrophenol	343		-0.4			
	303		-3.8	-49.3	-18.5	
Activated carbon from olive stones via chemical activation by ZnCl ₂ and carbonization temperature 500°C	323		-2.1			
	343		-1.9			
U ⁺⁶	288	van't Hoff, $\ln(K_d)$ vs $\frac{1}{T}$	-20.76	130.0	16.59	[83]
Th ⁺⁴	303		-22.71			
	313		-24.00			
	323		-25.30			
	288		-15.73	80.0	7.42	
	303		-16.94			
	313		-17.74			
323		-18.54				

(Continued on next page)

Table A1. Thermodynamic parameter estimates for the biosorption of different pollutants onto various olive oil industry wastes and by-products. (Continued)

<i>Biosorbent</i>		<i>T (K)</i>	<i>Expression</i>	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	<i>Reference</i>
Olive pomace (washed with DW, dried at RT, ground, sieved, 0.150-0.212 mm)	Ga-67	283	ΔG^0 vs T $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$	-9.18	-206.6	-68.54	[89]
		293		-8.49			
		303		-6.78			
Olive pomace (washed with DW, dried at RT, ground, sieved, 0.150-0.212 mm)	TI-201	313		-2.87			[90]
		283	ΔG^0 vs T $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$	-5.70	-72.2	-26.20	
		293		-5.09			
Acid-treated olive stones (washed with ultrapure water, dried at 100°C for 12 h, sieved, 63-100 μ m)	Aldrin	303		-4.04			
		313		-3.64			
		283	van't Hoff, $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ vs $\frac{1}{T}$	-6.50	-81.18	-29.42	[85]
		288					
		293					
Dieldrin		288		-6.15			
		293		-5.56			
		298		-5.07			
		303		-4.77			
		308		-4.45			
		313		-4.12			
		283		-5.42	-103.05	-34.39	
		288		-4.69			
		293		-4.01			
		298		-3.57			
Endrin		303		-3.04			
		308		-2.71			
		313		-2.29			
		283		-3.53	-76.77	-25.31	
		288		-3.24			
		293		-2.82			
		298		-2.53			
		303		-2.04			
		308		-1.67			
		313		-1.24			



Composting improves biosorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved



I. Anastopoulos, I. Massas*, C. Ehaliotis

Laboratory of Soils and Agricultural Chemistry, Department of Natural Resources and Agricultural Engineering, Agricultural University of Athens, 75 Iera Odos Str., 11855 Athens, Greece

HIGHLIGHTS

- Composting of olive tree pruning waste (OTPW) improved sorption characteristics of heavy metals.
- Ni^{2+} biosorption was multiply lower compared to biosorption of Pb^{2+} on both OTPW and composted OTPW.
- Composting led to stronger sorption mechanisms and higher sorption at elevated temperatures.
- Biosorption was well described by Langmuir isotherm.
- Composting led to consistent behavior under ion competition for exchange sites.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 May 2013

Received in revised form 9 July 2013

Accepted 10 July 2013

Available online 17 July 2013

Keywords:

Olive tree pruning waste

Composting

Biosorption

Pb

Ni

Isotherms

ABSTRACT

Composting may alter the sorption properties of organic materials deriving from renewable sources. The widely available olive tree pruning waste (OTPW) and its composted form (COTPW) were comparatively tested for Pb^{2+} and Ni^{2+} removal in single- and double-metal systems. Pb^{2+} biosorption was higher than that of Ni^{2+} and increased metal biosorption was observed up to pH 5.0. The process followed pseudo-second order kinetics and described by the Langmuir isotherm. Surface area, total pore volume and zeta potential values were increased following composting, while cation exchange capacity was over-doubled (from 37.6 to 87.4 $cmol_c kg^{-1}$) leading to higher Pb^{2+} and Ni^{2+} biosorption and improved biosorption at elevated temperatures. There was 144%, 78%, and 148% increase in the maximum sorption capacity for Pb^{2+} and 29%, 59%, and 108% for Ni^{2+} at 10, 25 and 60 °C respectively. FTIR analysis indicated significant shifts in the chemical structure of OTPW as a result of composting, in line with oxidative decomposition processes. Among the desorption solutions tested, HNO_3 and EDTA showed maximum recovery of both metals. Physisorption of both metals was greatly reduced by composting, leading to a biosorbent that retained Pb^{2+} and Ni^{2+} more efficiently. The suppressive effect of Ni^{2+} on Pb^{2+} sorption on OTPW throughout the whole range of Pb^{2+} concentrations, and the suppressive effect of Pb^{2+} on Ni^{2+} sorption at low Ni^{2+} concentrations were both alleviated when composted OTPW was used. Overall, OTPW proved to be a highly efficient biosorbent, especially for Pb^{2+} , and composting resulted in multifunctional improvement of sorption characteristics.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It is well recognized that heavy metals are persistent environmental contaminants that may not be degraded; they enter the food chain and accumulate in tissues of various organisms, causing numerous diseases and disorders [1,2]. High heavy metal concentrations in wastewaters derived from municipalities and from various industries have resulted in serious global environmental issues. Polluted wastewater must be depurated and returned to water receptors or to land [3].

Lead is one of the most toxic heavy metals on earth, widely used in many industrial processes [4]. Lead poisoning causes severe damage to humans, particularly to the kidneys, liver and brain, and may affect the nervous and the reproductive systems [5].

Galvanization, smelting, mining, painting, steam–electric power generation, dyeing, battery manufacturing and metal finishing may lead to water pollution by nickel [6]. Nickel may cause allergic reactions especially following dermal contact, while increased Ni^{2+} concentration in the human body may lead to lung, nasal and paranasal sinus cancer [7].

Many techniques are used for the removal of heavy metals from wastewater, for example ion exchange, coagulation, adsorption on activated carbon, chemical precipitation, electrochemical

* Corresponding author. Tel.: +30 210 5294098; fax: +30 210 5294092.

E-mail address: massas@aua.gr (I. Massas).

operations and filtration [8]. However, these techniques have drawbacks related to high implementation costs, incomplete metal removal and the production of toxic waste in several cases [7]. Low cost, efficient and safe technologies for wastewater treatment are needed to protect the environment and public health.

The process of biosorption has emerged as an alternative, efficient method to remove heavy metals from wastewater. It is based on passive sorption and/or complexation of metal ions on biomass materials [9], preferably derived from renewable sources. The main advantages of biosorption techniques include reusability of the biosorbent, low operating cost and lack of secondary by-products or chemical additives [10]. Several biosorbents have already been used for the decontamination of wastewater and many of them are based on lignocellulosic materials [11]. To improve the adsorption capacity of biosorbents, physical treatments (heating/boiling, freezing/thawing, drying and freeze-drying) or chemical treatments (basic solutions, mineral and organic acid solutions, organic compounds and oxidizing agents) are applied [12–14].

Composting is based on aerobic self-heating oxidation processes carried out by diverse microbial consortia and is applied on organic raw materials used as microbial substrates. These processes lead to partly decomposed, humified and stabilized organic materials that are commonly used as amendments to improve soil properties. However, little attention has been paid so far on the potential of composting processes to improve the properties of biosorbents.

The use of by-products from the olive oil industry as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, is reported in a number of studies [15–20]. Olive tree pruning waste (OTPW) is produced in vast amounts in olive oil producing countries, and is usually set on fire in the fields at the end of the pruning season; an environmentally damaging practice contributing to greenhouse gas production. However, the alternative use of this material as a biosorbent has received relatively minor attention so far. The role of OTPW as a biosorbent of heavy metals has been investigated by Blázquez et al. [21] for Pb^{2+} , and by Uzunosmanoglu et al. [22] for Cd^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} .

The purpose of the present work was to study the ability of composting to alter biosorption of heavy metals by widely available and renewable lignocellulosic materials. OTPW was composted following a typical aerobic self-heating composting process and the potential of OTPW and its composted form (COTPW) to remove Pb^{2+} and Ni^{2+} from single- and double-metal ion aqueous solutions were comparatively investigated. The sorption–desorption mechanisms involved were examined by batch experiments, whereas the application of kinetics models and FTIR spectra highlighted the effects of composting on the sorption properties of OTPW.

2. Materials and methods

2.1. Preparation and main properties of the biosorbents

Olive tree pruning waste (OTPW) was collected, chopped, rinsed with distilled water, and oven dried at 50 °C. OTPW was subsequently ground and sieved to a particle size <0.5 mm.

Compost production: 180 kg of chopped OTPW were put in a compost bin (80 × 80 × 90) and placed on top of a synthetic screen to contain the material inside the bin, and to allow for passive bottom-to-top aeration. 2.8 kg of ammonium nitrate (34.5% N) was added to satisfy microbial N needs at initial composting stages. Temperature and humidity were checked on a regular basis. Turnings were carried out each time temperature in the center of the pile fell to around 30 °C. During the first 4 months (stabilization period) temperatures ranged from 29.2 to 60.1 °C. Throughout

the next 2 months (compost maturation period) temperatures varied from 24.5 to 28.3 °C. Mature compost (COTPW) was collected, rinsed with distilled water and oven dried at 50 °C. COTPW was subsequently ground and sieved to a particle size <0.5 mm in exactly the same way OTPW was treated. OTPW and COTPW biosorbents are collectively abbreviated as (C)-OTPW.

2.2. Chemicals and equipment

All chemicals used in this work were of analytical reagent grade. The stock metal solutions were prepared by dissolving the appropriate amounts of $Pb(NO_3)_2$ and $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in distilled water. Metal concentrations in the samples were determined by using a Varian SpectraA300 Atomic Absorption spectrophotometer and the organic functional groups of (C)-OTPW were determined by a Nicolet 6700 FTIR spectrometer. The surface charges of (C)-OTPW at different pH values of 2.0–7.0 range were recorded using a nano Zeta-sizer apparatus (Malvern Instruments Ltd.).

2.3. Batch experiments

Batch adsorption experiments were conducted by adding 0.1 g of (C)-OTPW in 30 ml of a solution containing the heavy metal ion in the appropriate concentration. All experiments were carried out in triplicate (except for the contact time test that was carried out in duplicate) and the mean values were used for model fitting.

The effect of pH on the biosorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} on (C)-OTPW was tested at a 2–6 pH range (adjusted by 0.1 M HNO_3 or NaOH) using a metal concentration of 100 mg/L at 25 °C and following 24 h of equilibration on an horizontal shaker at 125 rpm.

The influence of contact time was investigated using a metal concentration of 100 mg/L at 25 °C following equilibration for periods of 5–300 min on a horizontal shaker at 125 rpm.

The biosorption isotherms were studied at pH 5.0, with metal concentrations at start-time ranging from 50 to 500 mg/L at 10, 25 and 60 °C.

To determine the main active functional groups on (C)-OTPW, samples were subjected to Fourier Transform Infrared spectral analysis (FTIR) in the region of 4000–400 cm^{-1} .

The amount of biosorbed heavy metal per unit of biosorbent mass at time t (q_t) was calculated as follows:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (1)$$

where C_i (mg/L) is the concentration of the metal ion in the initial solution and C_t (mg/L) is the final metal concentration in solution at time t . V (L) is the solution volume and m (g) is the dry weight of the biosorbent.

Distilled water, 0.1 M EDTA, 0.1 M HCl, 0.1 M HNO_3 and 0.1 M $NaNO_3$ were used to recover the biosorbed Pb^{2+} and Ni^{2+} after (C)-OTPW equilibration for 24 h with a 100 mg/L solution of either Pb^{2+} or Ni^{2+} at pH 5.0 and 25 °C.

The effect of the presence of both metals in the equilibrating solutions on the sorption of either Pb^{2+} or Ni^{2+} on (C)-OTPW was examined by solutions having a constant 1:1 Pb/Ni concentration ratio over the 50–500 mg/L concentration range. This double biosorption process of metal ions was accomplished under the same operating conditions as for the single-metal systems.

3. Results and discussion

3.1. General composting effects

Properties of OTPW and COTPW are presented in Table 1. OTPW is rich in lignin and carbon compounds bound by lignin that are

Table 1
Characteristics of OTPW and COTPW.

	Biosorbent		Method
	OTPW	COTPW	
pH	5.56	7.42	1-to-5 w/v slurry in water [23]
Organic matter (g/kg)	974	924	Loss-on-ignition [23]
Organic carbon (g/kg)	564.9	535.9	Estimated as 58% of organic matter
N _{total} (%)	0.88	2.23	Kjeldahl procedure [24]
C/N	64.2	24.03	
C.E.C. (cmol _c /kg)	37.6	87.4	CH ₃ COONa [24]
Exchangeable cations (cmol _c /kg)			CH ₃ COONH ₄
Na ⁺	0.85	1.28	
K ⁺	13.42	19.35	
Ca ²⁺	11.84	43.35	
Mg ²⁺	9.79	15.85	
Surface area (m ² /g)	3.3	3.9	BET
Total pore volume (ml/g)	0.008	0.012	BET

highly resistant to (or protected from) biological degradation [25]. However, COTPW showed a low C/N ratio, and decomposition producing carboxyl and/or phenolic hydroxyl surface groups with negative charges is probably responsible for the high CEC value of COTPW, which is also an indicator of compost maturity [26]. Composting also increased the surface area and the total pore volume of the mature composted material (Table 1).

The pH increased from 5.6 for OTPW to 7.4 for (C)-OTPW an effect attributed to the accumulation of basic cations during decomposition [27] and to the mineralization of compounds such as protein, amino acids and peptides to ammonia [28].

3.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis

FTIR spectroscopy provided information on the chemical structure of the tested materials. The (C)-OTPW FTIR spectra are presented in Fig. 1 and the relative band assignments in Table 2. A shift of bands at 3404, 2935 and 1426 cm⁻¹ to lower frequencies and lack of peaks at 1374, 1160 and 1110 cm⁻¹ appeared in the COTPW compared to the OTPW spectra. The band which is assigned to carboxylic groups at 1324 cm⁻¹ shifted to higher frequencies and the band at 1737 cm⁻¹ decreased possibly due to ester breakdown which is typical in composted materials [31]. The microbial transformation of aliphatic structures and carbohydrates such as polysaccharides during OTPW composting is in line with such changes [33]. The band at 1653 exhibited a shift to 1654 cm⁻¹ suggesting the rise of aromatic compounds, potentially amides. Moreover, a new peak appeared in the COTPW spectra at

1126 cm⁻¹ that can be attributed to aromatic ethers. No change in bands related to lignin was observed (1507 cm⁻¹). These changes in FTIR spectra indicate that easily degradable organic matter constituents such as aliphatic chains and polysaccharides are chemically or biologically oxidized, leading to increased aromatic structures of high stability [32].

3.3. Effect of pH

The effect of the initial solution pH value on the sorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ ions on (C)-OTPW at equilibrium was investigated between pH 2.0 and 6.0, and is presented in Fig. 2a and b. It is well known that the solution pH significantly affects metal sorption due to adsorbent surface alterations and to metal chemistry modifications [36]. Sorption of both metals on OTPW increased up to pH 3.0 and 4.0 for Pb²⁺ and Ni²⁺ respectively; it remained practically constant up to pH 5.0, but tended to decrease at pH 6.0 (Fig. 2). A similar pH effect on the equilibrium sorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ ions on COTPW was also noticed. These results are in line with experimental data obtained for a variety of biosorbents; for example data by Pelit et al. [37], show high biosorption for Pb²⁺ on natural spider silk at pH > 3.0, and data by Javaid et al. [38], show decreased biosorption of Ni²⁺ on *Pleurotus ostreatus* biomass at pH < 4.0. Dekhil et al. [39] studied the biosorption of Pb²⁺ by the macroalga *Caulerpa racemosa* at pH > 5.0, and attributed the observed Pb²⁺ biosorption decline to the formation of soluble hydroxylated complexes of Pb²⁺ ions that altered Pb²⁺ reaction with the active sites and led to decreased metal retention capacity.

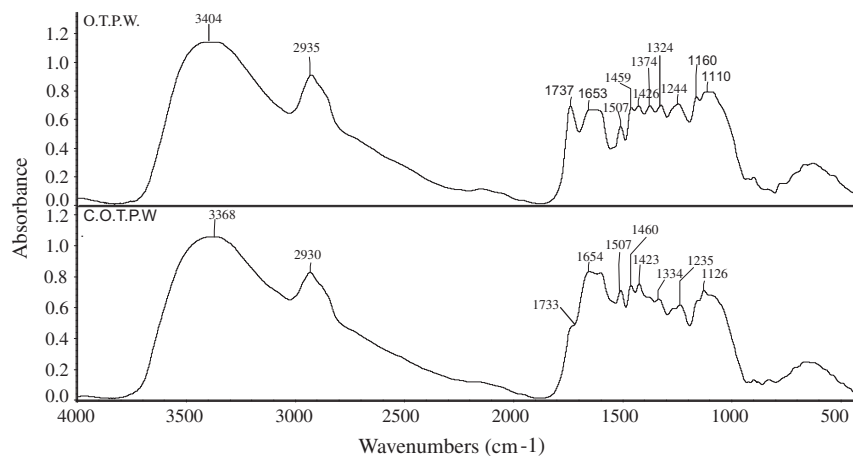


Fig. 1. FTIR spectra of (C)-OTPW.

Table 2
Assignment of FTIR bands to (C)-OTPW surface functional groups.

OTPW (cm ⁻¹)	COTPW (cm ⁻¹)	Functional groups	References
3404	3368	O–H stretch, bonded and non-bonded hydroxyl groups	[29]
2935	2930	Aliphatic C–H stretching in methyl and methylene group	[30]
1737	1733	C=O, esters	[31]
1653	1654	C=O (amide I, carboxylates), C=C (aromatic ring modes, alkenes)	[32]
1507	1507	Aromatic skeleton-lignin	[29]
1459	1460	C–H deformation (asymmetry in methyl groups)	[30]
1426	1423	Aliphatic structures, carboxylic acids (COO ⁻), phenol groups	[29,33]
1374	–	Aliphatic C–H stretching in methyl and phenol OH	[30]
1324	1334	Carboxylic acids	[34]
1244	1235	Carboxylic acids (C–O)	[29]
1160	–	C–O–C Polysaccharides	[29]
–	1126	Aromatic ethers	[35]
1110	–	C–O–C Polysaccharides	[29]

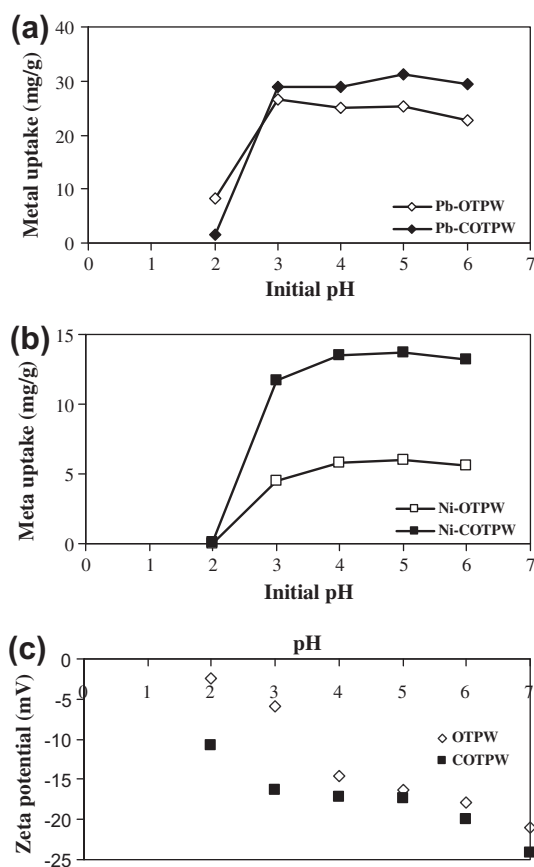


Fig. 2. Effect of the initial pH on biosorption of (a) Pb²⁺ and (b) Ni²⁺, on (C)-OTPW. Experimental conditions: initial concentration 100 mg/L, contact time 24 h, biosorbent/solution ratio 0.1 g/0.03 L, agitation rate 125 rpm, temperature 25 °C ($n = 3$). (c) Zeta potential of (C)-OTPW at different pH values.

Additionally, Deng et al. [40], studying the sorption-desorption of Pb²⁺ on the green algae *Cladophora fascicularis*, concluded that at pH 6.0 the Pb²⁺ was removed from the solution by deposition. Similar results for Ni²⁺ were also reported by Gupta et al. [41], who observed lower Ni²⁺ biosorption on *Oedogonium hatei* at pH > 5.0.

At pH 2.0 the biosorption capacity of (C)-OTPW was dramatically lowered for Pb²⁺ and it was practically zero for Ni²⁺. This is attributed to (a) increased concentration of H⁺ ions that compete with the studied metals for the same binding sites on the biosorbent [6] and (b) increased positive charge density on the binding sites that reduce metals' biosorption potential [1]. Increasing the pH up to 5.0 resulted to the deprotonation of biosorbent's functional groups, leading to higher sorptive capacity for metal ions

[10]. Following the above results, all batch experiments were performed at pH 5.0.

The zeta potential values for both biosorbents are presented in Fig. 2c. The isoelectric point (IEP) for both materials was around pH 1.0. By increasing pH values from 2 to 7 the zeta-potential for (C)-OTPW increased up to –21.0 mV for OTPW and up to –24.2 mV for COTPW. The zeta-potential for COTPW showed a higher initial increase followed by a plateau over pH values from 3.0 to 5.0. This indicates that the composting process led to higher zeta-potential and to more stabilized colloidal properties regarding pH fluctuations and is in line with oxidative humification processes and the observed cation exchange capacity increase following composting.

3.4. Effect of contact time

The effect of contact time on the amount of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorbed on (C)-OTPW biomass is illustrated in Fig. 3. A two-stage kinetic pattern [36] was observed for both metals. The extremely rapid adsorption rate in the first few minutes, decelerated abruptly, apparently due to the saturation of the more accessible adsorption sites. Ni²⁺ sorption was considerably lower than that of Pb²⁺ at all contact times. The equilibrium for Pb²⁺ was reached after 120 and 180 min for OTPW and COTPW, respectively; for Ni²⁺, 300 min contact time was needed for both biosorbents to reach equilibrium, and no significant additional metal adsorption on (C)-OTPW was observed from 300 min to 24 h (Fig. 3). Yet, an equilibration period of 24 h was used for the subsequent batch experiments.

3.5. Kinetic models

To examine the biosorption kinetics of Pb²⁺ and Ni²⁺ two kinetic models were applied to the experimental data: the pseudo-first-order and the pseudo-second-order model.

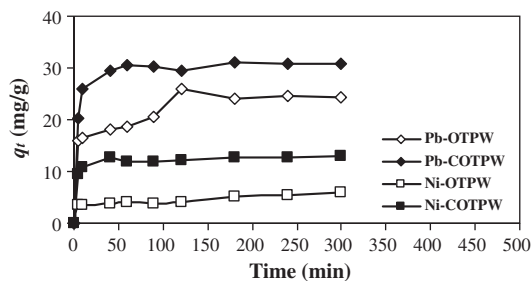


Fig. 3. Effect of contact time on Pb²⁺ and Ni²⁺ biosorption on (C)-OTPW. Experimental conditions: pH 5.0, initial metal concentration 100 mg/L, biosorbent/solution ratio 0.1 g/0.03 L, agitation rate 125 rpm, temperature 25 °C ($n = 2$).

The linearised form of the pseudo-first-order rate equation is [42]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

where q_e and q_t (mg/g) are the amounts of the metal ions sorbed at equilibrium and at time t (min), respectively, and k_1 is the rate constant (1/min). The biosorption rate constants (k_1) can be determined experimentally by plotting $\ln(q_e - q_t)$ versus t . The values of the estimated q_e , k_1 and r^2 are presented in Table 3.

The r^2 values for Pb^{2+} and Ni^{2+} ranged from 0.504 to 0.972 for (C)-OTPW biosorbents and the calculated q_e (q_{e1} and q_{e2}) values were too low compared to the experimental q_e values (Table 3) indicating that the tested biosorption process did not follow the pseudo first-order model. Failure of this model to fit the experimental data and to provide good variable estimates has been previously noticed [18].

The experimental data were also fitted to the pseudo-second-order rate equation, specified as [43]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

where k_2 (g/mg min) is the rate constant, q_t (mg/g) is the amount of metal sorbed at time t (min), and q_e is the amount of metal biosorbed at equilibrium (mg/g). A linear relationship between t/q_t and t suggests that the experimental data follow the pseudo-second-order kinetic model.

The estimated q_e , k_2 and r^2 are presented in Table 3. For both metals the r^2 values were high (0.964–0.999) and the calculated q_e values were in good agreement with the q_e values obtained experimentally (Table 3). Therefore, the biosorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} ions on (C)-OTPW was well described by the pseudo-second-order chemical reaction. This is in line with the use of pseudo-second-order kinetics to describe metal adsorption to other biomass materials as the biosorption of Pb^{2+} on seed husk of *Calophyllum inophyllum* waste biomass [8], and the biosorption of Ni^{2+} on *Cladonia furcata* biomass [1].

3.6. Effect of temperature

The effect of the initial solution concentration (50–500 mg/L) and of temperature (10, 25 and 60 °C) on Pb^{2+} and Ni^{2+} biosorption on (C)-OTPW was examined and the respective equilibrium isotherms were produced.

Regardless of temperature, increased metal concentration resulted to increased Pb^{2+} and Ni^{2+} sorption on (C)-OTPW that reached a plateau at high solution concentrations (Fig. 4). The considerably higher biosorption of Pb^{2+} on (C)-OTPW compared to that of Ni^{2+} has also been observed for other biosorbents [1] indicating that this can be attributed to metal characteristics.

By raising the temperature from 10 to 25 °C, the biosorption of Pb^{2+} on OTPW increased over all initial solution concentrations; this increase was greater at high initial metal concentrations

(Fig. 4a). However, from 25 °C to 60 °C biosorption remained relatively constant or even showed a tendency to decrease at higher initial solution concentrations (Fig. 4a). On the contrary, raising the temperature from 10 up to 60 °C resulted in increased Pb^{2+} adsorption on COTPW, indicating that the stabilized composted biosorbent was highly efficient in high energy systems (Fig. 4b).

By raising the temperature from 10 to 60 °C Ni^{2+} biosorption on OTPW showed a consistent decrease throughout the whole range of initial solution concentrations (Fig. 4c). On the contrary, Ni^{2+} adsorption on COTPW, increased up to 25 °C, but decreased at the highest temperature of 60 °C (Fig. 4d).

Apparently, the composting procedure not only resulted to increased sorption capacity but also improved sorption characteristics under elevated temperature regimes.

3.7. Langmuir and Freundlich isotherms

Based on the equilibrium adsorption data, Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were produced.

The Langmuir model assumes that biosorption takes place at specific homogeneous sites on the adsorbent by monolayer coverage. The linear form used is [44]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{b_L q_m} \quad (4)$$

where C_e is the equilibrium concentration of the metal ion in solution (mg/L), q_e is the amount of the metal ion adsorbed per gram of adsorbent at equilibrium (mg/g), q_m is the monolayer biosorption capacity (mg/g) and b_L is the affinity constant related to the binding strength of adsorption (L/mg). The values of q_m and b_L can be determined from the linear plot of C_e/q_e versus C_e .

The estimated q_m and b_L values are tabulated in Table 4. The calculated coefficients of determination were 0.934–0.998 for both tested metals, indicating that the biosorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} on (C)-OTPW is well described by the Langmuir model. The q_m values, that correspond to the biosorption capacity of (C)-OTPW, showed a similar response to temperature changes to that discussed in the previous Section 3.5 for both metals and were substantially higher for Pb^{2+} (Table 4). Ion characteristics of the two metals are in line with these results; Compared to Ni^{2+} , Pb^{2+} has greater atomic weight, electronegativity and ionic size and lower free energy of hydration (i.e. atomic weight is 207.2 amu, ionic radius is 119 pm, electronegativity is 2.33 and free energy of hydration is –357.8 kcal/g-ion for Pb^{2+} , while the respective values for Ni^{2+} are 58.69 amu, 83 pm, 1.91 and –494.2 kcal/g-ion). The greater the atomic weight, the electronegativity and the ionic size, the greater the affinity for sorption [45]. On the contrary, higher values of the free energy of hydration indicate that metal ions tend to remain more to the solute phase than to be adsorbed [46].

The q_m values for COTPW were considerably higher than the corresponding q_m values for the initial material; the respective percentage increase at 10, 25 and 60 °C was 144, 78 and 148% for Pb^{2+}

Table 3

Pseudo-first-order and pseudo-second-order parameter estimates for the biosorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} on (C)-OTPW at pH 5.0 and 25 °C with initial metal concentration 100 mg/L, biosorbent/solution ratio 0.1 g/0.03 L, and agitation rate 125 rpm.

Metal	q_e Experimental (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		q_{e1} (mg/g)	k_1 (1/min)	r^2	q_{e2} (mg/g)	k_2 (g/mg min)	r^2
OTPW							
Pb^{2+}	25.90	10.31	0.007	0.972	25.32	0.004	0.994
Ni^{2+}	6.03	2.91	0.006	0.896	6.04	0.006	0.964
COTPW							
Pb^{2+}	31.04	7.36	0.031	0.759	31.15	0.016	0.999
Ni^{2+}	13.05	1.76	0.010	0.504	12.99	0.019	0.999

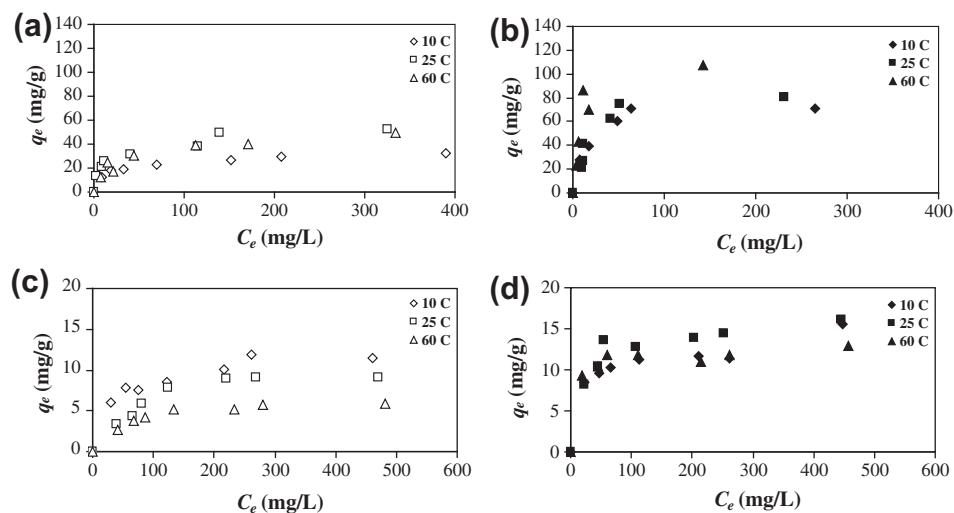


Fig. 4. Biosorption of Pb^{2+} on (a) OTPW and (b) COTPW (hollow symbols) and of Ni^{2+} on (c) OTPW and (d) COTPW (dark symbols) at different temperatures ($^{\circ}\text{C}$) and different initial solution concentrations. Experimental conditions: pH 5.0, biosorbent/solution ratio 0.1 g/0.03 L, agitation rate 125 rpm, contact time 24 h ($n = 3$).

Table 4
Parameters of the Langmuir and Freundlich models for Pb^{2+} and Ni^{2+} biosorption on (C)-OTPW at 10, 25 and 60°C . Contact time 24 h, agitation rate 125 rpm, biosorbent/solution ratio 0.1 g/0.03 L, metal concentrations range at start-time from 50 to 500 mg/L, temperatures 10, 25 and 60°C .

Metal ion	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Langmuir constants				Freundlich constants			
		q_m (mg/g)	b_L (L/mg)	r^2	R_L	K_F (mg/g) (L/mg) $^{1/n}$	$1/n$	r^2	
OTPW	Pb^{2+}	10	33.90	0.039	0.994	0.049–0.344	7.98	0.243	0.970
		25	54.05	0.051	0.986	0.038–0.284	11.45	0.273	0.958
		60	52.36	0.031	0.988	0.060–0.393	7.70	0.330	0.889
	Ni^{2+}	10	12.15	0.026	0.994	0.075–0.718	2.51	0.257	0.921
		25	10.53	0.015	0.978	0.125–0.818	0.74	0.441	0.844
		60	6.21	0.021	0.996	0.089–0.754	0.87	0.325	0.828
COTPW	Pb^{2+}	10	82.64	0.055	0.998	0.032–0.230	11.03	0.385	0.882
		25	96.15	0.044	0.995	0.040–0.270	10.51	0.427	0.868
		60	129.87	0.066	0.983	0.027–0.197	14.35	0.490	0.736
	Ni^{2+}	10	15.70	0.021	0.934	0.085–0.485	5.12	0.159	0.767
		25	16.78	0.031	0.987	0.059–0.387	5.21	0.185	0.766
		60	12.90	0.056	0.986	0.034–0.261	7.21	0.070	0.577

and 29, 59 and 108% for Ni^{2+} . The greater surface area, pore volume and zeta potential values and especially the over-doubling of CEC in the composted material are in line with the observed differences, and with the oxidative microbial transformation processes occurring during composting [47].

The term " R_L ", a dimensionless separation factor, was also calculated. R_L is defined as [48]:

$$R_L = \frac{1}{1 + b_L \times C_i} \quad (5)$$

where C_i is the initial concentration of metal ion (mg/L) and b_L is the Langmuir constant (L/mg). Depending on the calculated value of R_L , the shape of the Langmuir isotherm is described as: unfavorable, $R_L > 1$; linear, $R_L = 1$; favorable, $R_L < 1$; irreversible, $R_L = 0$. For both metals in this study, the R_L values were < 1 , further supporting that the examined biosorption process is well described by the Langmuir isotherm model.

Langmuir q_m values produced for Pb^{2+} and Ni^{2+} sorption on various biosorbents are presented in Table 5, along with q_m values obtained in this study. Considering that the experimental conditions were not greatly varied among studies, data in Table 5 indicate that the biosorption capacities of OTPW are high, and that composting

of OTPW leads to a particularly efficient biosorbent (i.e. COTPW), especially for Pb^{2+} .

The fit of the Freundlich model to the data was also tested. Freundlich model is an empirical model that assumes sorption on a heterogeneous surface and its linearized form is [53]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

where C_e is the equilibrium concentration of metal ion in the solution (mg/L), q_e is the amount of metal ion adsorbed per gram of adsorbent at equilibrium (mg/g), K_F is a constant relating to the biosorption capacity (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$ and $1/n$ is an empirical parameter relating to the biosorption intensity. The values of K_F and $1/n$ can be determined by plotting $\ln q_e$ versus $\ln C_e$.

The relevant values of the K_F and $1/n$ constants are presented in Table 4. The $1/n$ values were always < 1 , indicating that the biosorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} onto (C)-OTPW was fast and favored by the studied conditions [1]. However, based on the coefficients of determination obtained by fitting the data to the linear forms of the Langmuir and Freundlich models, the Langmuir model consistently appeared to be more suitable to describe biosorption of the two metal ions on (C)-OTPW over the whole temperature range.

Table 5Langmuir q_m values for Pb^{2+} and Ni^{2+} sorption on different biosorbents, along with the respective pH and temperature experimental conditions.

Biosorbent	pH	T (°C)	q_m (mg/g)	Reference
Pb^{2+}				
<i>Cladonia furcata</i> lichen	5.0	20	12.30	[1]
Modified <i>Moringa oleifera</i> tree leaves	5.0	30	195.62	[5]
<i>Calophyllum inophyllum</i>	4.0	28	34.51	[8]
<i>Acacia leucocephala</i> bark powder	4.0	30	185.20	[10]
Pomegranate peel (raw, AC1, AC2, AC3)	5.6	26 ± 1	13.87–17.95	[36]
<i>Caulepra racemosa</i> microalga	5.0	20	34.50	[39]
<i>Cladophora fascicularis</i>	5.0	25	198.5	[40]
Banana peels	5.0	25	2.18	[49]
Olive tree pruning waste (OTPW)	5.0	25	22.79	[21]
Olive tree pruning waste (OTPW)	5.5	21	46.20	[22]
Olive tree pruning waste (OTPW)	5.0	25	54.05	This study
Compost of olive tree pruning waste (COTPW)	5.0	25	96.15	This study
Ni^{2+}				
<i>Cladonia furcata</i>	5.0	20	7.90	[1]
<i>Caesalpinia bonducella</i> seed powder	5.0	30	121.90	[6]
<i>Alternanthera philoxeroides</i>	6.0	20	9.73	[7]
Olive pomace	4.0	25	10.64	[18]
<i>Moringa oleifera</i> bark	6.0	30	26.84	[34]
<i>Oedogonium hatei</i>	5.0	25	40.98	[41]
Lignin	5.5	20	5.99	[50]
<i>Myriophyllum spicatum</i> L.	8.0	20	3.00	[51]
Baker's yeast	6.75	27	9.01	[52]
Olive tree pruning waste (OTPW)	5.0	25	10.53	This study
Compost of olive tree pruning waste (COTPW)	5.0	25	16.78	This study

Yurtsever and Şengil [54], studying Pb^{2+} biosorption on modified quebracho tannin resin, and Hanif et al. [55] studying Ni^{2+} biosorption on *Cassia fistula* biomass have reached to similar conclusions.

3.8. Thermodynamic study

The standard Gibbs free energy (ΔG°), the enthalpy (ΔH°) and the entropy (ΔS°) changes were derived from the Langmuir constant b_L by using the following equations [56]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b_L \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

where b_L , $b_{L1} \propto b_{L2}$ are the Langmuir constants (in L/mol) at different temperatures T (in K) and R (8.314 J/mol K) is the universe gas constant. The ΔH° and ΔS° values can be calculated from the slope and the intercept of a plot of ΔG° versus T . The values of these parameters are included in Table 6.

For both metals, ΔG° values were negative, indicating the spontaneity of the biosorption process [10]. The calculated ΔH° values for the biosorption of the studied metals on (C)-OTPW demonstrate the exothermic nature of the process on OTPW (negative values) [57] and the endothermic character of the process on COTPW (positive values) [4]. One possible explanation for the endothermicity in terms of enthalpy of adsorption on COTPW is that when Pb^{2+} and Ni^{2+} ions are about to be adsorbed, they have to lose part of their hydration sheath. This dehydration process consumes energy that exceeds the exothermicity of the ions attached to the surface [4]. The positive values of ΔS° imply increasing randomness in the solid/solution system interface during the biosorption process [54].

3.9. Desorption studies

Desorption treatments aimed at different sorption mechanisms: distilled water can desorb physisorbed metals from the (C)-OTPW [58]. The HCl and HNO_3 treatments increase the concentration of protons (H^+) in the solution, thus leading to competition with the metal ions for the biosorbent's exchange sites during ion exchange,

Table 6Thermodynamic parameters for Pb^{2+} and Ni^{2+} biosorption on (C)-OTPW.

	T (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔH° (kJ/mol)
<i>OTPW</i>				
Pb^{2+}	283	-21.158		
	298	-22.964	+0.0585	-4.980
	333	-24.302		
Ni^{2+}	283	-17.219		
	298	-16.725	+0.0568	-0.600
	333	-19.740		
<i>COTPW</i>				
Pb^{2+}	283	-21.963		
	298	-22.494	+0.0920	+4.381
	333	-26.388		
Ni^{2+}	283	-16.758		
	298	-18.483	+0.1128	+15.074
	333	-22.440		

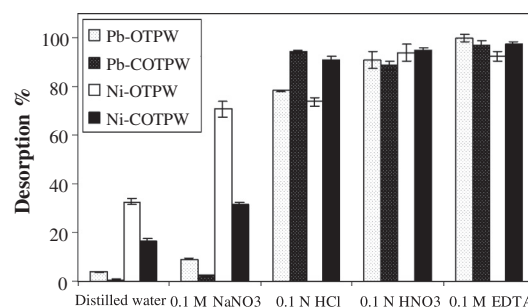


Fig. 5. Desorption efficiency of Pb^{2+} and Ni^{2+} with different desorbent solutions on (C)-OTPW. Experimental conditions: pH 5.0, initial concentration 100 mg/L, biosorbent/solution ratio 0.1 g/0.03 L, agitation rate 125 rpm, temperature 25 °C, contact time 24 h ($n = 3$). (bars in sequence: Pb-OTPW, Pb-COTPW, Ni-OTPW and Ni-COTPW).

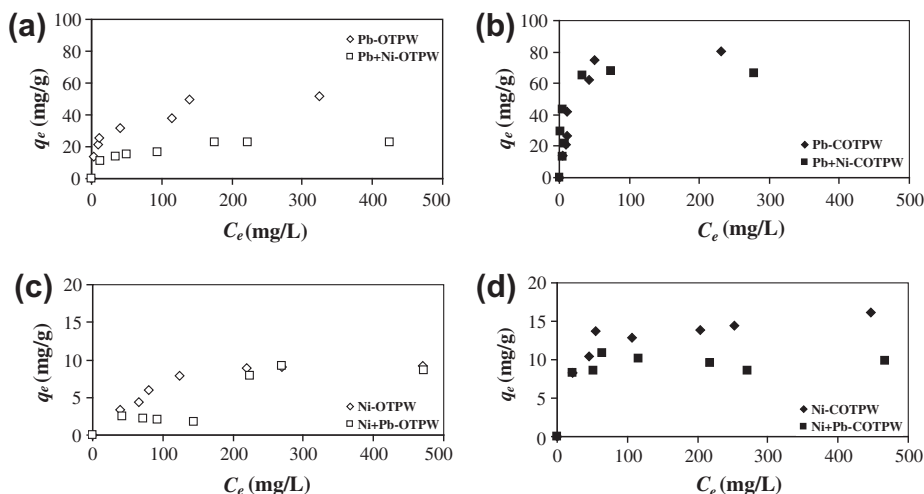


Fig. 6. Experimental isotherms for the biosorption of Pb^{2+} on (a) OTPW and (b) COTPW and of Ni^{2+} on (c) OTPW and (d) COTPW in single (Pb^{2+} or Ni^{2+} only) and binary ($\text{Pb} + \text{Ni}$) solute system. Experimental conditions: pH 5.0, biosorbent/solution ratio 0.1 g/0.03 L, agitation rate 125 rpm contact time 24 h, temperature 25 °C ($n = 3$).

and to the consequent desorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} ions adsorbed on exchange sites of the (C)-OTPW surface [59–62]. NaNO_3 can be assumed as a weak ion exchange desorbent (increased concentration of Na^+ cations). Finally EDTA is a common chelator, that may displace metals biosorbed on (C)-OTPW by complexation [58,63].

The amount of physisorbed Pb^{2+} decreased from 3.82% on OTPW to 0.75% on COTPW, while physisorbed Ni^{2+} decreased from 32.62% on OTPW to 16.52% on COTPW (Fig. 5). Similarly the use of NaNO_3 solution showed lower desorption from the composted material for both Pb^{2+} (OTPW = 9.25%, COTPW = 2.37%) and Ni^{2+} (OTPW = 70.97%, COTPW = 31.32%). NaNO_3 is considered to be a weak ion exchange desorbent due to the large hydration sphere of the monovalent Na^+ ions, therefore, when applied in low concentrations it mainly acts on physisorbed and on easily exchangeable ions. The sharp reduction of the proportion of physisorbed and easily exchangeable ions of both metals present on COTPW compared to OTPW, indicates that the composting of OTPW resulted not only to increased sorption capacity but also to more efficient sorption mechanisms.

Desorption by water and 0.1 M NaNO_3 also showed that Ni^{2+} was weakly sorbed on OTPW (1/3 of total amount physisorbed plus another 1/3 as easily exchangeable) whereas stronger mechanisms dominated Pb^{2+} sorption. Similar trends were observed in the composted material (COTPW), but the proportion of metals recovered by these desorbents was small in all cases. It is derived, that composting significantly improved sorption stability for Ni^{2+} . The greater electronegativity and ionic size and the lower free energy of hydration of Pb^{2+} compared to Ni^{2+} indicate resilient sorption and are in line with these results.

HCl and HNO_3 solutions proved to desorb Pb^{2+} and Ni^{2+} efficiently; HCl removed 78.26% and 94.41% of Pb^{2+} and 73.85% and 90.85% of Ni^{2+} sorbed on OTPW and COTPW, respectively, while the corresponding desorption percentages for HNO_3 were 91.01% and 88.81% for Pb^{2+} and 94.12% and 94.76% for Ni^{2+} . This is in accord with the dramatic decrease in sorption observed at low pH for both metals, and demonstrates that cation exchange mechanisms are highly involved into the biosorption process of both metals on (C)-OTPW. The EDTA treatments resulted into 100% and 92.58% desorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} from OTPW and into 97.11% and 97.66% desorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} from COTPW. This, however, does not necessarily suggest strong complexation as a dominant biosorption process since desorption was also high following weak acid treatment.

3.10. Double metal sorption system

Pb^{2+} biosorption on OTPW in the presence of Ni^{2+} , was greatly suppressed over the whole range of the tested metal concentrations (Fig. 6a). This is well reflected by the much lower q_m value produced by fitting the Langmuir model ($r^2 > 0.994$) compared to the respective q_m value obtained for the single metal system (Table 7). Biosorption of Ni^{2+} on OTPW in the presence of Pb^{2+} followed a two-step isotherm (Fig. 6c): Up to a 150 mg/L solution concentration, the biosorption of Ni^{2+} was highly suppressed, denoting that Pb^{2+} acted as a competitive ion for Ni^{2+} on OTPW adsorption sites. Interestingly however, at higher concentrations the presence of Pb^{2+} in the equilibrating solutions did not affect the biosorption of Ni^{2+} . This indicates that competition between

Table 7
Parameters of the Langmuir model for Pb^{2+} – Ni^{2+} double metal system biosorption on (C)-OTPW at 25 °C.

Metal ion	Temperature (°C)	Langmuir constants		
		q_m^* (mg/g)	b_L (L/mg)	r^2
OTPW				
Pb^{2+}	25	23.58 (54.05)	0.050	0.994
Ni^{2+}	25	1.52	0.050	0.982
		First region 50–150 mg/L		
		Second region 250–500 mg/L	0.020	0.976
COTPW				
Pb^{2+}	25	66.67 (96.15)	0.152	0.992
Ni^{2+}	25	9.92 (16.78)	0.141	0.987

* Values in parenthesis are from single metal systems.

Ni^{2+} and Pb^{2+} for absorption sites is not simply proportional to ion concentrations. The weak affinity of Ni^{2+} compared to Pb^{2+} for OTPW is in line with this inconsistency in sorption dynamics in double-metal systems, but further research is needed to clarify this. Since the presence of Pb^{2+} resulted into a two-step OTPW biosorption isotherm for Ni^{2+} a mono component Langmuir model was applied to each step separately, as proposed by the dual Langmuir equation [64]:

$$q = q_{e1} + q_{e2} = q_{m1} \frac{b_{L1} C_e}{1 + b_{L1} C_e} + q_{m2} \frac{b_{L2} C_e}{1 + b_{L2} C_e} \quad (9)$$

The maximum adsorption capacity was calculated as the sum of q_{m1} and q_{m2} of the two steps (Table 7).

Lower biosorption of Pb^{2+} on COTPW in the presence of Ni^{2+} was observed only at the higher Pb^{2+} solution concentrations tested (Fig. 6b). A similar pattern was obtained for Ni^{2+} in the presence of Pb^{2+} (Fig. 6d). The experimental data fitted well to the Langmuir model ($r^2 > 0.992$ for Pb^{2+} and $r^2 > 0.987$ for Ni^{2+}) and the decreased biosorption of the metals in the double metal systems was well reflected by the much lower q_m value compared to the respective q_m value obtained for the single metal systems (Table 7).

4. Conclusions

The results of the present study show that the OTPW biomass may be efficiently used as a renewable biological sorbent to remove Pb^{2+} and, to a lesser extent, Ni^{2+} ions from aqueous solutions. More importantly the potential of composting in further improving sorption characteristics of renewable biosorbents of plant origin was demonstrated. Composting altered the surface chemistry of OTPW leading to higher sorption capacity, consistent behavior under competition for exchange sites, higher efficiency at elevated temperatures, and dominance of stronger sorption mechanisms. Considering the high amounts of OTWP biomass produced in all olive-producing countries, its stable seasonal availability and its low composting cost, the findings of this study strongly support further research in the use of OTPW and particularly of COTPW as biosorbent biomass materials. Future work will focus on the fate of metals and on soil properties following application of (C)-OTPW in soil microcosms.

Acknowledgements

I. Anastopoulos thanks the Greek State Scholarship Foundation (IKY) for financial support, the Assistant Professor, P.A. Tarantilis and the PhD candidate E. Petrakis for the FTIR Spectrum of (C)-OTPW biomass and Dr. George Romanos (Senior Researcher NCSR Demokritos Institute of Physical Chemistry) for the determination of the surface area and the total pore volume of (C)-OTPW. Special thanks to the assistant professor E. Pavlatou, professor A. Haralambous and PhD candidate D. Tsoukleris, at the School of Chemical Engineering of the National Technical University of Athens, for their suggestions and determination of zeta potential of (C)-OTPW.

References

- [1] A. Sari, M. Tuzen, O.D. Uluozlu, M. Soyak, Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass, *Biochem. Eng. J.* 37 (2007) 151–158.
- [2] U. Farooq, J.A. Kozinski, M.A. Khan, M. Athar, Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – a review of the recent literature, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 5043–5053.
- [3] O.E. Abdel Salam, N.A. Reiad, M.M. Elshafei, A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents, *J. Adv. Res.* 2 (2011) 297–303.
- [4] S. Yang, D. Zhao, H. Zhang, S. Lu, L. Chen, X. Yu, Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 632–640.
- [5] D.H.K. Reddy, Y. Harinath, K. Seshiah, A.V.R. Reddy, Biosorption of Pb(II) from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 626–634.
- [6] Y. Gutha, V.S. Munagapati, S.R. Alla, K. Abburi, Biosorptive removal of Ni(II) from aqueous solution by *Caesalpinia bonducella* seed powder, *Sep. Sci. Technol.* 46 (2011) 2291–2297.
- [7] X.S. Wang, Y. Qin, Removal of Ni(II), Zn(II) and Cr(VI) from aqueous solution by *Alternanthera philoxeroides* biomass, *J. Hazard. Mater. B* 138 (2006) 582–588.
- [8] O.S. Lawal, A.R. Sanni, I.A. Ajayi, O.O. Rabi, Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead(II) ions onto the seed husk of *Calophyllum inophyllum*, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 829–835.
- [9] M. Gavrilescu, Biosorption in environmental remediation, in: M.H. Fulekar (Ed.), *Bioremediation Technology: Recent Advances*, Capital Publishing Company, New Delhi, 2010, pp. 35–99.
- [10] V.S. Munagapati, V. Yarramuthi, S.K. Nadavala, S.R. Alla, K. Abburi, Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 357–365.
- [11] M.A. Hubbe, S.H. Hasan, J.J. Ducoite, Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 1. Metals, *Bioresour. Technol.* 6 (2) (2011) 2161–2287.
- [12] M. Mukhopadhyay, S.B. Noronha, G.K. Suraishkumar, A review on experimental studies of biosorption of heavy metals by *Aspergillus niger*, *Can. J. Chem. Eng.* 89 (2011) 889–900.
- [13] N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi, Biosorption of heavy metals, *Res. J. Chem. Environ.* 7 (2003) 71–78.
- [14] Plaza Cazón, C. Bernardelli, M. Viera, E. Donati, E. Guibal, Zinc and cadmium biosorption by untreated and calcium-treated *Macrocystis pyrifera* in a batch system, *Bioresour. Technol.* 116 (2012) 195–203.
- [15] N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols, Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Sep. Sci. Technol.* 50 (2006) 132–140.
- [16] M.C. de Hoces, F.H.B. de Castro, G.B. Garcia, G.T. Rivas, Equilibrium modeling of removal of cadmium ions by olive stones, *Environ. Prog.* 25 (2006) 261–266.
- [17] M. Konstantinou, K. Kolokassidou, I. Pashalidis, Sorption of Cu(II) and Eu(III) ions from aqueous solution by olive cake, *Adsorption* 13 (2007) 33–40.
- [18] Y. Nuhoglu, E. Malkoc, Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2375–2380.
- [19] Z.A. Al-Anber, M.A.D. Matouq, Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 194–201.
- [20] L.M. Nieto, S.B.D. Alami, G. Hodaifa, C. Faur, S. Rodríguez, J.A. Giménez, J. Ochando, Adsorption of iron on crude olive stones, *Ind. Crops Prod.* 32 (2010) 467–471.
- [21] G. Blázquez, M.A. Martín-Lara, G. Tenorio, M. Calero, Batch biosorption of lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: equilibrium, kinetics and thermodynamic study, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 170–177.
- [22] O. Uzunosmanoglu, A. Uyanik, M.S. Engin, The removal of cadmium (II), copper (II) and lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste, *Fresen. Environ. Bull.* 20 (2011) 3135–3140.
- [23] F. Sellami, R. Jarboui, S. Hachicha, K. Medhioub, E. Ammar, Co-composting of oil exhausted olive-cake, poultry manure and industrial residues of agro-food activity for soil amendment, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 1177–1188.
- [24] L.J. Brewer, D.M. Sullivan, Maturity and stability evaluation of composted yard trimmings, *Compost Sci. Util.* 11 (2003) 96–112.
- [25] Á.T. Martínez, M. Speranza, F.J. Ruiz-Dueñas, P. Ferreira, S. Camarero, F. Guillén, M.J. Martínez, A. Gutiérrez, J.C. del Río, Biodegradation of lignocelluloses: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin, *Int. Microbiol.* 8 (2005) 195–204.
- [26] M. Gao, F. Liang, A. Yu, B. Li, L. Yang, Evaluation of stability and maturity during forced-aeration composting of chicken manure and sawdust at different C/N ratios, *Chemosphere* 78 (2010) 614–619.
- [27] I. Mari, C. Ehaliotis, M. Kotsou, I. Chatzipavlidis, D. Georgakakis, Use of sulfur to control pH in composts derived from olive processing by-products, *Compost Sci. Util.* 13 (2005) 281–287.
- [28] M.A. Bustamante, C. Paredes, F.C. Marhuenda-Egea, A. Pérez-Espinosa, M.P. Bernal, R. Moral, Co-composting of distillery wastes with animal manures: Carbon and nitrogen transformations in the evaluation of compost stability, *Chemosphere* 72 (2008) 551–557.
- [29] E. Smidt, K. Meissl, The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management, *Waste Manage.* 27 (2007) 268–276.
- [30] S. Kejun, Z. Juntao, C. Ying, L. Zongwen, R. Lin, L. Cong, Accelerating the degradation of green plant waste with chemical decomposition agents, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2708–2713.
- [31] G. Ait Baddi, J. Antonio Alburquerque, J. González, J. Cegarra, M. Hafidia, Chemical and spectroscopic analyses of organic matter transformations during composting of olive mill wastes, *Int. Biodeter. Biodegr.* 54 (2004) 39–44.
- [32] G.F. Huang, Q.T. Wu, J.W.C. Wong, B.B. Nagar, Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1834–1842.
- [33] A. Jouraiphy, S. Amir, M. El Gharous, J.-C. Revel, M. Hafidi, Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of

- sewage sludge and green plant waste, *Int. Biodeter. Biodegr.* 56 (2005) 101–108.
- [34] D.H.K. Reddy, D.K.V. Ramana, K. Seshiah, A.V.R. Reddy, Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent, *Desalination* 268 (2011) 150–157.
- [35] S. Amir, M. Hafidi, G. Merlina, H. Hamdi, J.-C. Revel, Elemental analysis, FTIR and ¹³C-NMR of humic acids from sewage sludge composting, *Agronomie* 24 (2004) 13–18.
- [36] E.-S.Z. El-Ashtouky, N.K. Amin, O. Abdelwahab, Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent, *Desalination* 223 (2008) 162–173.
- [37] L. Pelit, F.N. Ertas, A.E. Eroglu, T. Shahwan, H. Tural, Biosorption of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solution by natural spider silk, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 8807–8813.
- [38] A. Javaid, R. Bajwa, U. Shafique, J. Anwar, Removal of heavy metals by adsorption on *Pleurotus ostreatus*, *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 1675–1682.
- [39] A.B. Dekhil, Y. Hannachi, A. Ghorbel, T. Boubaker, Removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions using macroalga *Caulerpa racemosa*, *Chem. Ecol.* 27 (2011) 221–234.
- [40] L. Deng, Y. Su, H. Su, X. Wang, X. Zhu, Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 220–225.
- [41] V.K. Gupta, A. Rastogi, A. Nayak, Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): application of isotherm and kinetic models, *J. Colloid Interface Sci.* 342 (2010) 533–539.
- [42] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24 (1898) 1–39.
- [43] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [44] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1362–1403.
- [45] İ.A. Şengil, M. Özacar, Competitive biosorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 1488–1494.
- [46] K.S. Hui, C.Y.H. Chao, S.C. Kot, Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *J. Hazard. Mater. B* 127 (2005) 89–101.
- [47] M. Tuomela, M. Vikman, A. Hatakka, M. Itävaara, Biodegradation of lignin in a compost environment: a review, *Bioresour. Technol.* 72 (2000) 169–183.
- [48] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *J. Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 309–314.
- [49] J. Anwar, U. Shafique, Waheed-uz-Zaman, M. Salman, A. Dar, S. Anwar, Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 1752–1755.
- [50] X. Guo, S. Zhang, X.Q. Shan, Adsorption of metal ions on lignin, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 134–142.
- [51] E. Lesage, C. Mundia, D.P.L. Rousseau, A.M.K. Van de Moortel, G. Du Laing, E. Meers, F.M.G. Tack, N. De Pauw, M.G. Verloo, Sorption of Co, Cu, Ni and Zn from industrial effluents by the submerged aquatic macrophyte *Myriophyllum spicatum* L, *Ecol. Eng.* 30 (2007) 320–325.
- [52] V. Padmavathy, Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: kinetic, thermodynamic and desorption studies, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3100–3109.
- [53] H.M.F. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [54] M. Yurtsever, İ.A. Şengil, Biosorption of Pb(II) ions by modified quebracho tannin resin, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 58–64.
- [55] M.A. Hanif, R. Nadeem, H.N. Bhatti, N.R. Ahmad, T.M. Ansari, Ni (II) biosorption by *Cassia fistula* (Golden shower) biomass, *J. Hazard. Mater. B* 139 (2007) 345–355.
- [56] L. Wang, J. Zhang, R. Zhao, C. Li, Y. Li, C. Zhang, Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination* 254 (2010) 68–74.
- [57] G. García-Rosales, M.T. Olguin, A. Colín-Cruz, E.T. Romero-Guzmán, Effect of the pH and temperature on the biosorption of lead(II) and cadmium(II) by sodium-modified stalk sponge of *Zea mays*, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 177–185.
- [58] L. Fang, C. Zhou, P. Cai, W. Chen, X. Rong, K. Dai, W. Liang, J.D. Gu, Q. Huang, Binding characteristics of copper and cadmium by cyanobacterium *Spirulina platensis*, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 810–815.
- [59] N. Akhtar, M. Iqbal, S.I. Zafar, J. Iqbal, Biosorption characteristics of unicellular green alga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr(III), *J. Environ. Sci.* 20 (2008) 231–239.
- [60] W.S.W. Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms, *J. Environ. Sci.* 20 (2008) 1168–1176.
- [61] A.E. Ofomaja, Y.S. Ho, Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 5411–5417.
- [62] Y. Zhang, W. Liu, M. Xu, F. Zheng, M. Zhao, Study of the mechanisms of Cu²⁺ biosorption by ethanol/caustic-pretreated baker's yeast biomass, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 1085–1093.
- [63] Y. Li, Q. Yue, B. Gao, Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 455–461.
- [64] A. López-Piñero, D. Cabrera, D. Peña, A. Albarrán, J.M. Rato Nunes, Phosphorus adsorption and fractionation in a two-phase olive mill waste amended soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73 (2009) 1539–1544.