



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών

«Επιστήμη και τεχνολογία υδατικών πόρων»

Προσδιορισμός δομής και σταθερότητας μικτών οξειδίων
τρισθενούς σιδήρου – τρισθενούς χρωμίου που προκύπτουν
κατά την επεξεργασία χρωμιούχων ρυπασμένων υδάτων

Αθήνα, Οκτώβριος 2011

Χρήστου Χρήστος

Επιβλέπουσα : Ν. Παπασιώπη, Επίκ. Καθηγήτρια

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του ΕΜΠ την περίοδο Μαρτίου – Σεπτεμβρίου 2011, με στόχο την ολοκλήρωση του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκ. Καθηγήτρια Ν. Παपाσιώπη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον και επίκαιρο θέμα. Ευχαριστώ για την υποστήριξη, την πολύτιμη βοήθεια και την υπομονή κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων .

Επίσης, ευχαριστώ τον Δρ. Γ. Αντύπα για τη συμβολή του στην πραγματοποίηση των αναλύσεων XAS, καθώς και την Επικ. Καθηγήτρια Μ. Κατσικίνη από το Τμήμα Φυσικής του ΑΠΘ, για την υλοποίηση των μετρήσεων στις εγκαταστάσεις Synchrotron του BESSY, Βερολίνο, καθώς και για την αρχική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους ερευνητές του εργαστηρίου Μεταλλουργίας, παλιούς και νέους, για την άψογη συνεργασία. Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ στη Μεταλλουργό Μηχανικό Υ.Δ. κ. Βαξεβανίδου Α. για το χρόνο, τη βοήθεια και συμπαράσταση καθ'όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας με κάθε τρόπο και ειδικά τη Λευκή και τη Φιλιώ για την αμέριστη συμπαράσταση

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	I
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	II
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	IV
EXTENDED ABSTRACT	VI
INTRODUCTION	VI
CHROMIUM TREATMENT TECHNOLOGIES.....	VI
<i>Permeable Active Barriers</i>	<i>vi</i>
<i>Bioremediation</i>	<i>vii</i>
<i>Alternative Adsorption Methods</i>	<i>vii</i>
<i>Iron – based treatment</i>	<i>vii</i>
CURRENT STUDY	VIII
RESULTS AND DISCUSSION	IX
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 ΣΚΟΠΙΜΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΣΤΟ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΟ ΠΕΔΙΟ – Η ΔΙΕΘΝΗΣ ΕΜΠΕΙΡΙΑ	1
1.2 ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	3
2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	4
2.1 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ	4
2.1.1 <i>Ρύπανση Υπογείων Υδάτων</i>	4
2.1.2 <i>Φυσική Εξασθένιση</i>	5
2.2 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ (CR).....	6
2.2.1 <i>Εισαγωγή</i>	6
2.2.2 <i>Το Cr στη Φύση</i>	9
2.2.3 <i>Μορφές και Διαλυτότητα Ενώσεων του Cr</i>	12
2.2.4 <i>Οξείδωση και Αναγωγή των Μορφών του Cr</i>	15
2.2.5 <i>Προσρόφηση Ιόντων Cr^(III) και Cr^(VI)</i>	18
2.2.6 <i>Κινητικότητα του Cr στο Σύστημα Έδαφος – Νερό</i>	20
2.3 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ (FE)	21
2.3.1 <i>Εισαγωγή</i>	21
2.3.2 <i>Μορφές και Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Fe</i>	21
2.4 ΓΕΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ CR ^(VI) ΑΠΟ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΕΔΑΦΗ	25
2.4.1 <i>Περατά Διαφράγματα</i>	25
2.4.2 <i>Βιοαποκατάσταση</i>	27
2.4.3 <i>Βιοδιαφράγματα</i>	28
2.4.4 <i>Φυτοαποκατάσταση</i>	29
2.4.5 <i>Εναλλακτικές Μέθοδοι Προσρόφησης</i>	29
2.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ CR ^(VI) ΜΕ ΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ FE	30
2.5.1 <i>Εισαγωγή</i>	30
2.5.2 <i>Μικτά Οξείδια Fe^(III) – Cr^(III)</i>	31
2.5.3 <i>Σίδηρος ως Δότης Ηλεκτρονίων</i>	33
2.5.4 <i>Φίλτρα Ρόφησης/Σταθεροποίησης</i>	34
2.5.5 <i>Νανοσίδηρος</i>	34
2.5.6 <i>Τεχνικές Εφαρμογές Βελτίωσης Ιδιοτήτων Νανοσιδήρου (nZVI)</i>	36
2.5.7 <i>Χρήση Παλαιοσιδήρου (Fe σκραπ)</i>	37

2.5.8 Υποβοήθηση της Φυσικής Εξασθένισης	38
2.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΑΜΟΡΦΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	39
2.6.1 Θεωρητική Προσέγγιση της Δομής Αμορφων Υλικών	39
2.6.2 Πειραματική Μελέτη της Δομής με Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ακτίνων Χ.....	43
2.6.3 Μελέτη Οξειδίων Fe και Cr με Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ακτίνων Χ.....	46
3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	54
3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΤΕΡΕΩΝ.....	54
3.1.1 Υλικά και Μέθοδοι.....	54
3.1.2 Έκπλυση, Ξήρανση και Αποθήκευση	58
3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ	59
3.2.1 Χημική Ανάλυση των Στερεών	59
3.3 ΔΟΚΙΜΕΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ.....	61
3.3.1 Υλικά και Μέθοδοι.....	61
4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ	64
4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ ΣΤΕΡΕΩΝ.....	64
4.1.1 Χημική Σύσταση	64
4.1.1 Καθαρό Οξείδιο του $Fe^{(III)}$	65
4.1.3 Καθαρό Υδροξείδιο του $Cr^{(III)}$	69
4.1.4 Μικτά Οξείδια $Fe^{(III)} - Cr^{(III)}$	74
4.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XAS)	79
4.2.1. Αποτελέσματα EXAFS Fe k-ακμής	79
4.2.2. Αποτελέσματα EXAFS Cr k-ακμής	81
4.2.3. Αποτελέσματα XANES Fe k-ακμής	86
4.2.4. Αποτελέσματα XANES Cr k-ακμής.....	88
4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ	90
4.3.1 Διαλυτότητα Υδροξειδίου του Χρωμίου, $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$	90
4.3.2 Διαλυτότητα μικτών υδροξειδίων $Fe^{(III)}-Cr^{(III)}$	96
5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	103
5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	103
5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΣΥΝΕΧΙΣΗ ΤΗΣ ΈΡΕΥΝΑΣ	105
5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	107
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	118
A. ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ	118
A1. Μέθοδος Ανάλυσης με Περίθλαση Ακτίνων Χ	118
A2. Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας.....	119
A3. Διαφορική Θερμική Ανάλυση - Θερμοζυγός	119
B. ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ	122
Γ. ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	124

Περίληψη

Το χρώμιο συναντάται συχνά ως ρύπος σε εδάφη και νερά και συνιστά ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα. Το συγκεκριμένο στοιχείο εμφανίζεται συνήθως στη φύση σε δύο οξειδωτικές βαθμίδες, τρισθενές, $\text{Cr}(\text{III})$, και εξασθενές, $\text{Cr}(\text{VI})$, με διαφορετικά χαρακτηριστικά μεταξύ τους. Το $\text{Cr}(\text{III})$ είναι σχετικά αβλαβές για τους έμβιους οργανισμούς και το υδάτινο περιβάλλον, δεδομένου ότι τείνει να δημιουργεί στερεές ενώσεις χαμηλής διαλυτότητας. Το $\text{Cr}(\text{VI})$ αντίθετα είναι τοξικό, καρκινογόνο και ιδιαίτερα ευδιάλυτο. Κατά συνέπεια οι περισσότερες μέθοδοι επεξεργασίας υδατικών αποβλήτων ή απορρύπανσης φυσικών νερών περιλαμβάνουν ένα στάδιο αναγωγής του $\text{Cr}(\text{VI})$ σε $\text{Cr}(\text{III})$, με στόχο την απομάκρυνση του χρωμίου από την υδατική φάση και τη δέσμευσή του στη μορφή σταθερών στερεών ενώσεων. Τα συνήθη αναγωγικά μέσα είναι διάφορες ανηγμένες μορφές του θείου, π.χ. CaS_x , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, κλπ, ή του σιδήρου, π.χ. Fe^0 , άλατα $\text{Fe}(\text{II})$, κλπ.. Όταν η αναγωγή γίνεται απουσία σιδήρου το παραγόμενο στερεό προϊόν είναι συνήθως κάποια μορφή υδροξειδίου του $\text{Cr}(\text{III})$, με γενικό τύπο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ενώ παρουσία σιδήρου καταβυθίζονται μικτά υδροξείδια της μορφής $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x(\text{OH})_3$.

Η συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιήθηκε με στόχο την κατανόηση της δομής των καθαρών $\text{Cr}(\text{OH})_3$ και μικτών υδροξειδίων ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x(\text{OH})_3$) του χρωμίου και τη συσχέτιση των χαρακτηριστικών δομής με την περιβαλλοντική σταθερότητά τους σε επαφή με τα φυσικά νερά. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν 4 στερεά: (1) καθαρό υδροξείδιο $\text{Fe}(\text{OH})_3$, (2) καθαρό υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3$, (3) μικτό υδροξείδιο, $\text{Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}(\text{OH})_3$, που παρασκευάστηκε προσθέτοντας βάση σε διάλυμα νιτρικών αλάτων $\text{Fe}(\text{III})$ και $\text{Cr}(\text{III})$, και (4) μικτό υδροξείδιο, $\text{Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}(\text{OH})_3$, που παρασκευάστηκε μέσω οξειδοαναγωγής αναμιγνύοντας διαλύματα $\text{Fe}(\text{II})$ και $\text{Cr}(\text{VI})$. Για τη μελέτη της δομής των υλικών χρησιμοποιήθηκαν τόσο συμβατικές τεχνικές, όπως XRD, FTIR και DTA-TGA, όσο και νεώτερες προηγμένες τεχνικές EXAFS και XANES, που στηρίζονται σε ακτινοβολία ακτίνων X υψηλής έντασης εγκαταστάσεων Synchrotron. Για τον έλεγχο της σταθερότητας των στερεών σε επαφή με τα νερά, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διαλυτότητας σε pH μεταξύ 2,5 και 6,0 και έγινε

σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη διαλυτότητα που υπολογίζεται με βάση τα διαθέσιμα θερμοδυναμικά δεδομένα και μοντέλα.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα της μελέτης είναι τα ακόλουθα.

- Κατά την προσθήκη αλκαλικότητας σε υδατικά διαλύματα $\text{Cr}(\text{III})$, απουσία $\text{Fe}(\text{III})$, καταβυθίζεται κρυσταλλικό υδροξείδιο του χρωμίου με μοριακό τύπο περίπου $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Το κρυσταλλικό αυτό υδροξείδιο είναι ιδιαίτερα ευδιάλυτο και ασταθές και τείνει να μετατραπεί σε ένα άμορφο υδροξείδιο, $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$, το οποίο είναι περισσότερο σταθερό.
- Τα μικτά υδροξείδια, $\text{Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}(\text{OH})_3$, παρουσιάζουν δομή παραπλήσια με αυτή του καθαρού υδροξειδίου του $\text{Fe}(\text{III})$, δηλαδή του φερρυδρίτη. Η διαλυτότητα τους μπορεί να περιγραφεί θεωρώντας ότι αποτελούν στερεό διάλυμα των δύο καθαρών υδροξειδίων $\text{Fe}(\text{III})$ και $\text{Cr}(\text{III})$, και συγκεκριμένα του φερρυδρίτη, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, και του άμορφου υδροξειδίου του χρωμίου, $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$.
- Τα μικτά υδροξείδια $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Cr}(\text{III})$ εξασφαλίζουν μεγαλύτερη περιβαλλοντική σταθερότητα για την προστασία των φυσικών νερών, σε ότι αφορά τη δέσμευση του Cr, σε σύγκριση με το απλό άμορφο υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{III})$ και ακόμη περισσότερο σε σύγκριση με το κρυσταλλικό. Συγκεκριμένα το κρυσταλλικό υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ έχει διαλυτότητα μεγαλύτερη από $50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (οριακή συγκέντρωση Cr σε πόσιμο νερό), σε όλα τα pH. Για το άμορφο υδροξείδιο, $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$, τιμές χαμηλότερες των $50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ παρατηρούνται στην περιοχή $5,7 < \text{pH} < 11$, ενώ για το μικτό υδροξείδιο $\text{Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}(\text{OH})_3$ η περιοχή σταθερότητας επεκτείνεται σε $4,8 < \text{pH} < 13,5$.

Extended Abstract

Introduction

Chromium is a common contaminant of soils and aquifers and constitutes a major environmental problem. In nature, chromium usually exists in the form of two oxidation states, trivalent, $\text{Cr}^{(\text{III})}$, and hexavalent, $\text{Cr}^{(\text{VI})}$, with different characteristics between them. Trivalent chromium is relatively innocuous for biota and for the aquatic environment, and tends to form highly insoluble solid compounds. On the contrary, $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ is toxic, carcinogenic and very soluble.

Because the groundwater has slow recycle rates, the presence of a pollutant such as the chromium will cause problems which may lead to perpetual environmental deterioration. One strategy in confronting these kind of problems is the reinforcement of the natural attenuation using technical means, but the fact that the remediation rates achieved are rather slow, the use of engineered methods are considered to be unavoidable in most situations.

Chromium treatment technologies

The majority of wastewater and groundwater treatment technologies, include a stage where $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ is reduced to $\text{Cr}^{(\text{III})}$, in order to remove chromium from the aqueous phase and bind the element in the form of environmentally stable solid compounds. The usual reducing agents are reduced forms of either sulfur, e.g. CaS_x , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, or iron.

The most commonly practiced treatment technologies for the groundwater are: the permeable active barriers, bioremediation and other alternative adsorption methods.

Permeable Active Barriers

A widely applied method due to its effectiveness, low cost of the facilities and easy planning of its application. The underground active barriers method (Cundy et al., 2006, Boni et al., 2009) is constituted by an area of material placed vertically in the address of the underground water flow, so it reacts with the

pollutant when the underground water penetrates it. The desirable result of this action is the migration, adsorption or sinking of the pollutant. The advantage of this method is its passiveness and the fact that it does not need surface auxiliary installations, for pumping and treatment of the waters. Consequently, the use of the land above the polluted area is not lost as long as the remediation procedures in the subsoil are taking place (Gavaskar et al., 1998).

Bioremediation

The reduction and sinking of Cr^{+6} by the act of microorganisms constitute an often applied technique, increasingly put in use after the discovery of microorganisms that can reduce chromium under various conditions. This application (Boni et al., 2009, Ferro Orozco et al., 2010, Jayasingh et al., 2011) started to gain interest from the moment in which it has been proved to be very effective, in addition to their low costs and their more environmental friendly character. Bioremediation is applied in underground waters and soils that contain heavy metals or hydrocarbons.

The technology of bio-barriers is based on the principles of the underground active barriers with the difference that the treatment of the pollutant is undertaken by microorganisms that have been channeled into the material of the barrier, with other components, such as nutrients and trace elements, and under suitable conditions for their survival and successful action.

Alternative Adsorption Methods

Phytoextraction, use of membranes, bio-filters, activated – carbon, wastes and other materials such as the hydrotalcites. These methods are based on the adsorptive abilities of the specific materials. The main research goal in this kind of methods is the discovery of a material or a technology that will be suitable for domestic use.

Iron – based treatment

The remediation methods which are based on the use of iron are separated in two categories. The first category concerns the use of iron as an adsorptive mean or reaction agent for the stabilization of the pollutants. The second has to do with

the role of iron as an electron donor in a number of reactions that degrade or convert the pollutants in less toxic and kinetic forms.

In this methods the main reducing agent is iron, e.g. Fe^0 , $\text{Fe}^{\text{(II)}}$ compounds, etc. In the absence of iron the final product is some form of simple $\text{Cr}^{\text{(III)}}$ hydroxide, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, whereas in the presence of iron the precipitate is a mixed $\text{Fe}^{\text{(III)}}\text{-Cr}^{\text{(III)}}$ hydroxide with the general molecular formula, $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x(\text{OH})_3$.

The use of nanoscale zerovalent iron – nZVI (Shi et al., 2011, Alidokht et al., 2011), that has been applied in the past few year as treatment of polluted underground waters, has advantages such as the bigger active surface, faster and completed reactions, better discernment in the aquifer. One major disadvantage is the creation of lumps of the nano-material that cause loss of the method's effectiveness. One way to face this problem is the creation of a surface cover on the iron particle, from another material. These formations are referred to as bimetallic particles, and in the iron based treatment of chromium, the use of aluminum as a surface cover of iron, increase the effectiveness of the method.

Current Study

The aim of current study was to investigate the structure of simple $\text{Cr}(\text{OH})_3$ and mixed $(\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x(\text{OH})_3)$ chromium hydroxides and identify how the specific structural characteristics of solids determine their environmental stability. The experimental work involved the investigation of four solids, (1) simple Fe hydroxide, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, (2) simple Cr hydroxide $\text{Cr}(\text{OH})_3$, (3) a mixed Fe-Cr hydroxide, $\text{Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}(\text{OH})_3$, produced by adding KOH in a solution containing $\text{Fe}^{\text{(III)}}$ and $\text{Cr}^{\text{(III)}}$ nitrate salts, and (4) a mixed Fe-Cr hydroxide, with similar stoichiometry, which was produced through redox mechanisms by mixing $\text{Fe}^{\text{(II)}}$ and $\text{Cr}^{\text{(VI)}}$ solutions. The structure of solids was studied using conventional methods like XRD, FTIR and DTA-TGA, as well as the advanced techniques EXAFS and XANES, which are based on the use of high intensity X-ray radiation produced in Synchrotron installations. The stability of solids in contact with water was evaluated by carrying out solubility tests at several pHs between pH 2,5 and 6,0. Experimental results were compared with the theoretically calculated solubility, using available thermodynamic data.

Results and Discussion

The conclusions of the work are the following:

- The simple $\text{Cr}^{(\text{III})}$ hydroxide, which was produced in the absence of iron, was found to be crystalline with molecular formula approximately $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Based on the results of the solubility tests, it was concluded that this crystalline hydroxide is highly soluble and unstable and is gradually transformed to the more stable amorphous hydroxide $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$.
- The mixed hydroxides, $\text{Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}(\text{OH})_3$, have a structure which is similar with that of simple $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ferrihydrite). Their solubility can be predicted with satisfactory precision, if the mixed compound is described as a solid solution of two hydroxides, i.e. ferrihydrite and amorphous $\text{Cr}^{(\text{III})}$ hydroxide.
- Both experimental results and thermodynamic calculations indicate that mixed $\text{Fe}^{(\text{III})}$ - $\text{Cr}^{(\text{III})}$ hydroxides ensure more effective protection of groundwater quality, in comparison with simple amorphous or crystalline $\text{Cr}^{(\text{III})}$ hydroxides. Namely, the crystalline hydroxide $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has a solubility higher than $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ (maximum permitted Cr level in drinking water), in all pH values. For amorphous $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$, solubilities lower than $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ are observed in the range $5,7 < \text{pH} < 11$. In the case of mixed hydroxides $\text{Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}(\text{OH})_3$ the stability region is extended and covers the range $4,8 < \text{pH} < 13,5$.

1 Εισαγωγή

1.1 Σκοπιμότητα της έρευνας στο συγκεκριμένο πεδίο – Η διεθνής εμπειρία

Το χρώμιο αποτελεί έναν από τους συνηθέστερους ρύπους σε εδάφη και υπόγεια νερά, η αντιμετώπιση του οποίου αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα διεθνώς. Χαρακτηριστική περίπτωση στην Ελλάδα αποτελεί η περιοχή του Ασωπού, όπου στα υπόγεια νερά έχουν μετρηθεί συγκεντρώσεις υπερτριπλάσιες του ανώτατου επιτρεπτού ορίου για πόσιμα νερά που αντιστοιχεί σε 50 $\mu\text{g/l}$. Στη φύση το χρώμιο εκδηλώνεται σε δύο βαθμούς οξείδωσης, το εξασθενές χρώμιο $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ και το τρισθενές χρώμιο $\text{Cr}^{(\text{III})}$, οι χημικές και τοξικολογικές ιδιότητες των οποίων παρουσιάζονται τελείως διαφορετικές. Το $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ συνήθως υπάρχει ως οξιανιόν, π.χ. CrO_4^{2-} , μία μορφή ιδιαίτερα ευδιάλυτη και κινητική στο περιβάλλον. Αντιθέτως, το $\text{Cr}^{(\text{III})}$ είναι κατιόν με περιορισμένη κινητικότητα στο περιβάλλον, λόγω της χαμηλής διαλυτότητας των οξειδίων του σε ουδέτερα και αλκαλικά pHs (Rai et al., 1987, 2002, 2007) και της τάσης του να σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με κοινά εδαφικά ορυκτά. Από τοξικολογικής πλευράς το $\text{Cr}^{(\text{III})}$ θεωρείται σχετικά αβλαβές, σε αντίθεση με το $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ που εντάσσεται στις καρκινογόνους για τον άνθρωπο ενώσεις (IARC, 1990, NTP, 2011). Συνεπώς, η αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο αντιπροσωπεύει μια σημαντική στρατηγική αποκατάστασης.

Η αναγωγή του $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ επιτυγχάνεται με συμβατικές χημικές μεθόδους, με τη χρήση διαφόρων αναγωγικών μέσων όπως $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Ignatiadis et al., 2005), CaS_x (Chrysochoou et al., 2010), Fe^0 (Puls et al., 1999, Kumpiene et al., 2006) ή $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Dermatas et al., 2006). Η βιοαποκατάσταση αποτελεί μία επιπλέον εναλλακτική λύση που ενισχύθηκε μετά την ανακάλυψη μικροοργανισμών που έχουν την ικανότητα να ανάγουν το χρώμιο. Διάφορα θειοαναγωγικά και σιδηροαναγωγικά βακτήρια είναι ικανά να ανάγουν το $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ υπό αναερόβιες συνθήκες, είτε άμεσα, χρησιμοποιώντας το $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων (Tebo and Obrastzova, 1998, Chen and Hao, 1998, Michel et al., 2001), είτε έμμεσα, μέσω της δράσης βιογενών αναγωγικών παραγόντων όπως

το S^{-2} ή Fe^{+2} (Battaglia-Brunet et al., 2004, Wielinga et al., 2001, Papassiopi et al., 2008, 2009).

Καθοριστικός παράγοντας για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου αποκατάστασης είναι η περιβαλλοντική σταθερότητα των τελικών στερεών προϊόντων. Κατά την αναγωγή του $Cr^{(VI)}$ απουσία σιδήρου, π.χ. από ενώσεις του θείου, οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου που παράγονται είναι απλά υδροξείδια, $Cr(OH)_3$. Όταν η αναγωγή πραγματοποιείται από ενώσεις του σιδήρου, όπως $Fe^{(II)}$, Fe^0 , FeS_2 , το στερεό προϊόν είναι ένα μικτό υδροξείδιο $Fe^{(III)} - Cr^{(III)}$, με γενικό μοριακό τύπο $(Fe_{1-x}, Cr_x)(OH)_3$. Τα άμορφα οξείδια τρισθενούς σιδήρου - τρισθενούς χρωμίου $Fe^{(III)} - Cr^{(III)}$, αποτελούν την κυριότερη φάση για τον έλεγχο της διαλυτότητας του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον. Στη περίπτωση πλήρους απουσίας σιδήρου από το διάλυμα σχηματίζεται το οξείδιο $Cr(OH)_3$ που θεωρείται εξίσου ρυθμιστικό της διαλυτότητας. Οι Rai et al. (1987, 2002, 2004, 2007) μελέτησαν την θερμοδυναμική σταθερότητα των απλών $Cr(OH)_3$ σε μία μεγάλη περιοχή του pH και παρατήρησαν την σταθερότητά τους σε ουδέτερα και αλκαλικά pH, καθώς και την δραστική αύξηση της διαλυτότητας τους σε τιμές pH ελαφρώς πιο όξινες από 5. Οι Sass και Rai (1987) μελέτησαν τη διαλυτότητα των μικτών υδροξειδίων τύπου $(Fe_{1-x}, Cr_x)(OH)_3$ και περιγράφουν την συμπεριφορά αυτών ως στερεά διαλύματα με διαλυτότητα μικρότερη από αυτή του καθαρού υδροξειδίου $Cr(OH)_3$, εξαρτώμενη από τη μοριακή αναλογία μεταξύ Fe και Cr.

Η περιβαλλοντική σταθερότητα των στερεών προϊόντων βρίσκεται σε άμεση εξάρτηση με την τοπική τους δομή. Επομένως, μία εις βάθος έρευνα του δομικού περιβάλλοντος των Cr και Fe εντός της δομής των μικτών υδροξειδίων είναι πρωταρχικής σημασίας για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς τους στο περιβάλλον μακροπρόθεσμα. Στις περισσότερες των περιπτώσεων τα μικτά υδροξείδια $Fe^{(III)} - Cr^{(III)}$ χαρακτηρίστηκαν άμορφα μέσω των τεχνικών περίθλασης ακτίνων X (Sass and Rai, 1987, Puls et al., 1999, Wielinga et al., 2001, Mullet et al., 2007). Ένα ισχυρό εργαλείο για την μελέτη της τοπικής δομής άμορφων υλικών είναι η Φασματογραφία Απορρόφησης Ακτίνων-X Μικροδομής (Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy - EXAFS). Η τεχνική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της δομής των μικτών οξειδίων Fe-Cr

από πολλούς ερευνητές όπως Hansel et al. (2003), Ishikawa et al. (2003) και Mullet et al. (2007). Δεν υπάρχουν όμως εργασίες που να συσχετίζουν τις μελέτες μικροδομής των μικτών υδροξειδίων με δεδομένα διαλυτότητας, προσέγγιση που ακολουθήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία.

1.2 Στόχοι και αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας

Η παρούσα ερευνητική εργασία έχει σαν στόχο την κατανόηση της δομής των καθαρών ($Cr(OH)_3$) και μικτών υδροξειδίων ($(Fe_{1-x}, Cr_x)(OH)_3$) του χρωμίου και τη συσχέτιση των χαρακτηριστικών δομής με την περιβαλλοντική σταθερότητά τους σε επαφή με τα φυσικά νερά. Η εργασία εστιάστηκε στα ακόλουθα:

(α) Μελέτη της δομής των υδροξειδίων με πολλαπλές τεχνικές, όπως XRD, IR, DTA-TGA, EXAFS, XANES, κλπ. Δόθηκε έμφαση στην αξιοποίηση των προηγμένων τεχνικών EXAFS και XANES που δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τη μικροδομή άμορφων υλικών, όπως είναι τα μικτά υδροξείδια

(β) Συσχέτιση της δομής με την πειραματικά προσδιοριζόμενη διαλυτότητα

(γ) Αξιολόγηση των διαθέσιμων θερμοδυναμικών δεδομένων και μοντέλων για την περιγραφή της διαλυτότητας καθαρών και μικτών υδροξειδίων

(δ) Αξιολόγηση της επίδρασης του τρόπου παρασκευής των υδροξειδίων, δηλαδή προσθήκη αλκαλικότητας ή οξειδοαναγωγή, στη δομή και σταθερότητα των παραγόμενων στερεών προϊόντων.

Συγκεκριμένα μελετήθηκαν ως προς τη δομή και τη διαλυτότητά τους τα ακόλουθα 4 στερεά: (1) καθαρό υδροξείδιο $Fe(OH)_3$, (2) καθαρό υδροξείδιο $Cr(OH)_3$, (3) μικτό υδροξείδιο, με κατά προσέγγιση μοριακό τύπο $Fe_{0,75}Cr_{0,25}(OH)_3$, που παρασκευάστηκε προσθέτοντας βάση σε διάλυμα νιτρικών αλάτων $Fe^{(III)}$ και $Cr^{(III)}$, και (4) μικτό υδροξείδιο, με μοριακό τύπο περίπου $Fe_{0,75}Cr_{0,25}(OH)_3$, που παρασκευάστηκε μέσω οξειδοαναγωγής αναμιγνύοντας διαλύματα $Fe^{(II)}$ και $Cr^{(VI)}$.

2 Θεωρητικό Μέρος

2.1 Διαχείριση της Ρύπανσης

Η διαχείριση της ρυπασμένης γης και των νερών αποτελεί κυρίαρχο περιβαλλοντικό θέμα της επικαιρότητας. Στον ευρωπαϊκό χώρο μόνο, βάσει εκτιμήσεων της Ευρωπαϊκής Υπηρεσίας Περιβάλλοντος, 250 χιλιάδες ρυπασμένες τοποθεσίες απαιτούν αποκατάσταση, ενώ έχουν πραγματοποιηθεί εν δυνάμει ρυπαντικές δραστηριότητες σε πάνω από 3 εκατομμύρια τοποθεσίες (EEA, 2007).

Μια σειρά από μέτρα, σε εθνικό και διεθνές επίπεδο, πρέπει να τεθούν σε ισχύ με στόχο την ενίσχυση της περιβαλλοντικής πολιτικής για την αποκατάσταση ρυπασμένων νερών και εδαφών. Αυτό σε συνδυασμό με την αναγνώριση ως μη αποτελεσματικών των παραδοσιακών μεθόδων αντιμετώπισης της ρύπανσης, όπως η ταφή, η απομόνωση, η άντληση και επεξεργασία, έχει προκαλέσει αύξηση του ενδιαφέροντος για την έρευνα νέων μεθόδων αποκατάστασης.

Στο γενικότερο πλαίσιο της πολιτικής για την διαχείριση των ρύπων πάσης φύσεως, τονίζεται η σημασία των μέτρων που αφορούν στην πρόληψη της παραγωγής αποβλήτων και της ανακύκλωσης τους, ενώ ενθαρρύνεται η εφαρμογή τεχνικών ανακύκλωσης σε σχέση με άλλες διαδεδομένες μεθόδους. Η ανακύκλωση είναι σημαντική στα μέταλλα, διότι σε αντίθεση με τους περισσότερους οργανικούς ρύπους, όταν αποτεθούν στο περιβάλλον δεν αποδομούνται και παραμένουν σε αυτό. Επομένως, η ανακύκλωση και η ανάκτηση των μετάλλων, αποτελεί ιδανική λύση για την μελλοντική διαχείριση των υλικών, στα πλαίσια της βιώσιμης ανάπτυξης.

2.1.1 Ρύπανση Υπογείων Υδάτων

Η συνήθης ποιότητα των υπογείων νερών είναι καλή, λόγω του φυσικού φιλτραρίσματος που υπόκεινται κατά την διέλευσή τους μέσω των εδαφικών στρωμάτων. Δυστυχώς, η συνεχώς αυξανόμενη χρήση χημικών σε αστικές και βιομηχανικές δραστηριότητες αποτελεί απειλή για τα υπόγεια νερά. Οι περισσότερες από αυτές τις ουσίες από την στιγμή που θα απελευθερωθούν στο

περιβάλλον, καθότι ευδιάλυτες στο νερό, θα καταλήξουν στους υπόγειους υδροφόρους από τους οποίους δεν θα απομακρυνθούν ποτέ πλήρως, ή τουλάχιστον όχι άμεσα, μόνο μέσω των φυσικών διεργασιών καθαρισμού. Η ρύπανση των υπογείων νερών αποτελεί απειλή για την ανθρώπινη υγεία, ενώ τα καθιστά ακατάλληλα για οποιαδήποτε χρήση με το κόστος καθαρισμού τους να είναι συνήθως αρκετά υψηλό (Boni et al., 2009).

2.1.2 Φυσική Εξασθένηση

Ο όρος φυσική εξασθένηση (natural attenuation)(USEPA, 1998, 1999, 2001) των ρύπων αναφέρεται στις ενδογενείς φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν μέρος αυθόρμητα στα διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα με αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων. Σε αυτές τις διεργασίες φυσικής αποκατάστασης συμπεριλαμβάνονται η βιο-διάσπαση, η εξάτμιση, η διασπορά, η διάλυση, η ραδιενεργός διάσπαση και η προσρόφηση των ρύπων σε ορυκτά ή οργανικές φάσεις.

Είναι συχνό φαινόμενο, περιπτώσεις ρύπανσης να αντιμετωπίζονται με αυτόν τον τρόπο. Οι ρυθμοί, όμως, της φυσικής αποκατάστασης είναι πολύ μικρότεροι σε σχέση με τους ρυθμούς που επιτυγχάνονται στο πλαίσιο έργων αποκατάστασης. Η φυσική εξασθένιση υπόκειται στις διακυμάνσεις του υδρολογικού κύκλου και στην περίπτωση των υπόγειων νερών το μέτωπο της ρύπανσης δεν πρέπει να έρθει σε επαφή με άλλα οικοσυστήματα. Για το λόγο αυτό, μια σειρά από μέτρα ελέγχου και παρακολούθησης της ρύπανσης πρέπει να λαμβάνονται για την πρόληψη μεγαλύτερης έκθεσης του περιβάλλοντος και των ανθρώπων στους ρύπους.

Πριν το 1994 η φυσική εξασθένηση δεν αποτελούσε αποδεκτή τεχνική απορρύπανσης. Μετά το 1996 όμως η ενδογενής βιοδιάσπαση των ρύπων θεωρήθηκε αποτελεσματική για την αποκατάσταση της ρύπανσης από πετρελαιοειδή και το 1998 η Αεροπορία των Η.Π.Α. την υιοθέτησε ως στρατηγική. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται διερεύνηση των υφιστάμενων περιβαλλοντικών συνθηκών των ρυπασμένων περιοχών ενώ η αποτελεσματικότητα εξαρτάται από τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά και το μικροβιολογικό φορτίο των συστημάτων. Εκτός από τα πετρελαιοειδή

(βενζόλιο, τολουόλιο) και τους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες η φυσική εξασθένιση μπορεί να αποτελέσει αποτελεσματική μέθοδο αντιμετώπισης της ρύπανσης τα φυτοφάρμακα και ορισμένοι ανόργανοι ρύποι, όπως το χρώμιο (Mulligan & Yong, 2004).

2.2 Περιβαλλοντική Χημεία του Χρωμίου (Cr)

2.2.1 Εισαγωγή

Το χρώμιο είναι μέταλλο και ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης. Είναι άοσμο και άγευστο αλλά σχηματίζει ενώσεις με έντονο χρώμα. Σε αυτό οφείλει και την ονομασία του. Τα χρώματα των ενώσεων του καλύπτουν όλο το φάσμα του ορατού φωτός, από το ιώδες χρώμα των ενώσεων του τρισθενούς χρωμίου έως το βαθύ κόκκινο αυτών του εξασθενούς.



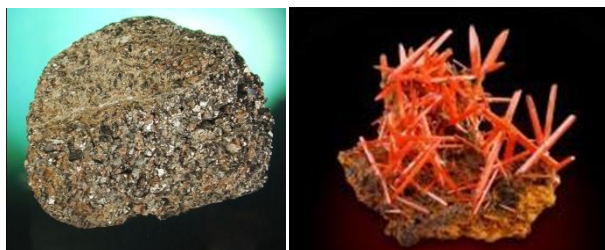
Σχήμα 2. 1 :
Οξείδια του Cr

Το χρώμιο αποτελεί χρήσιμο ιχνοστοιχείο για την λειτουργία φυτικών και ζωικών οργανισμών (μεταβολισμός γλυκόζης, σύνθεση αμινοξέων - νουκλεϊκών οξέων) (Anderson, 1989). Το τρισθενές χρώμιο μαζί με την ινσουλίνη ευθύνονται για τον έλεγχο του επιπέδου των σακχάρων στο αίμα.

Παρόλα αυτά, η συσσώρευση του σε υψηλά επίπεδα στον ανθρώπινο οργανισμό, μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα υγείας (π.χ. διάφορες παθήσεις, ή και καρκίνο του πνεύμονα) (Goldoni et al., 2006, ATSDR, 2001). Σε περίπτωση που η συγκέντρωσή του αυξηθεί πάνω από 0,1mg/g σωματικού βάρους, γίνεται ιδιαίτερα βλαβερό έως θανατηφόρο (Mertz, 1974). Το εξασθενές χρώμιο $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ είναι η πιο τοξική μορφή του στοιχείου, για τα φυτά, τα ζώα και τους ανθρώπους. Απαραίτητη είναι η μελέτη των χημικών μορφών του χρωμίου, στην περίπτωση ρύπανσης υδατικών συστημάτων, για το προσδιορισμό της συγκέντρωσης και κινητικότητας του στοιχείου (Richard & Bourg, 1991).

Η παρουσία του στο περιβάλλον δεν είναι συχνή, ενώ κατέχει την 21^η θέση από πλευράς περιεκτικότητας στον φλοιό της Γής, με μια μέση περιεκτικότητα 100ppm δηλαδή ποσοστό 0,01% κ.β. .Το κυριότερο ορυκτό του που συναντάται στη φύση είναι ο χρωμίτης $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, ενώ ένα σπάνιο ορυκτό του είναι ο κροκοΐτης PbCrO_4 .

Η ανακάλυψη του χρωμίου έγινε από τον γάλλο χημικό και φαρμακοποιό *Louis Nicolas Vauquelin* το 1797, στην Σιβηρία. Το ορυκτό που αρχικά εξορύχτηκε στην Σιβηρία ήταν ο κροκοΐτης και χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική, ενώ το όνομα του το πήρε από το Ελληνικό φυτό κρόκος, λόγω του κόκκινου χρώματός του.



Σχήμα 2. 2 : Φωτογραφίες των ορυκτών χρωμίτη (αριστερά) και κροκοΐτη (δεξιά) (πηγές: www.gccweb.gccaz.edu, www.mineralienatlas.de)

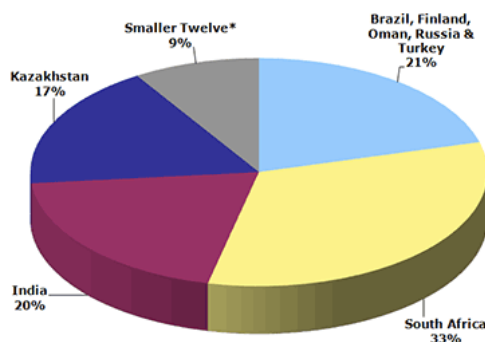
Η ανάκτηση του από τα μεταλλεία της Σιβηρίας ήταν εξαιρετικά δύσκολη και για το λόγο αυτό η διάδοση της χρήσης του καθυστέρησε έως ότου ένας αμερικανός ο *Isaac Tyson*, στις αρχές του 19^{ου} αιώνα, ανακάλυψε κοιτάσματα σερπεντίνη πλούσια σε χρωμίτη, κοντά στην περιοχή της Βαλτιμόρης. Από τότε η βιομηχανία του χρωμίου άρχισε να αναπτύσσεται συστηματικά ενώ με την ανακάλυψη χρωμίτη στη Τουρκία και στη Ν. Αφρική διευρύνθηκε ακόμα περισσότερο.

Χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία και κυρίως στη μεταλλουργία, με πιο διαδεδομένη την χρήση του στην κατασκευή του ανοξείδωτου χάλυβα και στις επιμεταλλώσεις. Επίσης, αποτελεί συστατικό των χρωστικών των υφασμάτων και των συντηρητικών κατά την επεξεργασία του ξύλου και δερμάτων. Μία συχνή εφαρμογή του είναι η επένδυση των σωλήνων στους πύργους ψύξης των εγκαταστάσεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Σήμερα, εξόρυξη χρωμίτη πραγματοποιείται σε : Ν. Αφρική, Καζακστάν, Ινδία, Βραζιλία, Ρωσία, Φινλανδία, Τουρκία, Ομάν και σε άλλες χώρες. Η παραγωγή χρωμίου για τα έτη 1994 - 99 ήταν σταθερή.

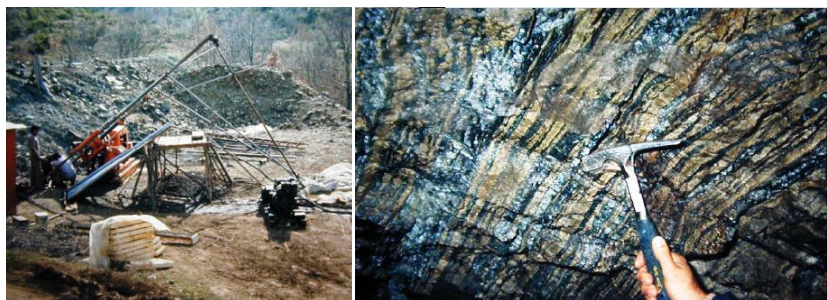
Μετά το 2000 όμως, η παραγωγή αυξήθηκε από 15 Mtns σε 24 Mtns, το 2008. Θεωρείται ότι η δραματική αυτή αλλαγή οφείλεται στην αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης σε ανοξείδωτο χάλυβα που προκάλεσε την αύξηση της παραγωγής του

στην Κίνα. Το 2009 η παγκόσμια εξόρυξη χρωμίου έφτασε τους 19 Mtns. Τα ποσοστά παραγωγής ανά χώρα φαίνονται στο σχήμα (ICDA, 2011).



Σχήμα 2. 3 : Ποσοστά παραγωγής χρωμίου ανά χώρα (πηγή: www.icdachromium.com)

Στον Ελλαδικό χώρο απαντούν κοιτάσματα χρωμίτη στις περιοχές του Βούρινου (Σκούμτσα – Ξερολίβαδο) , της Ροδιανής, της Ερέτρειας Φαρσάλων (Τσαγκλί) και του Δομοκού. Η εκμετάλλευση χρωμιτικών κοιτασμάτων στην Ελλάδα σταμάτησε το 1992 με την πτώση των τιμών του στο χρηματιστήριο πρώτων υλών. Ειδικά στη περιοχή των Φαρσάλων, οι χρωμίτες αναπτύσσονται εντός ζωνών υπόγειας υδροφορίας με αποτέλεσμα να αποθαρρύνεται η εκμετάλλευσή τους λόγω πιθανού κινδύνου ρύπανσης των υπογείων νερών (Μανουσάκη - Ορφανουδάκη, 2003).



Σχήμα 2. 4 : Φωτογραφίες από την εκμετάλλευση χρωμιτικών κοιτασμάτων στο Ξερολίβαδο, Κοζάνης (πηγή: www.geo.auth.gr)

Το χρώμιο χαρακτηρίζεται ως ρύπος υψηλής επικινδυνότητας (PP – priority pollutant) από την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. (Wielinga et al., 2001), ενώ οι ενώσεις του αποτελούν εν δυνάμει παράγοντες καρκινογένεσης ιδιαίτερα τοξικές για την ανθρώπινη υγεία (U.S. EPA, 1992). Οι διαρροές ή η ακατάλληλη αποθήκευση και διάθεση αποτελούν του κύριους λόγους της απελευθέρωσης μεγάλων ποσοτήτων του στο περιβάλλον. Βάσει διεθνών περιβαλλοντικών οργανισμών, έχει θεσπιστεί ως ανώτατο όριο

περιεκτικότητας χρωμίου στο πόσιμο νερό τα 50 $\mu\text{g/l}$, (περίπου 1 $\mu\text{mol/l}$ ενώ για τα επιφανειακά νερά είναι 0,1 mg/l) (Calder, 1988, U.S. EPA, 1990, Richard & Bourg, 1991, Kotas & Stasicka, 2000, Alidokht et al., 2011).

Στον Ελλαδικό χώρο χαρακτηριστικό παράδειγμα επιβάρυνσης σε χρώμιο αποτελεί η περιοχή του ποταμού Ασωπού, Βοιωτίας, όπου ανιχνεύτηκαν υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Στα υπόγεια νερά μετρήθηκαν συγκεντρώσεις μέχρι και 180 $\mu\text{g/l}$, δηλαδή υπερτριπλάσιες από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια για το πόσιμο νερό (50 $\mu\text{g/l}$). Στο συγκεκριμένο πρόβλημα θεωρείται ότι συμβάλει τόσο το υψηλό γεωχημικό υπόβαθρο της περιοχής όσο και ενδεχόμενη ανεξέλεγκτη διάθεση αποβλήτων από την βιομηχανική ζώνη των Οиноφύτων (Γιαννουλόπουλος & Γκιντώνη, ΙΓΜΕ, 2008).

2.2.2 Το Cr στη Φύση

Η περιεκτικότητα του χρωμίου στα φυσικά πετρώματα και ιζήματα ποικίλει ανάλογα με το είδος, αλλά και την κατάσταση στην οποία βρίσκονται. Οι γρανίτες, τα ανθρακικά και αμμώδη ιζήματα περιέχουν μικρές ποσότητες χρωμίου, ενώ σχιστόλιθοι και ποτάμιες αποθέσεις μεγαλύτερες. Συνήθως, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του χρωμίου στο περιβάλλον συναντώνται στα πολύ λεπτόκοκκα εδάφη και ιζήματα (Robertson, 1975, Salomons & De Groot, 1978). Στα φυσικά νερά η περιεκτικότητα σε χρώμιο παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις. Στο καθαρό πόσιμο και θαλασσινό νερό η περιεκτικότητα είναι συνήθως πολύ μικρή, της τάξεως των 50 nmol/l (2,6 ppb). Όμως, σε περιπτώσεις παρουσίας ευδιάλυτων μορφών του χρωμίου όπως τα ιόντα εξασθενούς χρωμίου, έχουν ανιχνευτεί συγκεντρώσεις έως και 4 $\mu\text{mol/l}$ (208 ppb) (Richard & Bourg, 1991).

Ωκεανοί

Ως γενική εικόνα για την συγκέντρωση του χρωμίου στους ωκεανούς είναι η σχετική μείωσή του στην επιφάνεια (2 nmol/l σε σχέση με τα 2,6 nmol/l κάτω των 1000m βάθος) και η αυξημένη συγκέντρωση του στο πυθμένα, πιθανώς λόγω της απελευθέρωσης τρισθενούς χρωμίου από τα ιζήματα (πάνω από 15,8 nmol/l). Η μείωση στα επιφανειακά στρώματα και ο συσχετισμός του χρωμίου

με διάφορα θρεπτικά ιχνοστοιχεία (P, Si), υποδεικνύει την παρουσία του χρωμίου στο βιογεωχημικό κύκλο, χωρίς να έχει ταυτοποιηθεί πλήρως ο ρόλος του.

Το χρώμιο στους ωκεανούς μπορεί να προέρχεται από διάφορες πηγές, για τις οποίες δεν έχει γίνει πλήρης καταγραφή. Διάφορες έρευνες έδειξαν ότι επιβάρυνση δεν προέρχεται από διαλελυμένο χρώμιο στα νερά των ποταμών που εκβάλλουν στους ωκεανούς διότι στις περισσότερες περιπτώσεις το χρώμιο έχει προσροφηθεί στα ιζήματα των ποταμών. Πιθανότερη είναι η επιβάρυνση από την εισροή αιωρούμενων σωματιδίων. Πιθανή θεωρείται και επιβάρυνση μέσω αιολικής μεταφοράς. Συγκεκριμένα, οι βορειοανατολικοί άνεμοι του Ατλαντικού μεταφέρουν ποσότητες χρωμίου που καταλήγουν στα υποκείμενα βαθιά στρώματα του πυθμένα του ωκεανού (Jeandel & Minster, 1984, 1987).

Η παρουσία του χρωμίου και η οξειδωτική του βαθμίδα στα φυσικά νερά σχετίζεται άμεσα με την παρουσία μαγγανίου και σιδήρου, σε διαλυμένη μορφή ή και στη μορφή στερεών οξειδίων στα ιζήματα του πυθμένα.

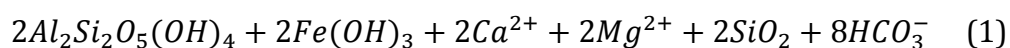
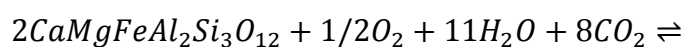
Λίμνες

Όσον αφορά τις λίμνες, μία μελέτη στα νερά της λίμνης *Greifensee* (Ελβετία) έδειξε ότι: την υγρή περίοδο με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο των νερών υψηλή (6mg/l) δεν υπάρχει διαλυμένο μαγγάνιο και όλο το χρώμιο είναι εξασθενές (2,5-3,5 nmol/l). Την ξηρή περίοδο στα επιφανειακά νερά της λίμνης επικρατούν οι ίδιες συνθήκες (Cr : 2,5nmol/l), στο υπολίμνιο όμως η απουσία διαλυμένου οξυγόνου καθιστούν ευδιάλυτα το μαγγάνιο (πάνω από 10μmol/l) και το σίδηρο (1 μmol/l) με αποτέλεσμα την αγωγή του εξασθενούς χρωμίου και μείωση της ολικής του συγκέντρωσης (1,5nmol/l). Τα ιόντα τρισθενούς επικρατούν ως μορφή του χρωμίου μόνο στα κατώτερα ανοξικά στρώματα των νερών της λίμνης, π.χ. αντιπροσωπεύουν >50% της συγκέντρωσης του σε βάθος 28m. Στην ανηγμένη του μορφή το χρώμιο συνήθως καταβυθίζεται και παραμένει στο ίζημα του πυθμένα. Το θέμα είναι ποια διαδρομή ακολουθεί το τρισθενές χρώμιο, κατά πόσο δηλαδή οξειδώνεται σε εξασθενές και ανακυκλώνεται στο νερό της λίμνης ή απομακρύνεται μόνιμα από το νερό εγκλωβισμένο ως ίζημα στα υλικά του πυθμένα (Richard & Bourg, 1991).

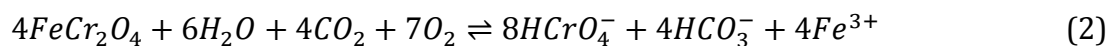
Υπόγεια νερά

Η επιβάρυνση των υπόγειων νερών σε χρώμιο συχνά σχετίζεται με την παρουσία υπερμαφικών πετρωμάτων, τα πετρώματα αυτά περιέχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου συγκριτικά με τα άλλα είδη πετρωμάτων (Mertz et al., 1974, Friedrich et al., 1987, Richard & Bourg, 1991). Επομένως, ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται σε υδροφορίες που αναπτύσσονται εντός περιοχών που υπάρχουν ιζήματα προερχόμενα από την διάβρωση υπερμαφικών πετρωμάτων. Το νερό των υδροφόρων τέτοιων περιοχών είναι πλούσιο σε διοξείδιο του άνθρακα και άλλα ιόντα όπως ασβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου όπως έχει παρατηρηθεί, π.χ. στη λίμνη Νυός, Καμερούν (Lake Nyos, Cameroon) (Tuttle et al., 1992). Τα συστατικά του νερού είναι που ευθύνονται για την διαλυτοποίηση του χρωμίου που περιέχεται στα ορυκτά των πετρωμάτων αυτών. Για παράδειγμα, η περιοχή Λεόν Βάλλεϊ του Μεξικού (Leon Valley, Mexico), όπου έχει παρατηρηθεί υδροθερμική δραστηριότητα και πλούσια κοιτάσματα υπερμαφικών πετρωμάτων όπως σχιστόλιθοι, διορίτες, σερπεντινιωμένοι περιδοίτες, πυρόξενοι, χαρτζμπουργίτες. Τα υπόγεια νερά των υδροφοριών που αναπτύσσονται στην ευρύτερη περιοχή διακρίνονται σε δύο τύπους, ένα διττανθρακικό – ασβεστομαγνησιούχο και ένα διττανθρακικό – νατριοκαλιούχο για τις περιοχές υπερμαφικών πετρωμάτων και υδροθερμίας αντίστοιχα. Η υδροθερμία αναπτύσσεται σε περιοχή με κάλιο-πυριτικά πετρώματα. Από δειγματοληψίες αποδείχτηκε ότι το διττανθρακικό – ασβεστομαγνησιούχο νερό, που προερχότανε από υδροφορίες διαβρωμένων ασβεστόλιθων, σχιστόλιθων και σερπεντινιωμένων υπερμαφικών πετρωμάτων, ήταν επιβαρυνμένο με χρωμικά. Με τη διάβρωση των πετρωμάτων αυτών απελευθερώνονται ιόντα δισθενούς μαγνησίου ενώ οξειδώνεται ο δισθενής σίδηρος (Siever & Woodford, 1979, Cleaves, 1983). Η στοιχειομετρία των αντιδράσεων είναι η εξής (Robles-Comancho & Armienta, 2000):

Πυρόξενοι



Χρωμίτες



Τέλος, σε ότι αφορά τη μετανάστευση του εξασθενούς χρωμίου έχει καταγραφεί ρυθμός εξάπλωσης 15 m/έτος του μετώπου ρύπανσης. Επίσης, σε εργαστηριακά πειράματα έχει μελετηθεί ή σχέση ταχύτητας εξάπλωσης και pH (Perlmutter et al., 1963, Ku et al., 1978).

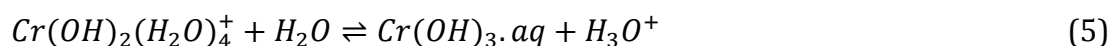
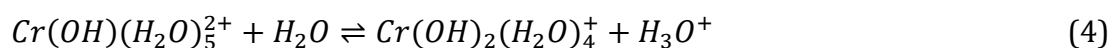
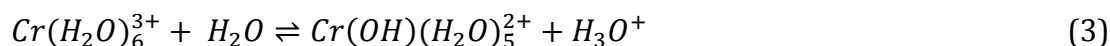
2.2.3 Μορφές και Διαλυτότητα Ενώσεων του Cr

Συνήθεις οξειδωτικές βαθμίδες

Το χρώμιο, όπως όλα τα στοιχεία μετάπτωσης, μπορεί να υπάρξει σε πολλές οξειδωτικές βαθμίδες, από χρώμιο μηδενικού σθένους (μεταλλική μορφή) έως εξασθενές. Παρόλα αυτά, μόνο το τρισθενές και εξασθενές χρώμιο παρουσιάζουν ενδιαφέρον στις συνήθεις συνθήκες pH και οξειδοαναγωγικού δυναμικού των φυσικών υδάτων.

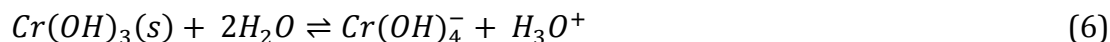
Σε υδατικό περιβάλλον με δυναμικό οξειδοαναγωγής χαμηλό, τα επικρατέστερα ιόντα χρωμίου είναι τα Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Τα ιόντα Cr^{3+} επικρατούν σε τιμές pH χαμηλότερες του 3,6, ενώ πολυμερή ιόντα, όπως $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$, έχουν μικρή σπουδαιότητα στα φυσικά συστήματα (Rai et al., 1986, 1987).

Απουσία συμπλοκοποιητικών παραγόντων, άλλων από H_2O και OH^- , το τρισθενές χρώμιο συνυπάρχει ως $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, ένα μέτρια σκληρό οξύ (pK ~4), με τα προϊόντα υδρόλυσής του.



Οι υδροξυλιομένες του μορφές, $\text{CrOH}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+(\text{aq})$ και $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$, επικρατούν σταδιακά σε pH από 4 έως 10. Το $\text{Cr}(\text{OH})_2^+(\text{aq})$ είναι μερικώς διαλυτό σε pH 5,5 – 12, εύρος τιμών που καλύπτει τη περιοχή pH των φυσικών νερών, με αποτέλεσμα τα $\text{CrOH}^{2+}(\text{aq})$ και $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$ να είναι οι κυρίαρχες

μορφές του χρωμίου στο περιβάλλον. Το $Cr(OH)_3(aq)$ εκδηλώνει επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά,

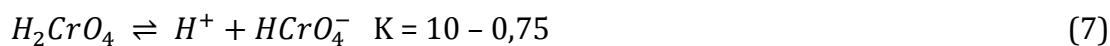


με αποτέλεσμα σε υψηλά pH να μετασχηματίζεται στο άμεσα διαλυτό σύμπλοκο $Cr(OH)_4^-$ (Kotas & Stasicka, 2000).

Το τρισθενές χρώμιο συμπεριφέρεται ως κλασικό σκληρό οξύ κατά Lewis, και εύκολα σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις με διάφορα ιόντα όπως υδροξύλια, θειικά, αμμωνιακά, κυανιούχα, φθορικά, χλωρικά (σε μικρότερο βαθμό) καθώς και με άλλους φυσικούς ή συνθετικούς οργανικούς υποκαταστάτες (Barlett & Kimble, 1976, Paya Perez et al., 1988)

Το τρισθενές χρώμιο έχει 3 d - ηλεκτρόνια σχηματίζοντας οκταεδρικά σύμπλοκα υψηλού σπίν. Βάσει της θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου, το τρισθενές χρώμιο παρέχει την μεγαλύτερη σταθερότητα από όλα τα στοιχεία μετάπτωσης (Pearson, 1966). Ο σχηματισμός ισχυρών συμπλόκων εσωτερικών τροχιακών και η υψηλή σταθερότητα της στοιβάδας ενυδάτωσης των ιόντων τους, επιβάλλουν περιορισμούς στους μηχανισμούς ανταλλαγής των ηλεκτρονίων (Linck, 1976). Το τρισθενές χρώμιο υδρολύεται ισχυρά στα υδατικά διαλύματα, με επικρατέστερο προϊόν, στην περιοχή pH 6,5 – 10,5, το $Cr(OH)_3(aq)$.

Υπό οξειδωτικές συνθήκες επικρατούν τα ανιόντα εξασθενούς χρωμίου $HCrO_4^-$ ή CrO_4^{2-} ανάλογα με το pH. Το εξασθενές χρώμιο σχηματίζει διάφορα ιόντα η αναλογία των οποίων εξαρτάται από το pH και την συνολική συγκέντρωση του χρωμίου. Το H_2CrO_4 ανήκει στα ισχυρά οξέα και σε pH > 1 επικρατούν αποπρωτονιομένες μορφές του.



Σε διαλύματα με pH > 7 υπάρχει μόνο το ιόν CrO_4^{2-} σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης του χρωμίου, ενώ σε pH από 1 έως 6 το ιόν $HCrO_4^-$, μέχρι συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου της τάξεως των $10^{-2}M$. Σε μεγαλύτερες

συγκεντρώσεις σχηματίζονται διχρωμικά ιόντα, που προσδίδουν το χρώμα πορτοκαλί-κόκκινο.



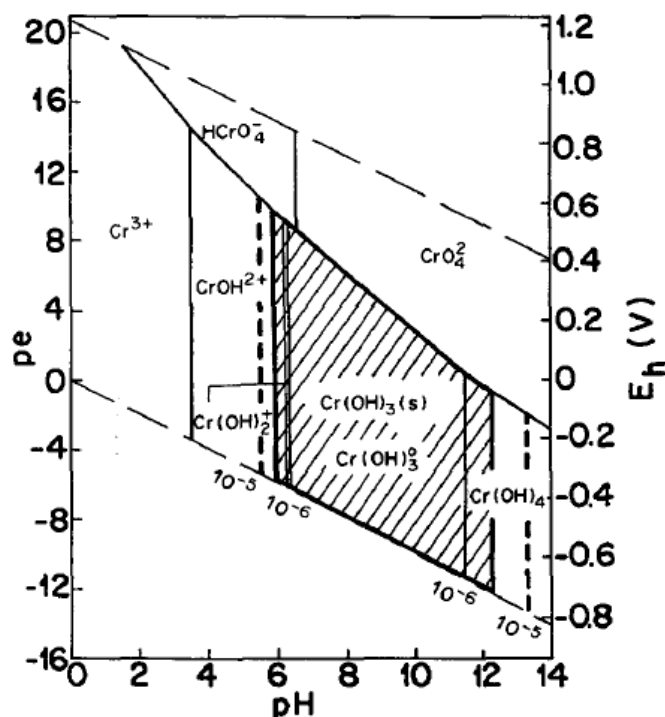
Στην περιοχή pH των φυσικών νερών επικρατούν τα ιόντα CrO_4^{2-} , HCrO_4^- και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Τα ιόντα αυτά δύσκολα σχηματίζουν δυσδιάλυτες, συνεπώς παραμένουν στο διάλυμα και είναι ευκίνητα στο περιβάλλον (Kotas & Stasicka, 2000).

Διαλυτότητα των ενώσεων του Cr

Η ύπαρξη φυσικών ορυκτών του εξασθενούς χρωμίου είναι σπάνια, λόγω της σχετικά μεγάλης διαλυτότητας τους. Μεταξύ των ενώσεων που παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή διαλυτότητα είναι ο χρωμικός μόλυβδος που αντιστοιχεί στο ορυκτό κροκοΐτης καθώς και το χρωμικό βάριο (Bartlett & Kimble, 1976).

Επομένως η διαλυτότητα είναι πιθανό να διατηρείται σε σχετικά χαμηλές τιμές αν υπάρχουν στα διαλύματα αυτά σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε βάριο και μόλυβδο, λόγω της καταβύθισης των χρωμικών ορυκτών του τύπου $\text{XCrO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Rai et al., 1984).

Τα ορυκτά του τρισθενούς χρωμίου καθορίζουν τη διαλυτότητά του σε ελαφρώς όξινες και αναγωγικές συνθήκες. Στο σχήμα (*) δίνεται το διάγραμμα Pourbaix στο οποίο φαίνεται η περιοχή σταθερότητας του υδροξειδίου του τρισθενούς χρωμίου συναρτήσει του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (Eh ή pE) και του pH.



Σχήμα 2. 5 : Διάγραμμα Pourbaix (Richard & Bourg, 1991)

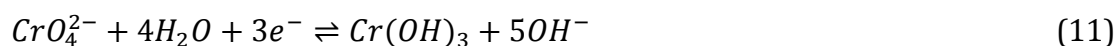
Από το διάγραμμα φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στα υδατικά διαλύματα καθορίζονται από το υδροξείδιο σε τιμές $pE + pH < 14$. Ο Richard και Bourg αναφέρει ότι το σχετικά σπάνιο οξείδιο του χρωμίου εσκολαΐτης Cr_2O_3 , αποτελεί πιθανό ρυθμιστή της διαλυτότητας του χρωμίου σε υδάτινα περιβάλλοντα διατηρώντας χαμηλά τις συγκεντρώσεις του, σε τιμές $pE + pH < 16$. Επίσης, ο χρωμίτης $FeCr_2O_4(s)$ θα μπορούσε να καθορίζει τη διαλυτότητα για όξινες και αναγωγικές συνθήκες ($pE + pH \leq 14$).

2.2.4 Οξείδωση και Αναγωγή των Μορφών του Cr

Για να μπορεί να πραγματοποιηθεί η οξειδοαναγωγή και μετατροπή του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές και αντίστροφα, απαιτείται η παρουσία ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους ιόντων που παίζει το ρόλο του δότη ή δέκτη των τριών ηλεκτρονίων που είναι απαραίτητα για την αντίδραση. Στο υδατικό περιβάλλον τα σημαντικότερα οξειδοαναγωγικά ζεύγη είναι : $H_2O/O_2(aq)$, $Mn(II)/Mn(IV)$, NO_2/NO_3 , $Fe(II)/Fe(III)$, S^{2-}/SO_4^{2-} και CH_4/CO_2 .

Το εξασθενές χρώμιο, σε όξινα διαλύματα, παρουσιάζει ένα πολύ υψηλό θετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής (E^0 μεταξύ 1,33 και 1,38 V) που το καθιστά ισχυρά οξειδωτικό και ασταθές παρουσία ουσιών που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων. Η

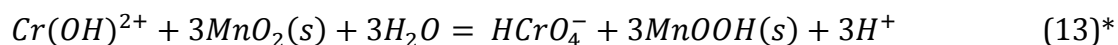
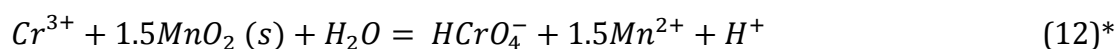
αναγωγή των χρωμικών ιόντων $HCrO_4^-$ συνοδεύεται από την κατανάλωση υδρογονοκατιόντων H^+ με αποτέλεσμα την μείωση της οξύτητας του μέσου. Στα αλκαλικά διαλύματα η αναγωγή των χρωμικών ιόντων Cr_4^{2-} παράγει υδροξύλια OH^+ .



Οξείδωση Cr(III): Στο νερό, η ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου μπορεί να προκαλέσει οξείδωση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου σε ιόντα εξασθενούς. Όμως, ο ρυθμός της αντίδρασης σε περιβαλλοντικές συνθήκες είναι πολύ αργός, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται παράλληλες διεργασίες με πιο ταχεία κινητική (καταβύθιση/ προσρόφηση). Άρα, στα εδάφη είναι απίθανη η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου από το διαλυμένο οξυγόνο. Συνήθως, η οξείδωση του χρωμίου προκαλείται από τα οξείδια του μαγγανίου, προερχόμενα από βακτηριακές ή άλλες δράσεις, τα όποια συναντώνται ως επικαλύψεις κόκκων, αποθέσεις εντός ρωγμών ή ως διάχυτοι κόκκοι. Η οξείδωση από το μαγγάνιο συνήθως πραγματοποιείται σε τρία στάδια (Schroeder & Lee, 1975, Bartlett & James, 1979, Amacher & Baker, 1982, Rai et al., 1986, Eary & Rai, 1987):

- i) προσρόφηση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου σε επιφανειακές θέσεις των οξειδίων MnO_2 ,
- ii) οξείδωση των ιόντων τρισθενούς σε ιόντα εξασθενούς χρωμίου από την δράση του τετρασθενούς μαγγανίου της επιφάνειας και
- iii) εκρόφηση/αποδέσμευση των προϊόντων της αντίδρασης, εξασθενές χρώμιο και δισθενές μαγγάνιο.

Προτεινόμενη στοιχειομετρία των αντιδράσεων:



*Amacher & Baker, 1982 (12), Eary & Rai, 1987 (13)

Το στερεό $MnOOH$ που προκύπτει σύμφωνα με την αντίδραση (13) στη συνέχεια θα αποσυντεθεί σε ιόντα δισθενούς μαγγανίου. Ο ρυθμός της αντίδρασης σχετίζεται με τις διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις των οξειδίων του μαγγανίου και ενώ αρχικά είναι ταχύς, μετά από 20-60 λεπτά έχει επιβραδυνθεί σημαντικά. Τελικώς, η αντίδραση δεν ολοκληρώνεται ποτέ επειδή δεν είναι προσβάσιμες όλες οι επιφανειακές θέσεις από τα ιόντα του χρωμίου.

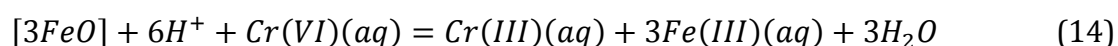
Από τη μελέτη της κινητικής της οξειδωσης του τρισθενούς χρωμίου από το υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 , έχει προκύψει ταχύτερη κινητική δηλαδή μικρότεροι χρόνοι οξειδωσης σε σύγκριση με αυτούς που παρατηρήθηκαν με τα οξείδια του μαγγανίου MnO_2 ($1\mu M H_2O_2$: 45 ημέρες, MnO_2 : 95 ημέρες)(Pettine et al., 1998).

Αναγωγή $Cr^{(VI)}$: Η αναγωγή των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να πραγματοποιηθεί από τα διαλυμένα θειούχα ιόντα που υπάρχουν στο νερό και προέρχονται, είτε από την αποδόμηση της οργανικής ύλης και την αναγωγή θειικών ανιόντων, είτε από την απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων σε αυτό.

Οι Pettine et al. μελέτησαν την κινητική της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου από το υδρόθειο H_2S , σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου $NaCl$, και προσδιόρισαν χρόνο αναγωγής του 50% του εξασθενούς χρωμίου από 0,5 έως 500 ημέρες αντίστοιχα για συγκεντρώσεις από 1mM έως 1μM του οξέως.

Σημαντική αναγωγή του $Cr^{(VI)}$ επιτυγχάνεται επίσης από διάφορες οργανικές ενώσεις και το δισθενή σίδηρο.

Η αποδόμηση ορυκτών που περιέχουν δισθενή σίδηρο (βιοτίτης, αιματίτης, άργιλοι) και η απόρριψη κάποιων βιομηχανικών αποβλήτων, αποτελούν πηγή διαλυμένων ιόντων δισθενούς σιδήρου στο νερό. Τα ιόντα αυτά λαμβάνουν μέρος στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου ως εξής (Rai et al., 1988) :



Η αναγωγή του χρωμίου από το δισθενή σίδηρο ολοκληρώνεται εντός δύο λεπτών (Rai et al., 1988). Ως τελικά προϊόντα της αντίδρασης συγκαταβαθίζονται μικτά οξείδια τρισθενούς σιδήρου - τρισθενούς χρωμίου, σε ελαφρώς όξινες συνθήκες ενώ σε ουδέτερα ή αλκαλικά pH, λόγω της μικρής

διαλυτότητας των οξειδίων του σιδήρου $Fe(OH)_3$, καταβυθίζεται οξείδιο του χρωμίου της μορφής $Cr(OH)_3$.

Η φωτολυτική παραγωγή του δισθενούς σιδήρου (Kieber & Helz, 1992, Kaczynski & Kieber, 1993), παρουσία οργανικών ιόντων, θεωρείται υπαίτια για την ρύθμιση της ισορροπίας των ιόντων τρισθενούς/εξασθενούς χρωμίου στα νερά εκβολών. Ο τρισθενής σίδηρος καταλύει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από το υδρόθειο, αντικαθιστώντας μία αργή αντίδραση μεταξύ $Cr^{(VI)}$ και H_2S από δύο πολύ γρηγορότερες αρχικά μεταξύ $Fe^{(III)}$ και H_2S και στη συνέχεια $Fe^{(II)}$ και $Cr^{(VI)}$. Ουσιαστικά πρόκειται για την εναλλαγή αναγωγής και οξείδωσης του τρισθενούς σιδήρου με την μεταφορά ηλεκτρονίων από το υδρόθειο στο εξασθενές χρώμιο (Pettine et al., 1998).

Το εξασθενές χρώμιο μπορεί επίσης να αναχθεί και από την οργανική ύλη (James & Bartlett, 1983, Stollenwerk & Grove, 1985, Music et al., 1986, Rai et al., 1986, 1988, Zachara et al., 1987). Το ασκορβικό οξύ, η υδροξυλαμίνη, τα χουμικά οξέα και η φορμαλδεΰδη είναι μερικές από τις οργανικές ενώσεις των οποίων έχει μελετηθεί η αναγωγική δράση τους σε σχέση με το pH. Το ασκορβικό οξύ και η υδροξυλαμίνη ανάγουν το εξασθενές χρώμιο στο pH του θαλασσινού νερού, σε μεγαλύτερες όμως συγκεντρώσεις από τις αναμενόμενες περιβαλλοντικές τους. Τα χουμικά οξέα το ανάγουν μόνο σε πολύ όξινα pH. Για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από οργανικά με μικρό μοριακό βάρος (καρβοξυλικά οξέα και φαινόλες) έχει παρατηρηθεί ότι οι επιφάνειες οξειδίων παίζουν καταλυτικό ρόλο. Αυτή η καταλυτική δράση των επιφανειών μειώνει το χρόνο αναγωγής του 50% από μέρες (>100 ημέρες) σε ώρες (10 – 100 ώρες) (Pettine et al., 1998).

2.2.5 Προσρόφηση Ιόντων $Cr^{(III)}$ και $Cr^{(VI)}$

Η προσρόφηση των ιόντων χρωμίου αποτελεί επιφανειακή αντίδραση συμπλοκοποίησης μεταξύ των διαλυμένων ιόντων και συγκεκριμένων επιφανειακών θέσεων και εξαρτάται από το pH.

Τα ιόντα του τρισθενούς χρωμίου, όπως και η πλειοψηφία των μεταλλικών κατιόντων, προσροφώνται γρήγορα και ισχυρά στις επιφάνειες των οξειδίων του σιδήρου ή μαγγανίου, στα εδάφη και στα αργιλικά ορυκτά. Η διαδικασία

είναι ταχεία με το 90% των τελικά προσροφημένων ιόντων του χρωμίου να έχουν δεσμευτεί από τα στερεά σε 24 ώρες (Griffin et al., 1977). Η προσρόφηση αυξάνεται με το pH και την ποσότητα του οργανικού κλάσματος των εδαφών, ενώ μειώνεται με την παρουσία άλλων ανόργανων κατιόντων ή οργανικών υποκαταστατών.

Τα ιόντα εξασθενούς χρωμίου, προσροφώνται από τα οξείδια του σιδήρου, αλουμινίου, μαγγανίου, τα αργιλικά ορυκτά, τα εδάφη και τα κολλοειδή σωματίδια. Έχει παρατηρηθεί ότι κάθε σύμπλοκο που σχηματίζεται καταλαμβάνει 3 ή 4 επιφανειακές θέσεις υδροξυλίων (Davis & Leckie, 1980, Benjamin & Bloom, 1981). Η διαδικασία αυτή εξαρτάται απόλυτα από το pH. Σε αραιές συγκεντρώσεις με την μείωση του pH, η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων αυξάνεται, ανεξαρτήτως του τύπου της επιφάνειας προσρόφησης. Αυτό υποδεικνύει την διευκόλυνση της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων σε υλικά που έχουν θετικό φορτίο σε χαμηλά και ουδέτερα pH.

Με την αύξηση της συγκέντρωσης των υδατικών ιόντων CrO_4^{2-} μειώνεται το ποσοστό προσρόφησης αλλά αυξάνεται η πυκνότητα προσρόφησης. Μεγαλύτερη ιοντική ισχύς σημαίνει μικρότερη προσρόφηση των χρωμικών ιόντων. Αυτό οφείλεται στην ελάττωση της ενεργότητας των ιόντων CrO_4^{2-} , την εξασθένηση των ελκτικών δυνάμεων Κουλόμπ μεταξύ των ιόντων και των επιφανειών των στερεών, ή την παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων προς τα χρωμικά (Benjamin & Bloom, 1981, Zachara et al., 1987). Έχει παρατηρηθεί ανταγωνισμός ως προς την προσρόφηση, μεταξύ των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου και άλλων ανιόντων. Χαμηλές συγκεντρώσεις (mmol) κύριων μεταλλικών κατιόντων, όπως K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , επηρεάζουν σε μικρό ποσοστό τη προσρόφηση των χρωμικών μετατοπίζοντας ελαφρώς την αιχμή της καμπύλης προσρόφησης σε υψηλότερες τιμές pH. Η προσρόφηση κατιόντων αυξάνει το θετικό φορτίο των επιφανειών και ευνοεί την ηλεκτροστατική έλξη ανιόντων. Τα χρωμικά ιόντα είτε ευνοούν, είτε δεν επηρεάζουν την προσρόφηση βαρέων μετάλλων (Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) και ο μεταξύ τους ανταγωνισμός για τις επιφανειακές θέσεις είναι μικρός (Stollenwerk & Grove, 1985). Σε περιπτώσεις που η δέσμευση των μετάλλων είναι υποβοηθούμενη, σχηματίζεται μία δευτερογενής επιφανειακή φάση (Benjamin & Bloom, 1981).

Η ύπαρξη ανταγωνιστικών ανιόντων επηρεάζει δραστικά την προσρόφηση των χρωμικών, με την επίδραση των οποίων να ποικίλει ανάλογα με την συγκέντρωση των διαλυμένων ανιόντων και των ιόντων CrO_4^{2-} , τη χημική συγγένεια με τα στερεά και την συγκέντρωση των επιφανειακών θέσεων των στερεών. Όσον αφορά την συμπεριφορά ανιόντων όπως Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , $H_2SiO_4^{2-}$, MoO_4^{2-} και κάποιων φωσφορικών, έχει παρατηρηθεί μια μετατόπιση της αιχμής της καμπύλης προσρόφησης προς χαμηλότερες τιμές του pH.

2.2.6 Κινητικότητα του Cr στο Σύστημα Έδαφος – Νερό

Όπως προαναφέρθηκε, η διαλυτότητα του χρωμίου εξαρτάται κυρίως από την οξειδωτική του βαθμίδα. Ωστόσο, σημαντικό ρόλο παίζουν η χημεία του νερού και οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν, καθώς και η παρουσία φυσικών στερεών στο σύστημα. Επομένως, ο υδρογεωχημικός κύκλος του χρωμίου εξαρτάται καθαρά από τις τοπικές περιβαλλοντικές συνθήκες, ανά περίπτωση, λαμβάνοντας υπόψη και την αργή κινητική της ισορροπίας μεταξύ τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου.

Το τρισθενές χρώμιο δεν αναμένεται να μετακινηθεί σημαντικά στο περιβάλλον λόγω των φάσεων του $(Cr(OH)_3, (Fe_{1-x}, Cr_x)(OH)_3)$ που καταβυθίζονται άμεσα σε ουδέτερα έως αλκαλικά pH, διατηρώντας χαμηλά τις συγκεντρώσεις του στο νερό. Σε ουδέτερα έως ελαφρώς όξινα pH, τα ιόντα τρισθενούς χρωμίου απομακρύνονται μέσω της προσρόφησης, ενώ σε όξινα pH (<5) η συγκέντρωσή τους μπορεί να υπερβεί το ανώτατο όριο για το πόσιμο νερό (1 $\mu\text{mol/l}$) και εύκολα μπορεί να μεταναστεύσει. Η καταβύθιση και η προσρόφηση αυτών μπορεί να παρεμποδιστεί από την δημιουργία συμπλόκων με ευδιάλυτους υποκαταστάτες, π.χ. οργανική μάζα, επιφέροντας σοβαρή ρύπανση στο περιβάλλον (Richard & Bourg, 1991). Τα ιόντα τρισθενούς υπάρχει κίνδυνος να επαναδιαλυτοποιηθούν παρουσία οξειδίων του μαγγανίου MnO_2 (Shroeder & Lee, 1975, Nakayama et al., 1982c)

2.3 Περιβαλλοντική Χημεία του Σιδήρου (Fe)

2.3.1 Εισαγωγή

Ο σίδηρος είναι το τέταρτο σε περιεκτικότητα στοιχείο στο φλοιό της Γης ενώ αποτελεί το δεύτερο σε αφθονία μέταλλο. Η χημικές αντιδράσεις που αφορούν το σίδηρο παίζουν σημαντικό ρόλο στην περιβαλλοντική ανακύκλωση μιας σειράς σημαντικών στοιχείων.

Η μεταβλητότητα της οξειδωτικής βαθμίδας του σιδήρου, η ικανότητά του να συντάσσεται δομικά με τα άτομα του οξυγόνου, αζώτου και θείου και να δεσμεύει επιπλέον μικρότερα μόρια αποδεικνύει τον σημαντικό του ρόλο ως ιχνοστοιχείο στα διάφορα βιολογικά συστήματα και στις λειτουργίες του ανθρώπινου οργανισμού.

Δεν είναι τυχαίος ο ρόλος των οξειδίων του σιδήρου, δεδομένης της αφθονίας τους στο φλοιό της Γής, στην δέσμευση και κινητοποίηση τοξικών ρύπων συμπεριλαμβανομένων μετάλλων, μεταλλοειδών και οργανικών ενώσεων σε νερά και εδάφη. Η δομή αυτών των υλικών ελέγχουν τους μηχανισμούς της πρόσληψης ιόντων, την ισχύ των ιοντικών δεσμών και την επίδραση της ενυδάτωσης της επιφάνειάς τους στην κινητικότητα και απελευθέρωση των ιόντων. Επομένως, τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται ως εξαιρετικού ενδιαφέροντος από την στιγμή που οι επιφάνειες τους επηρεάζουν σε τόσο μεγάλο ποσοστό τη περιβαλλοντική χημεία.

2.3.2 Μορφές και Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Fe

Ο σίδηρος υπάρχει στο περιβάλλον κυρίως σε δύο μορφές, οξειδωτικές βαθμίδες, τον σχετικά ευδιάλυτο δισθενή σίδηρο και τον αδιάλυτο τρισθενή. Ο τρισθενής αποτελεί την σταθερή του μορφή σε περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο, από ουδέτερες έως αλκαλικές τιμές pH. Στοιχειακός σίδηρος ή μηδενικού σθένους μπορεί να υπάρξει κάτω από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές και γεωλογικές συνθήκες, σπάνια όμως συναντάται στη επιφάνεια λόγω της μεγάλης του δραστηριότητας. Τα συνήθη σιδηρούχα ορυκτά φαίνονται στον πίνακα .

Πίνακας 2. 1 : Πίνακας με τα συνηθέστερα σιδηρούχα ορυκτά που εντοπίζονται στα επιφανειακά εδαφικά στρώματα (Petine et al., 1998)

Mineral class	Name	Formula
Native or metal form (rare) Oxides/hydrated oxides	Zero-valent iron (ZVI)	Fe
	Hematite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	Maghemite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	Magnetite	Fe_3O_4
	Goethite	$\alpha\text{-FeO} \cdot \text{OH}$
	Lepidocrocite	$\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$
	Ferrihydrite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
	Green rusts	$\text{Fe}(\text{II-III})$ hydroxysalts, general formula: $[\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}$, $[(x/n)\text{A}^{n-} \cdot (m/n)\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, where x is the ratio $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$.
	Siderite	FeCO_3
	Ankerite	$\text{Ca}(\text{Fe, Mg, Mn})(\text{CO}_3)_2$
Phosphates	Vivianite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$
	Strengite	$\text{FePO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Sulphates	Hydrated ferrous sulphate (copperas)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (melanterite form)
Sulphides	Pyrite	FeS_2
	Marcasite	FeS_2
	Pyrrhotite	$\text{Fe}(1-x)\text{S}$
	Mackinawite	$(\text{Fe, Ni})_{1+x}\text{S}$ (where $x = 0$ to 0.11)
Silicates	Greigite	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{S}_4$
	Berthierine	$(\text{Fe}^{2+}_2\text{Al}_2)(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	Chamosite	$(\text{Fe}^{2+}_3\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	Greenalite	$\text{Fe}_6^{2+}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	Glauconite	$\text{KMg}(\text{FeAl})(\text{SiO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Στο περιβάλλον απαντώνται διάφορες μορφές οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, όπως γκαϊτίτης, λεπιδοκροκίτης, ακαγκανέϊτης, φερρυδρίτης κλπ, οι οποίες διαφέρουν τόσο ως προς τη δομή, όσο και ως προς το μέγεθος σωματιδίων που μπορεί να ποικίλει από τη μάκρο ως τη νάνο κλίμακα. Αυτή η ποικιλία στο μέγεθος, στη δομή και την επιφάνεια των οξειδίων είναι η αιτία της διαφοροποίησης των χημικών τους ιδιοτήτων (Strongin et. al., 2010). Η μελέτη των ιδιοτήτων των οξειδίων βάσει της ενεργού επιφάνειάς τους και της μικροδομής τους παίζει καθοριστικό ρόλο στην κατανόηση πολλών χημικών περιβαλλοντικών διεργασιών που λαμβάνουν μέρος σε νερά και εδάφη, καθώς και η συμβολή τους στην έρευνα προς νέες μεθόδους αποκατάστασης.

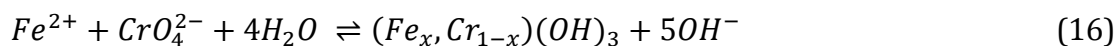
Όπως προαναφέρθηκε, στο περιβάλλον ο σίδηρος παίζει ρόλο στην κινητικότητα των ρύπων, την προσρόφησή και την αποδέσμευσή τους, όντας δότης ηλεκτρονίων μέσω της οξειδωσης του από δισθενή σε τρισθενή, ενώ τα διάφορα ορυκτά του δρουν ως υπόστρωμα προσρόφησης ή καθίζησης. Τα άμορφα οξυ-υδροξειδία του σιδήρου, χωρίς να έχουν υποστεί γήρανση, αποτελούν ιδιαίτερα αποτελεσματικά μέσα για την προσρόφηση πολλών ρύπων, λόγω της ιδιαίτερα ενεργού ειδικής επιφάνειάς τους. Η απομάκρυνση ρύπων από υγρά απόβλητα μέσω καταβύθισης με ένυδρα οξειδία του δισθενούς σιδήρου αποτελεί την αρχή πολλών εφαρμοζόμενων τεχνικών αποκατάστασης. Με την πάροδο του χρόνου όμως, τα άμορφα αυτά οξειδία, μετασχηματίζονται σε πιο κρυσταλλικές και διατεταγμένες μορφές όπως ο γκαιτίτης και ο αιματίτης με συνέπεια την μείωση της ειδικής του επιφάνειας άρα και της προσροφητικής τους ικανότητας. Τα μεταλλικά στοιχεία και τα ραδιονουκλεοτίδια προσροφώνται επιφανειακά, συγκαταβυθίζονται ή ενσωματώνονται μέσα στην δομή των σιδηροξειδίων. Άλλες ενώσεις του σιδήρου όπως τα σουλφίδια, οργανικά και φωσφορικά, επίσης επιτυγχάνουν την προσρόφηση ή (συν)καταβύθιση διαφόρων ρύπων.

Η παραμονή των δεσμευμένων ρύπων στις διάφορες φάσεις του σιδήρου, εξαρτάται από το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Η χημική ή βιολογική αναγωγή και η πιθανή αύξηση της οξύτητας μπορεί να προκαλέσουν διάσπαση και διαλυτοποίηση των σιδηροξειδίων άρα και την απελευθέρωση των ρύπων. Επίσης, στην περίπτωση ρόφησης μεταλλικών στοιχείων από θεικές, φωσφορικές και οργανικές ενώσεις του σιδήρου, που εξαρτάται από το pH και το Eh, μπορεί ως φαινόμενο να αντιστραφεί, όπως έχει παρατηρηθεί από την οξείδωση μεταλλευτικών απορριμμάτων πλούσιων σε σιδηροπυρίτη και μαρκασίτη (FeS_2), προκαλώντας την όξινη απορροή.

Επίσης, ο σίδηρος αποτελεί τον κύριο δέκτη ηλεκτρονίων κατά την μικροβιακή αναπνοή με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται πλήθος βιοχημικών αντιδράσεων, σε εδάφη και υπόγεια νερά, με την συμμετοχή του σιδήρου. Οι μικροοργανισμοί που ανάγουν τον τρισθενή σίδηρο ανάγουν ή καταβυθίζουν, άμεσα ή έμμεσα, μεταλλικούς ρύπους με υψηλό σθένος όπως το χρώμιο, το ουράνιο και το τεχνητίο. Ο άμεσος τρόπος αναφέρεται στην δράση ενζύμων που ανάγουν

απευθείας τους ρύπους, ενώ ο έμμεσος στην καταλυτική αναγωγική δράση βιογενών προϊόντων των αντιδράσεων, όπως ο δισθενής σίδηρος.

Οι ενώσεις του σιδήρου έχουν την ικανότητα να ανάγουν – άρα να μειώνουν την δραστηριότητα και να σταθεροποιούν – στοιχεία ευαίσθητα στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες όπως το χρώμιο. Στις αντιδράσεις αναγωγής και σταθεροποίησης του χρωμίου συμπεριλαμβάνεται και η :



Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ρύπων και των φάσεων του σιδήρου και ο ρόλος του σιδήρου στις μικροβιακές λειτουργίες αποτελούν βασική αρχή στην παρακολούθηση της φυσικής εξασθένησης των ρύπων αλλά και διάφορων παθητικών τεχνικών που εφαρμόζονται.

2.4 Γενικές Μέθοδοι Απομάκρυνσης $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ από Νερά και Εδάφη

Ανάλογα με την προέλευση του χρωμίου στα υγρά απόβλητα, εφαρμόζονται τεχνικές με διαφορετικά αντιδραστήρια. Στην περίπτωση της προέλευσης του χρωμίου από την ανοδίωση οξέων του, κατά την διαδικασία επιμετάλλωσης για παράδειγμα, η αναγωγή γίνεται με πυροθειώδες νάτριο και η καταβύθιση με ασβεστόλιθο ή υδροξείδιο του νατρίου. Κάθε τεχνική που εφαρμόζεται με αυτή τη λογική και ανεξαρτήτως των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται, έχει σαν μειονέκτημα την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ιζημάτων, υπό μορφή υλός, που συχνά χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία.

Άλλες διαθέσιμες τεχνολογίες αποκατάστασης (Cundy et al., 2006), δίχως αυτό το μειονέκτημα, είναι η χρήση ιοντοεναλλακτικών ρητινών, μεμβρανών και η εξάχνωση υπό κενό. Οι τεχνικές αυτές, παρά την αποτελεσματικότητά τους, έχουν άλλα μειονεκτήματα όπως τα αυξημένα κόστη επένδυσης και λειτουργίας και το γεγονός ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο για την επεξεργασία μικρού όγκου αποβλήτων με χαμηλό ρυπαντικό φορτίο.

Τεχνικές επεξεργασίας όπως η βιοαποκατάσταση, η φυτοαποκατάσταση, η αντίστροφη όσμωση, η ηλεκτροδιάλυση, φίλτρα προσρόφησης έχουν εφαρμοστεί στην επεξεργασία αποβλήτων με στόχο την απομάκρυνση μετάλλων (Shi et al., 2011). Όμως, παρόλο που οι προηγούμενες τεχνικές έχουν αποδειχθεί επιτυχείς στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα, κάθε μία από αυτές έχει περιορισμένη εφαρμογή.

2.4.1 Περαιτά Διαφράγματα

Σε αυτή την κατηγορία τα υπόγεια ενεργά περατά διαφράγματα (Cundy et al., 2006, Boni et al., 2009) εφαρμόζονται ευρέως, λόγω της μεγάλης αποτελεσματικότητάς τους, του συνολικά χαμηλού τους κόστους, της ευκολίας στο σχεδιασμό και την εφαρμογή τους.

Στην πιο απλή μορφή του, ένα υπόγειο περατό διάφραγμα αποτελείται από μία ζώνη υλικού τοποθετημένη κάθετα στην διεύθυνση της υπόγειας ροής, το οποίο

αντιδρά με τον ρύπο όταν το υπόγειο νερό το διαπεράσει. Το επιθυμητό αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής είναι η διάσπαση, προσρόφηση ή καταβύθιση του ρύπου. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν χρειάζεται άντληση ή επιφανειακή επεξεργασία των νερών, ενώ μετά την τοποθέτησή του διαφράγματος, η δράση του είναι παθητική και δεν χρειάζεται επίγειες βοηθητικές εγκαταστάσεις, με αποτέλεσμα η χρήση της γης να μην χάνεται όσο οι διεργασίες στο υπέδαφος συνεχίζονται (Gavaskar et al., 1998).

Η τεχνητή ζώνη από ενεργό υλικό του ενεργού περατού διαφράγματος εκτείνεται χαμηλότερα από την πιεζομετρική στάθμη των υπογείων νερών. Είναι σχεδιασμένο έτσι ώστε να συλλαμβάνει και επεξεργάζεται τα ρυπασμένα υπόγεια νερά. Οι ρύποι που έρχονται σε επαφή με το υλικό του φράγματος είτε παραμένουν σε αυτό είτε μετασχηματίζονται σε πιο σταθερές μορφές. Η συνηθισμένη κατασκευαστική τεχνική συμπεριλαμβάνει την εκσκαφή τάφρου και την τοποθέτηση σε αυτήν του ενεργού υλικού. Το υλικό αυτό μπορεί να είναι σίδηρος, ασβεστόλιθος, ασβεστολιθικά ή ασβεστούχα ορυκτά με φωσφορικές βάσεις, ενεργός άνθρακας, λίπασμα (compost), ζεόλιθοι κ.α., με την επιλογή του υλικού βάσει της φύσης του ρύπου στόχου. Στα περισσότερα περατά διαφράγματα για την επεξεργασία του χρωμίου χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο νανοσίδηρος μηδενικού σθένους (Zhao et al., 1999, Puls et al., 1999).

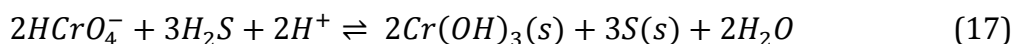
Επίσης, το υλικό αυτό μπορεί να εκτείνεται κατά μήκος του διαφράγματος και να συναντά κάθετα όλο το μέτωπο της ρύπανσης ή να υπάρχει σύστημα από αδιαπέραστα τοιχώματα που να κατευθύνουν τη ροή του ρύπου προς το σημείο του ενεργού υλικού. Τα συνήθη προβλήματα προκύπτουν από σχεδιαστικά σφάλματα όπως η ελλιπής μελέτη της υδραυλικής του συστήματος, παρά από την μη αποτελεσματικότητα του ενεργού υλικού.

Στην περίπτωση απενεργοποιημένων περατών διαφραγμάτων πραγματοποιείται έρευνα για μεθόδους αποκατάστασης της λειτουργίας τους κυρίως μέσω ηλεκτροκινητικών τεχνικών.

2.4.2 Βιοαποκατάσταση

Η έρευνα γύρω από τις τεχνολογίες βιοαποκατάστασης (Boni et al., 2009, Ferro Orozco et al., 2010, Jayasingh et al., 2011) κερδίζει έδαφος από την στιγμή που έχει αποδειχθεί η αποτελεσματικότητα, το χαμηλό κόστος τους και ο φιλικός προς το περιβάλλον χαρακτήρας τους. Βιοαποκατάσταση εφαρμόζεται σε υπόγεια νερά και εδάφη που περιέχουν βαρέα μέταλλα ή υδρογονάνθρακες. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από μικροοργανισμούς και η καταβύθισή του αποτελεί συχνά εφαρμοζόμενη τεχνική. Έχουν αναγνωριστεί πολλοί μικροοργανισμοί που ανάγουν το χρώμιο και υπό διάφορες συνθήκες. Οι διεργασίες είναι :

- Διάφορα είδη βακτηρίων, μυκήτων και άλγεων συσσωρεύουν ιόντα μετάλλων ενώ άλλοι μικροοργανισμοί ανάγουν το εξασθενές σε τρισθενές χρώμιο (Krauter et al., 1996).
- Άλλα είδη αναερόβιων βακτηρίων παράγουν την απαιτούμενη ενέργεια επιβίωσής τους μέσω της οξείδωσης της οργανικής ύλης ή του H_2 ενώ πρωτίστως έχουν ανάγκη διάφορα πολυσθενή μεταλλικά ιόντα, όπως το χρώμιο (Caccavo et al., 1996).
- Ενώ άλλα, όπως τα αναερόβια θειοαναγωγικά βακτήρια παράγουν υδρόθειο, ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο, με αποτέλεσμα να ανάγουν το χρώμιο έμμεσα βάσει της αντίδρασης (Kim et al., 2001, Gibert et al., 2003, Vainshtein et al., 2003) :



Πρόσφατα, λόγω της διάδοσης της τεχνολογίας των βιολογικών καθαρισμών, πραγματοποιείται χρήση βιολογικής λάσπης στις μεθόδους βιοαποκατάστασης εξασθενούς χρωμίου. Τα πλεονεκτήματα της σχετίζονται με τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε αυτήν. Σε αντίθεση με τους καλλιεργημένους πληθυσμούς μικροβίων, οι μικροοργανισμοί της ιλύος προσαρμόζονται και επιβιώνουν πολύ γρήγορα σε διαφορετικές συνθήκες. Επίσης, έχουν το χαρακτηριστικό ότι σχηματίζουν κροκιδώματα και καθιζάνουν με την επίδραση της βαρύτητας σε αποδεκτούς τεχνολογικά ρυθμούς. Άρα, το

σύστημα ενεργού ιλύος μπορεί να αποτελέσει μία εναλλακτική μέθοδο επεξεργασίας του χρωμίου, το οποίο μετά την αναγωγή και καταβύθισή του θα απομακρύνεται από τις λεκάνες καθιζήσεως μαζί με την βιομάζα.

2.4.3 Βιοδιαφράγματα

Η μελέτη της κινητικότητας του χρωμίου στα υδροφόρα στρώματα, συμπεριλαμβανομένων της διασποράς, οριζόντιας μεταφοράς, προσρόφησης και γεωχημικών διεργασιών, σε συνδυασμό με την επίδραση βιολογικών παραγόντων, έχει ως κατάληξη την κατασκευή σύνθετων τεχνολογικών εφαρμογών όπως τα βιοδιαφράγματα (bio-barriers) (Boni et al., 2009, Jayasingh et al., 2011). Η τεχνολογία των βιοδιαφραγμάτων βασίζεται στις αρχές κατασκευής των υπόγειων περατών διαφραγμάτων με την διαφορά ότι την επεξεργασία του ρύπου αναλαμβάνουν μικροοργανισμοί που έχουν διοχετευθεί στο υλικό του διαφράγματος, μαζί με άλλα συστατικά, όπως θρεπτικά και ιχνοστοιχεία, και υπό κατάλληλες συνθήκες για την επιτυχή δράση αυτών. Μια διαφοροποίηση της τεχνικής αυτής είναι οι ζώνες ενεργούς δράσης (reactive zones), που ουσιαστικά αντί για την κατασκευή υπόγειων διαφραγμάτων πραγματοποιείται διοχέτευση του υλικού στο έδαφος μέσω γεωτρήσεων.

Η τεχνική αυτή είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα υπόγεια νερά, ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις, αλλά εξαρτάται άμεσα από την αρχική συγκέντρωση της βιομάζας των μικροοργανισμών, την ομοιογένειά τους, την συμμετρική εξάπλωση τους, την ταχύτητα της υπόγειας ροής και τις διαστάσεις του βιοδιαφράγματος ή το πλήθος των γεωτρήσεων ανάλογα με την εφαρμογή.

Επιπλέον, οργανικά κατάλοιπα όπως τύρφη, πριονίδι, περιβλήματα ή άνθρακας από περιβλήματα καρπών (ρύζι, φουντούκια) και σωροί υδρόφυτων έχουν χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση του χρωμίου (Koby, 2004, Bishnoi et al., 2004).

Μία άλλη εναλλακτική τεχνική βιοδιαφραγμάτων προτείνει την χρήση μείξεων οργανικού λιπάσματος (compost) και αδρανών υλικών, επιτυγχάνοντας καλή απομάκρυνση χρωμίου, καθαρά μέσω των ανοξικών/αναερόβιων βιολογικών

διεργασιών της ενδογενούς βιομάζας του λιπάσματος, μετατρέποντας το σε σταθερές ή δυσδιάλυτες μορφές του (Boni et al., 2005).

2.4.4 Φυτοαποκατάσταση

Η μέθοδος της φυτοαποκατάστασης (Maine et al., 2004) αποτελεί επίσης ακόμα μία αποτελεσματική και φθηνή τεχνική για την απομάκρυνση χρωμίου από το νερό. Συνήθως χρησιμοποιούνται υδρόβια φυτά, μακρόφυτα, που έχουν την δυνατότητα μεγάλης βιοσυσσώρευσης χρωμίου στους ιστούς τους, ενώ απαραίτητη είναι και η ανθεκτικότητα στην τοξικότητά του για μακρές χρονικές περιόδους. Ανάλογα με το είδος του φυτού μπορεί να επιτευχθεί υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης και σε μικρούς χρόνους, από 24 ώρες έως και δύο ημέρες, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι ακόμα και σε περίπτωση αρνητικής επίδρασης του χρωμίου στην ανάπτυξη του φυτού, αυτό συνεχίζει να το προσλαμβάνει.

2.4.5 Εναλλακτικές Μέθοδοι Προσρόφησης

Η μέθοδος της προσρόφησης του χρωμίου αποτελεί αρκετά ανταγωνιστική τεχνολογία βάση του χαμηλού της κόστους, της απλότητας και της προσαρμοστικότητάς της. Έρευνα για την ικανότητα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου έχει γίνει σε υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας, βίο – υλικά, προϊόντα από την επεξεργασία απορριμμάτων και ορυκτά όπως άστριοι, σιδηροξείδια και ένυδρες μορφές του τάλκη (hydrotalcites-like compounds – HTLcs).

Από αυτά τα υλικά, τα HTLcs (Alvarez-Ayuso et al., 2005) ξεχωρίζουν για τις εξαιρετικές απορροφητικές τους ικανότητες και την σταθερή συμπεριφορά τους, σε αντίθεση με τα βιολικά που η αποτελεσματικότητά τους φαίνεται να εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Επιπλέον, με την χρήση των HTLcs δεν προκαλείται έκπλυση άλλων ρύπων, που δύναται να συμβεί κατά τη χρήση προϊόντων από την επεξεργασία απορριμμάτων. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των HTLcs είναι η μεγάλη τους ιοντοεναλλακτική ικανότητα, οι αλκαλικές ιδιότητες, η μεγάλη ελεύθερη επιφάνεια, η ομογενής διασπορά των στοιχείων στη δομή τους, η θερμική σταθερότητα ακόμα και υπό αναγωγικές συνθήκες (σχηματίζοντας μία μικροκρυσταλλική σταθερή δομή), συνέργεια μεταξύ των στοιχείων τους και τέλος ένα φαινόμενο μνήμης που επιτρέπει τον

ανασχηματισμό της αρχικής δομής, σε ήπιες συνθήκες και σε επαφή με διαλύματα ιόντων.

2.5 Μέθοδοι Απομάκρυνσης $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ με την Αξιοποίηση Fe

2.5.1 Εισαγωγή

Η συνήθης τεχνική απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υγρά απόβλητα είναι η αναγωγή του σε τρισθενές και η ακόλουθη καταβύθισή του. Η αναγωγή επιτυγχάνεται με την χρήση χημικών αντιδραστηρίων όπως άλατα του δισθενούς σιδήρου ή ανηγμένων μορφών θείου όπως FeSO_4 , NaS , SO_2 κλπ (Li et al., 2008). Νεότερη τεχνική στην επεξεργασία ρυπασμένων υπόγειων υδάτων είναι η χρήση στοιχειακού σιδήρου μηδενικού σθένους σε μάκρο, μικρο ή νάνο κλίμακα.

Ο στοιχειακός σίδηρος, μηδενικού σθένους, αποτελεί ιδανικό υλικό για περιβαλλοντικές εφαρμογές λόγω της διαθεσιμότητάς του, του μικρού του κόστους και της μη τοξικότητάς του. Έχει μεγάλη εφαρμογή στην περιβαλλοντική αποκατάσταση αλογονιωμένων οργανικών ενώσεων, όπως τρι- και τετρα-χλωροαιθέριο, φυτοφάρμακα όπως το DDT, αλλά και στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων όπως χρώμιο, μόλυβδος, ουράνιο, μολυβδαίνιο και υδράργυρος.

Είναι φανερό, ότι ο ρόλος του Fe στην αναγωγική καταβύθιση του χρωμίου είναι καθοριστικός σε αναερόβια περιβάλλοντα όπως τα υπόγεια νερά και τα υποεπιφανειακά εδαφικά στρώματα. Σε αυτό το πλαίσιο έχουν αναπτυχθεί νέες μέθοδοι που χρησιμοποιούν τις προσροφητικές και αναγωγικές ιδιότητες του σιδήρου και των οξειδίων του για την απομάκρυνση ή την σταθεροποίηση οργανικών, ανόργανων και ραδιενεργών ρύπων.

Οι μέθοδοι αποκατάστασης που βασίζονται στην δράση του σιδήρου διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες ομάδες, χωρίς να αποκλείεται ο επιλεκτικός συνδυασμός τους σε διάφορες εφαρμογές. Η πρώτη αφορά στην δράση του σιδήρου ως προσροφητικό μέσο, αντιδραστήριο συγκαταβύθισης και

σταθεροποίησης των ρύπων, ενώ η δεύτερη στον ρόλο του ως δότη ηλεκτρονίων σε αντιδράσεις που αποδομούν ή μετασχηματίζουν τους ρύπους σε λιγότερο τοξικές ή κινητικές μορφές.

Η απομάκρυνση του χρωμίου από τα υπόγεια νερά αποτελεί σημαντικό κεφάλαιο στο τομέα της περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Συνήθως επιλέγονται επί τόπου μέθοδοι επεξεργασίας κυρίως αναγωγής ή καταβύθισης/σταθεροποίησης. Επίσης, η τεχνική των ενεργών περατών διαφραγμάτων, που χρησιμοποιούν δισθενή ή κοκκώδη σίδηρο ως αναγωγικό μέσο, εφαρμόζονται με επιτυχία.

2.5.2 Μικτά Οξείδια $\text{Fe}^{(\text{III})}$ – $\text{Cr}^{(\text{III})}$

Όπως προαναφέρθηκε τα άμορφα οξείδια τρισθενούς σιδήρου – τρισθενούς χρωμίου $\text{Fe}^{(\text{III})}$ – $\text{Cr}^{(\text{III})}$, προκύπτουν από συγκαταβύθιση τρισθενή σιδήρου και τρισθενούς χρωμίου κατά την οξείδωση του δισθενή σιδήρου και την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Αποτελούν την κυριότερη φάση για τον έλεγχο της διαλυτότητας του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον και είναι το βασικό προϊόν της πιο διαδεδομένης μεθόδου επεξεργασίας ρυπασμένων νερών σε εξασθενές χρώμιο.

Η μελέτη των ιδιοτήτων τους είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό και κατανόηση της συμπεριφοράς του χρωμίου στα υδατικά συστήματα, ενός ιδιαίτερα σημαντικού ρύπου, αλλά και των άμορφων οξειδίων του σιδήρου, υλικών διαδεδομένων στη φύση και με πολλές τεχνικές εφαρμογές.

Ισόμορφη Αντικατάσταση

Η βασική δομή των οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου είναι οκταεδρική με το άτομο του σιδήρου στο κέντρο να περιβάλλεται από οξυγόνα ή/και από υδροξύλια. Είναι πιθανό τα άτομα του σιδήρου να αντικατασταθούν μερικώς από κάποιο άλλο κατιόν ίδιου σθένους και παρόμοιου μεγέθους (ιοντικής ακτίνας), όπως του Cr, Mn, Al, V, χωρίς αυτό να διαταράσσει ή να επιφέρει αλλαγές στην βασική δομή. Ο μηχανισμός αυτός λέγεται ισόμορφη αντικατάσταση (Schwertmann & Cornell, 2000) και τα στερεά που σχηματίζονται έχουν χαρακτήρα στερεού διαλύματος.

Κατά τη σύνθεση των οξειδίων σε υδατικά διαλύματα, όπως με την υδρόλυση αλάτων του τρισθενούς σιδήρου, η πρώτες δομές που σχηματίζονται είναι ασταθείς, τύπου φερρυδρίτη, που σύντομα θα μετασχηματιστούν σε πιο σταθερές δομές, γκαιτίτης ή αιματίτης. Σε αυτήν την φάση αν στο υδατικό διάλυμα υπάρχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις σιδήρου ή αναλογίες Fe/Cr(ή Mn, V, Al) θα προκύψουν μικτά οξείδια με διάφορα ποσοστά αντικατάστασης.

Ιδιότητες των Μικτών Οξειδίων Fe(III) – Cr(III)

Άρα στην περίπτωση του Fe και Cr, πρόκειται για μικτά άμορφα (οξυ)υδροξείδια που σχηματίζονται άμεσα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και συμπεριφέρονται ως στερεό διάλυμα, $(Fe_{1-x}, Cr_x)(OH)_3$ (ss). Έχει γίνει μελέτη των ιδιοτήτων των μικτών οξειδίων Fe(III) – Cr(III) με διαφορετικές αναλογίες σε Fe/Cr.

Οι Sass & Rai κατασκεύασαν στερεά με διαφορετικές αναλογίες σε Fe(III) και Cr(III), από περιεκτικότητα 0,01 έως 1,00 σε $Cr(OH)_3$, και μελέτησαν την διαλυτότητά τους. Θερμοδυναμική ισορροπία μπόρεσε να επιτευχθεί στα στερεά σύστασης <70% σε $Cr(OH)_3$. Βάσει της θερμοδυναμικής περιγραφής των διαλυμάτων, ο συντελεστής ενεργότητας γ_i του $Cr(OH)_3$, στο σύστημα Fe(III) – Cr(III), είναι λίγο μικρότερος από την μονάδα ($\gamma_i \leq 0,89$) γεγονός που καθιστά ιδιαίτερος ευνοϊκή την ανάμειξη του με το $Fe(OH)_3$. Οι συντελεστές ενεργότητας περιγράφουν την απόκλιση από την συμπεριφορά των ιδανικών διαλυμάτων.

Το σιδηροξείδιο $Fe(OH)_3$ έχει πολύ μικρότερη διαλυτότητα από το $Cr(OH)_3$ σε τιμές pH μεταξύ 2 και 6. Η δέσμευση του τρισθενούς χρωμίου στην δομή του μικτού οξειδίου προκαλεί μείωση της διαλυτότητας του $Cr(OH)_3$ σε σχέση με την καθαρή του μορφή. Η σταδιακή αύξηση του τρισθενούς χρωμίου στο $Fe(OH)_3$ αν και αυξάνει την διαλυτότητά του σιδηροξειδίου, δεν επηρεάζει την δομή του. Από την έρευνα των Sass & Rai προέκυψε η ακόλουθη εξίσωση για την σχέση της διαλυτότητας του χρωμίου και της περιεκτικότητας (x) στον τύπο $(Fe_{1-x}, Cr_x)(OH)_3$.

$$\log (CrOH^{2+}) = -2pH + 4,18 + 0,28(1 - x)^2 - 1,79(1 - x)^3 + \log x \quad (18)$$

Για τυπικές φυσικές συνθήκες ο συντελεστής (α) του χρωμίου είναι χαμηλός, περίπου στο 1%.

Οι Eary & Rai μελέτησαν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από το δισθενή σίδηρο και διαπίστωσαν την ταχεία κινητική της οξειδοαναγωγικής δράσης και ότι η διαλυτότητα του χρωμίου στα παραγόμενα μικτά οξείδια είναι ίδια με τη προβλεπόμενη από την εργασία των Sass & Rai. Από την εργασία τους επίσης προκύπτει ότι σε ουδέτερες και αλκαλικές περιοχές του pH τα καθαρά οξείδια του τρισθενούς χρωμίου που καταβυθίζονται ρυθμίζουν την διαλυτότητα του, προστατεύοντας την ποιότητα των υπογείων νερών. Η συγκαταβύθιση με το δισθενή σίδηρο αυξάνει την σταθερότητα του χρωμίου προς τις όξινες περιοχές του pH, καλύπτοντας το πλήρες εύρος της πιθανής οξύτητας των φυσικών νερών.

2.5.3 Σίδηρος ως Δότης Ηλεκτρονίων

Οι τεχνικές που αξιοποιούν την ικανότητα του σιδήρου να δρα ως δότης ηλεκτρονίων αποκαλούνται και τεχνικές *Fenton* (Cundy et al., 2008). Ο δισθενής σίδηρος ανάγει το υπεροξείδιο του υδρογόνου και παράγει τις ιδιαίτερα ενεργές ρίζες υδροξυλίου $OH^\bullet$, για παράδειγμα (Hong et al., 2007) :



Η ρίζα $OH^\bullet$ είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο, ικανό να οξειδώσει πολλές οργανικές ενώσεις. Οι τεχνικές *Fenton* εφαρμόζονται με επιτυχία στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων και την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένα από φυτοφάρμακα και καύσιμα (Villa et al., 2008). Συνήθως, εφαρμόζονται σε χαμηλά pH, η οξίνιση όμως ενδέχεται να μην είναι δυνατή ή επιθυμητή, όπως για παράδειγμα σε μεγάλης κλίμακας επί τόπου επεξεργασία εδαφών. Στην περίπτωση αυτή εφαρμόζονται τροποποιημένες τεχνικές με την ίδια αποτελεσματικότητα, όπως έχει γίνει π.χ. για την απομάκρυνση χλωριωμένων ρύπων σε υπόγεια νερά στην Φλόριντα, Η.Π.Α., όπου χρησιμοποιήθηκαν χηλικά σύμπλοκα του σιδήρου, ως καταλύτες, στις τοπικές τιμές του pH και αυξάνοντας τη χρονική διάρκεια της διεργασίας (Kakarla et al., 2002).

Άλλες τεχνικές αξιοποιούν θειικό σίδηρο (Lee & Hering, 2003, Qin et al., 2005, Xiaohong et al., 2011) ή αμμωνιακό θειικό σίδηρο. Συνήθως, ο τρόπος που εφαρμόζονται στα υπόγεια νερά είναι μέσω διείσδυσης από πηγάδια ή γεωτρήσεις. Ο θειικός σίδηρος χρησιμοποιείται σε όξινες συνθήκες και είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από τα υπόγεια νερά. Οι Brown et al. (1998) εφάρμοσαν την μέθοδο στην περιοχή του ποταμού Ντέλαγουερ, Η.Π.Α., και παρατήρησαν ότι οι συγκεντρώσεις χρωμίου στα υπόγεια νερά μειώθηκαν από 85,000μg/l σε 50μg/l. Ο αμμωνιακός θειικός σίδηρος έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ικανοποιητικά αποτελέσματα από ουδέτερα έως αλκαλικά pH.

2.5.4 Φίλτρα Ρόφησης/Σταθεροποίησης

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μια σειρά τεχνικών εφαρμογών που βασίζονται στο σίδηρο για την απομάκρυνση ρύπων από τα επιφανειακά και υπόγεια νερά που προορίζονται για χρήση. Αποτελεσματικά φίλτρα νερού έχουν κατασκευαστεί από κοινά υλικά ή απορριμματικά υλικά όπως άμμος με επικάλυψη σιδήρου, ρινίσματα χυτοσιδήρου, ατσαλοβάμβακας και τροποποιημένες μεταλλουργικές σκουριές (Cundy et al., 2008)

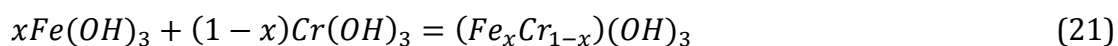
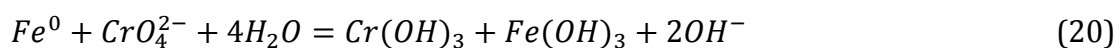
Οι τεχνικές αυτές έχουν χαμηλό κόστος και ορισμένες αρχικά εφαρμόστηκαν για την απομάκρυνση αρσενικού από το νερό. Το αρσενικό και το χρώμιο έχουν παρόμοια συμπεριφορά παρουσία των οξειδίων του σιδήρου, είτε προσροφώνται επιφανειακά είτε καταβυθίζονται. Οι διεργασίες αυτές εξαρτώνται από τις συνθήκες pH και οξειδοαναγωγικού δυναμικού. Η ύπαρξη ιδιαίτερα τοξικών ρύπων, όπως το αρσενικό και το χρώμιο, στο πόσιμο νερό, έχει οδήγηση στην μελέτη εφαρμογών μικρής κλίμακας(π.χ. σε επίπεδο νοικοκυριού), χαμηλού κόστους και ανθεκτικών υλικών.

2.5.5 Νανοσίδηρος

Η χρήση του νανοσιδήρου μηδενικού σθένους (nanoscale zerovalent iron – nZVI)(Shi et al., 2011, Alidokht et al., 2011), που εφαρμόζεται τα τελευταία χρόνια στην επεξεργασία ρυπασμένων υπογείων νερών, έχει πλεονεκτήματα όπως η μεγαλύτερη ενεργός επιφάνεια, πιο γρήγορες και ολοκληρωμένες αντιδράσεις, καλύτερη διεισδυτικότητα στα υδροφόρα στρώματα. Παρόλα

αυτά, παραμένουν πρακτικές δυσκολίες στην εφαρμογή του. Η μεγάλη δραστικότητα και η μικρή σταθερότητα του nZVI σε συνδυασμό με την τάση του να δημιουργεί συσσωματώματα, μικρής ανθεκτικότητας και μηχανικής αντοχής, είναι οι πλέον περιοριστικοί παράγοντες. Η δημιουργία συσσωματωμάτων είναι δύσκολο να αντιμετωπιστεί λόγω των υψηλών ελκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων του και μάλιστα υπό συνήθεις συνθήκες.

Ο μηχανισμός απομάκρυνσης του χρωμίου συμπεριλαμβάνει την αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο με την ταυτόχρονη οξείδωση του σιδήρου μηδενικού σθένους σε δισθενή ή τρισθενή και την επακόλουθη καταβύθιση δυσδιάλυτων οξυδροξειδίων της μορφή $Fe^{(III)} - Cr^{(III)}$, βάσει των στοιχειομετρικών αντιδράσεων:



Συνήθως, διοχετεύεται ως ένα είδος αραιού πολφού μέσα στην περιοχή ρύπανσης των υπόγειων υδροφόρων στρωμάτων. Για την αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων ο νανοσίδηρος αναμειγνύεται με κάποιο υδρόφοβο υγρό, που αυξάνει επιπλέον την κινητικότητα και δραστικότητα του. Η αποτελεσματικότητα του νανοσιδήρου έχει αποδειχτεί σε διάφορα είδη εδαφικών και υδατικών συστημάτων, καθώς και για διάφορους τύπους οργανικών ρύπων (DNAPL, βενζόλιο, χλωριωμένες διφαινόλες) και ανόργανων όπως το αρσενικό και το χρώμιο. Ειδικά για το εξασθενές χρώμιο ερευνάται η χρήση νανοκρυσταλλικού μαγνητίτη για την απομάκρυνσή του από ρυπασμένα νερά.

Ένα πρόβλημα που προκύπτει από την χρήση του νανοσιδήρου, σχετίζεται με το γεγονός της ελεύθερης διάθεσής του στο περιβάλλον και τις επιπτώσεις που μπορεί αυτό να έχει.

Πολλές μελέτες έχουν γίνει για την επικινδυνότητα των τεχνητών νανოსωματιδίων σιδήρου, όμως η συμπεριφορά τους δεν έχει περιγραφεί ολοκληρωμένα. Είναι χαρακτηριστική η πρόταση περιβαλλοντικών και

επιστημονικών οργανισμών (Ακαδημία και Επιμελητήριο Μηχανικών Η.Β. και Περιβαλλοντική Υπηρεσία Η.Π.Α) ότι στα πλαίσια τεχνολογιών απορρύπανσης απαγορεύεται η ελεύθερη διάθεση τεχνητών νανοσωματιδίων σιδήρου στο περιβάλλον (δηλαδή όχι περιεχόμενα σε κάποιο είδος υλικού μήτρας), έως ότου αποδειχθεί με βεβαιότητα ότι τα επιδιωκόμενα οφέλη υπερνικούν τους πιθανούς κινδύνους. Η χρήση του νανοσιδήρου εντός διατάξεων όπως τα περατά φράγματα δεν προκαλεί το προηγούμενο πρόβλημα όμως προκύπτουν θέματα σχετικά με την αποτελεσματικότητά του (USEPA, 1998, 2007).

2.5.6 Τεχνικές Εφαρμογές Βελτίωσης Ιδιοτήτων Νανοσιδήρου (nZVI)

Μπεντονίτης

Μία τεχνική για την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του nZVI είναι η στερέωσή του σε πορώδη υλικά, όπως ο καολίνης, οι ζεόλιθοι και ο μπεντονίτης (Shi et al., 2011). Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ως προσροφητικό μέσο χαμηλού κόστους, με μεγάλη ικανότητα προσρόφησης βαρέων μετάλλων λόγω των μοναδικών του χαρακτηριστικών. Καταρχάς, βρίσκεται σε επάρκεια, έχει μεγάλη χημική και μηχανική σταθερότητα, υψηλή προσροφητική ικανότητα και δομικά χαρακτηριστικά που προσδίδουν μηχανική υποστήριξη και ευκολία διασποράς του nZVI στα σωματίδια του. Η ικανότητα του να απομακρύνει μεταλλικά ιόντα μέσω των μηχανισμών ιοντοεναλλαγής και προσρόφησης οφείλεται στην υψηλή δυναμικότητα εναλλαγής κατιόντων των επιφανειακών του θέσεων. Η δημιουργία νανοσιδήρου πάνω στο υλικό προσρόφησης περιλαμβάνει συνήθως δύο στάδια, α) προσρόφηση ιόντων $\text{Fe}^{(II)}$ ή $\text{Fe}^{(III)}$ και επί τόπου αναγωγή με χρήση κάποιου ισχυρού αναγωγικού μέσου, π.χ. βοροϋδρίδιο, NaHB .

Διμεταλλικά σωματίδια

Ο μονωτικός χαρακτήρας των μικτών οξειδίων $\text{Fe}^{(III)}\text{-Cr}^{(III)}$, που παράγονται από την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και επικάθονται στην επιφάνεια του νανοσιδήρου, εμποδίζει την μεταφορά ηλεκτρονίων από τον σίδηρο προς την επιφάνεια. Ως επακόλουθο διακόπτεται η οξειδοαναγωγική διαδικασία, μειώνεται ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, ενώ αυξάνεται η συγκέντρωση του και ο απαιτούμενος χρόνος της αντίδρασης. Ο ρυθμός

απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από το pH του διαλύματος γιατί αυτό ελέγχει τη διαλυτότητα των παραγόμενων ιζημάτων. Έτσι, σε χαμηλά pH, όπου τα οξείδια αυτά διαλυτοποιούνται, ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου είναι μεγάλος. Τα υπόγεια νερά, που συνήθως περιέχουν ανθρακικά και διττανθρακικά, έχουν υψηλό pH ώστε να μην δύναται να διαλυτοποιήσουν αυτά τα στρώματα των ιζημάτων. Η ρύθμιση του pH με την προσθήκη οξέων στα υπόγεια νερά δεν είναι οικονομικά πρακτική στην εφαρμογή της. Υπάρχουν τεχνικές στις οποίες επικαλύπτοντας την επιφάνεια του σιδήρου με μια μικρή ποσότητα ενός άλλου μετάλλου, ευγενέστερο του σιδήρου, όπως το παλλάδιο, πλατίνα, άργυρος, νικέλιο και χαλκός, επιτυγχάνεται αύξηση του ρυθμού διάσπασης των χλωριωμένων οργανικών ενώσεων ή άλλων οξειδωτικών ρύπων. Κάτι αντίστοιχο μπορεί να συμβεί με το εξασθενές χρώμιο και το χαλκό (Hu et al., 2010). Συγκεκριμένα, επικαλύπτοντας το σίδηρο με χαλκό, δημιουργούνται διμεταλλικά σωματίδια που δρουν ως γαλβανικά κελιά κατά την αντίδραση, με αποτέλεσμα η γαλβανική διάβρωση όχι μόνο να επιταχύνει την αναγωγή αλλά να αυξάνει και την ικανότητα απομάκρυνσης του χρωμίου ανά μονάδα βάρους του σιδήρου. Σε αυτήν την εφαρμογή είναι πολύ σημαντικός ο προσδιορισμός του ποσοστού του χαλκού που διαφεύγει στο νερό για την αποφυγή επιπλέον ρύπανσης.

2.5.7 Χρήση Παλαιοσίδηρου (Fe σκραπ)

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον για την ανακύκλωση των μετάλλων έχει αυξηθεί. Χαρακτηριστικό παράδειγμα η επαναχρησιμοποίηση του σιδήρου σκραπ (Gheju et al., 2006), σε εφαρμογές όπως παραγωγή σιδηρόσκονης, ηλεκτροχημική βελτίωση της όξινης απορροής, ως αναγωγικό μέσο στην γαλβανική αναδιάλυση του σιδήρου από οργανικές φάσεις. Μια ακόμα χρήση του είναι στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, δεν έχει όμως ευρεία εφαρμογή παρόλο που ο παλαιοσίδηρος αποτελεί φθινό εναλλακτικό αναγωγικό αντιδραστήριο.

Η μέθοδος της γαλβανικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με Fe σκραπ σε γαλβανικό κελί έχει τα εξής πλεονεκτήματα : τα ανηγμένα άλατα του χρωμίου είναι απαλλαγμένα από προσμίξεις του σιδήρου, ενώ παράγεται ηλεκτρική

ενέργεια ως παραπροϊόν της διαδικασίας. Παρόμοια τεχνική έχει αναπτυχθεί σε συνεχόμενο σύστημα, όπου χρησιμοποιείται ατσαλοβάμβακας για την αναγωγή εξασθενούς χρωμίου σε υδατικά διαλύματα, όμως η διαδικασία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση του οξέως.

Σημαντική είναι για την ολοκληρωμένη διαχείριση των απορριμμάτων η ανάκτηση χρήσιμων υλικών από αυτά και η επαναχρησιμοποίηση τους στη επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων.

2.5.8 Υποβοήθηση της Φυσικής Εξασθένισης

Σε πολύ ρυπασμένα εδάφη, π.χ. πρώην βιομηχανικών περιοχών, μπορεί να χρησιμοποιηθούν τα σιδηροξείδια σε επί τόπου τεχνικές αποκατάστασης για να μειώσουν την βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων. Σε μέρη με πολύ υψηλό το ρυπαντικό φορτίο η προσθήκη εδαφοβελτιωτικών πλούσιων σε σίδηρο, κυρίως ως γκαϊτίτης ή σκουριά (green rusts), μειώνουν την κινητικότητα και διασπορά των ρύπων ενώ παράλληλα ενισχύουν την ανάπτυξη φυτών και μικροοργανισμών βελτιώνοντας έτσι τις συνθήκες για τη φυσική αποκατάσταση. Για παράδειγμα, η χρήση nZVI σε εδάφη με μικτή ρύπανση χρωμικών και αρσενικού μείωσε την κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων με αποτέλεσμα να ανιχνεύονται κατά πολύ μειωμένες οι συγκεντρώσεις των ρύπων στα εκχυλίσματα των εδαφών (μείωση 98% As, 45% Cr), στο νερό των πόρων (99% As, 94% Cr) και στις ρίζες των φυτών (84% As, 95% Cr)(Vainshtein et al., 2003, Cundy et al., 2008).

Η χρήση εδαφοβελτιωτικών με σίδηρο απαιτεί σχετικά μακρόχρονη επεξεργασία για την επίτευξη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων (έως και έξι χρόνια) αλλά μπορούν να αντιμετωπίσουν με επιτυχία περιπτώσεις μικτής ρύπανσης. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις που ο σίδηρος δεν αντιδρά με όλους του ρύπους το ίδιο με αποτέλεσμα να παραμένουν τοξικοί ρύποι στα εδάφη. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα εδαφοβελτιωτικά μπορεί να επιδράσουν δυσμενώς στην ανάπτυξη κάποιων φυτών.

2.6 Προσδιορισμός της Δομής Άμορφων Υλικών

2.6.1 Θεωρητική Προσέγγιση της Δομής Άμορφων Υλικών

Τα άμορφα υλικά έχουν το χαρακτηριστικό ότι δεν παρουσιάζουν περιοδικότητα στα χαρακτηριστικά της μικροδομής τους, σε επίπεδο νανοκλίμακας, όπως η αξονική συμμετρία και η συμμετρία μετάθεσης (Hirata et al., 2011). Παρά την έλλειψη της συμμετρίας σε μεγάλη κλίμακα, που σε αντίθεση έχουν τα κρυσταλλικά υλικά, οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις και οι διαφορές στα μεγέθη των ατόμων, που υπάρχουν ή αναπτύσσονται μεταξύ των στοιχείων τα οποία απαρτίζουν ένα άμορφο υλικό, π.χ. ένα μεταλλικό γυαλί, διαμορφώνουν τις συνθήκες για την ύπαρξη μιας τάξης μικρής κλίμακας. Με αναφορά στη χημεία των στερεών διαλυμάτων, η τάξη αυτή περιγράφεται από συστάδες ή συγκολλημένες δομές ενός ατόμου της διαλυτής ουσίας, περικυκλωμένου από τα πολυάριθμα άτομα του διαλύτη. Ενώ αυτό που περιγράφηκε είναι γνωστό, το ερώτημα που γεννάται είναι το πώς αυτές οι ατομικές συγκολλημένες δομές καταλήγουν να ενωθούν και να διαταχθούν στο χώρο σχεδόν το ίδιο πυκνά με μια αντίστοιχης σύνθεσης κρυσταλλική δομή (Yavari, 2006).

Για τη θεωρητική προσέγγιση της δομής άμορφων υλικών, όπως οξείδια του πυριτίου (α -Si, SiO_4 – τετράεδρα) και άλλα υαλώδη υλικά, έχουν εφαρμοστεί μια σειρά από τεχνικές, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι :

- i) μακροσκοπικά μοντέλα (“ball and stick models”)(Bell and Dean, 1972),
- ii) υπολογιστικά μοντέλα βάση τοπολογικών μετασχηματισμών (topological transformations)(Gladden and Elliott, 1989)
- iii) μοντέλα μοριακής δυναμικής (molecular dynamics) ή προσομοίωση Μόντε Κάρλο (Monte Carlo – MC simulation)(Mitra, 1982)
- iv) μοντέλα αντίστροφης προσομοίωσης Μόντε Κάρλο (Reverse Monte Carlo) και “*ab initio*” μοριακής δυναμικής (Keen & McGreevy, 1990, Pusztai & Kugler, 1993, Morita et al., 2009)

Στις περισσότερες εκ των περιπτώσεων, τα αποτελέσματα των τεχνικών (i)-(iii) βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με τις συναρτήσεις των ακτινικών κατανομών (radial distribution functions) που προκύπτουν από πειραματικές μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X ή νετρονίων, για απόσταση μεταξύ των ατόμων της τάξεως των $r < 10 \text{ \AA}$. Για μεγαλύτερες διαστάσεις, $10 < r < 20 \text{ \AA}$, παρατηρείται ελάχιστη έως μηδενική συμφωνία μεταξύ της πρόβλεψης των θεωρητικών τεχνικών και των πειραματικών δεδομένων.

Τα μειονεκτήματα των τεχνικών αυτών είναι: για τα μακροσκοπικά μοντέλα η υποκειμενικότητα, η δυσκολία κατασκευής και ο πεπερασμένος χαρακτήρας της μορφής τους, ενώ για τα μοντέλα των μοριακών τεχνικών και προσομοίωσης MD, που στοχεύουν στην ελαχιστοποίηση της ενέργειας, η εξάρτησή τους από την επιλογή του ατομικού δυναμικού (interatomic potential) (Gaskeil & Tarrant, 1980) και των οριακών συνθηκών. Τα τοπολογικά μοντέλα εξαρτώνται αυστηρά από την επιλογή της αρχικής δομής (Wooten & Weaire, 1987).

Τα σημαντικότερα από τα προβλήματα που έχουν παρατηρηθεί με τις τεχνικές (i)-(iii) αντιμετωπίστηκαν με την ανάπτυξη των μεθόδων αντίστροφης προσομοίωσης Μόντε Κάρλο (Reverse Monte Carlo – RMC) και “*ab initio*” μοριακής δυναμικής. Σημειώνεται ότι οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό της δομής, όπως περίθλασης και απορρόφησης, δεν μπορούν παρά μόνο να δώσουν μία μέση τιμή σχετικά με τα μετρήσιμα χαρακτηριστικά της δομής και μάλιστα σε διδιάστατο επίπεδο. Λεπτομερής Απεικόνιση της δομής, στο επίπεδο του ελάχιστου αριθμού δομικών ατόμων και μάλιστα σε τρεις διαστάσεις, μπορεί να επιτευχθεί μόνον με τα κατάλληλα θεωρητικά μοντέλα.

Σημαντικές δημοσιεύσεις επισκόπησης, σχετικά με την μέθοδο αντίστροφης προσομοίωσης Μόντε Κάρλο και την εφαρμογή της ως τεχνική προσδιορισμού της δομής άμορφων υλικών, είναι αυτές των McGreevy και Pusztai (1988) και McGreevy (1995, 2001).

Η μέθοδος προσομοίωσης RMC, ως τεχνική προσδιορισμού της δομής των υλικών, δεν έχει τα μειονεκτήματα των προαναφερθεισών τεχνικών. Βασίζεται στον ίδιο αλγόριθμο με την μέθοδο MC (Metropolis Monte Carlo Algorithm) με

την διαφορά ότι, αντί να υπολογίζει την ελάχιστη ενέργεια του συστήματος ελαχιστοποιεί το τετραγωνικό σφάλμα, βάση της δοκιμής χ^2 στατιστικής σημαντικότητας, μεταξύ των αποτελεσμάτων των πειραματικών μετρήσεων και των παραγόμενων από τον αλγόριθμο της προσομοίωσης. Η RMC ουσιαστικά κατασκευάζει τριδιάστατα μοντέλα δομής των υλικών τα οποία προκύπτουν από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και είναι συνεπής προς αυτά. Τα δεδομένα που συσχετίζονται περιγράφονται ως παράμετροι δομής (structure factors) ενώ αποτελούν και τους περιορισμούς του συστήματος. Παράμετροι δομής, αφού έχει οριστεί το αρχικό σύστημα αναφοράς των σωματιδίων (particle configuration) – συνήθως καρτεσιανές συντεταγμένες – είναι το μήκος δεσμού (bond length) και η γωνία δεσμού (bond angle). Η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction) ή νετρονίων (Neutron Diffraction), συχνά σε συνδυασμό με φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X (X-Ray Absorption Spectroscopy – XAS), είναι από τις αποτελεσματικότερες μεθόδους για την ανίχνευση της δομής των υλικών και τον προσδιορισμό των παραμέτρων δομής τους που θα χρησιμοποιηθούν στην προσομοίωση RMC.

Ο αλγόριθμος της αντίστροφης μεθόδου Monte Carlo

Η RMC αποτελεί διαφοροποίηση της κλασικής προσομοίωσης MC και χρησιμοποιεί τον ίδιο αλγόριθμο (Metropolis Monte Carlo Algorithm). Όπως προαναφέρθηκε, στόχος της είναι η παραγωγή προσομοιώσεων της δομής – με την μορφή διατεταγμένου συνόλου ή συστήματος σωματιδίων (particle ensemble) που αναφέρεται ως η διάταξη στο χώρο των ατόμων του μορίου (configuration) – που υπόκεινται σε ειδικούς περιορισμούς και βρίσκονται σε συμφωνία μέσα στα όρια του σφάλματος των πειραματικών μετρήσεων, που περιγράφουν επαρκώς της ιδιότητες της δομής (McGreevy, 2001). Το σφάλμα θεωρείται καθαρά στατιστικό και ότι ακολουθεί κανονική κατανομή.

Ακολουθεί παράδειγμα των βημάτων της μεθόδου για την προσομοίωση δομής ρευστού (πειραματικές μετρήσεις περίθλασης νετρονίων) (McGreevy, 2001).

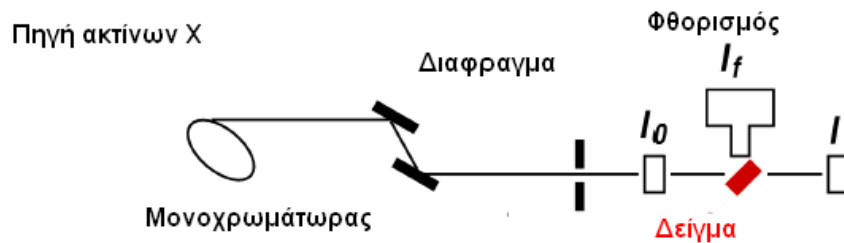
1. Ν άτομα τοποθετούνται σε ένα κελί για το οποίο ισχύουν περιοδικές οριακές συνθήκες, το κελί περιβάλλεται από είδωλα του εαυτού του. Συνήθως η γεωμετρία του κελιού είναι κυβική, αλλά δεν αποκλείονται και

πιο σύνθετα σχήματα, ενώ οι διαστάσεις του όσο το δυνατόν ομοιότερες. Η πυκνότητα του ατομικού αριθμού είναι ίση με την πειραματική της τιμή ενώ η αρχική θέση (συντεταγμένες) των ατόμων επιλέγεται τυχαία. Η γεωμετρία του κελιού και η σύνθεση του συστήματος των ατόμων αποτελεί την διάταξη στο χώρο, των ατόμων του μορίου (configuration).

2. Από την διάταξη που έχει κατασκευαστεί υπολογίζονται οι συναρτήσεις μερικής ακτινικής κατανομής (partial radial distribution functions) ή συναρτήσεις κατανομής ζευγών (pair distribution functions).
3. Μετασχηματισμός Fourier για την εξαγωγή των μερικών παραγόντων δομής (partial structure factors).
4. Υπολογισμός του ολικού παράγοντα δομής.
5. Υπολογισμός της διαφοράς του πειραματικού ολικού παράγοντα δομής και αυτού που προέκυψε από την κατασκευασμένη διάταξη.
6. Πραγματοποιείται τυχαία κίνηση ατόμου της διάταξης. Πρακτικά έχει οριστεί μέγιστη απόσταση μεταξύ των ατόμων. Σε περίπτωση που ένα ζεύγος ατόμων πλησιάσουν πέραν της προκαθορισμένης απόστασης, η κίνηση απορρίπτεται, άλλο άτομο της διάταξης επιλέγεται και πραγματοποιείται νέα κίνηση.
7. Υπολογίζεται η νέα συνάρτηση μερικής ακτινικής κατανομής και οι νέοι παράγοντες δομής (μερικοί και ολικός)
8. Αν η νέα διαφορά είναι μικρότερη από την προηγούμενη η κίνηση γίνεται αποδεκτή και η νέα διάταξη αντικαθιστά την προηγούμενή της. Αν η νέα διαφορά είναι μεγαλύτερη από την προηγούμενη γίνεται δεκτή αν έχει πιθανότητα αλλιώς απορρίπτεται.
9. Επανάληψη της διαδικασίας από το βήμα 6.

2.6.2 Πειραματική Μελέτη της Δομής με Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ακτίνων Χ

Η φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων Χ (X-ray Absorption Spectrometry - XAS) (Ravel, 2001) ή απορρόφηση ακτίνων Χ λεπτής υφής (X-ray Absorption Fine-Structure - XAFS) αποτελεί τεχνική για την περιγραφή της γεωμετρίας των ατόμων και της δομής των ηλεκτρονίων τους και εφαρμόζεται τόσο σε κρυσταλλικά όσο και σε άμορφα υλικά. Η μέθοδος πραγματοποιείται βάση της διάταξης όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6 , με πηγή ακτινοβολίας συγχρότρου (Synchrotron Radiation Source - SRS).

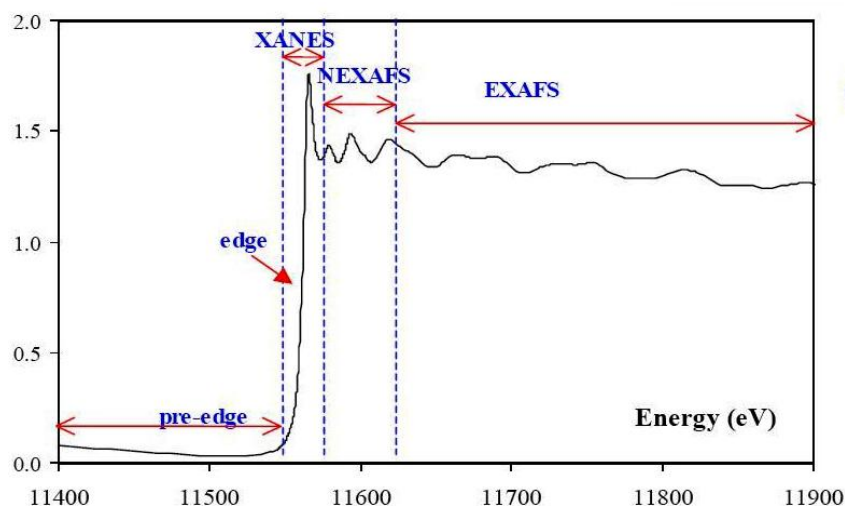


Σχήμα 2. 6 : Πειραματική διάταξη XAS (Ravel, 2001)

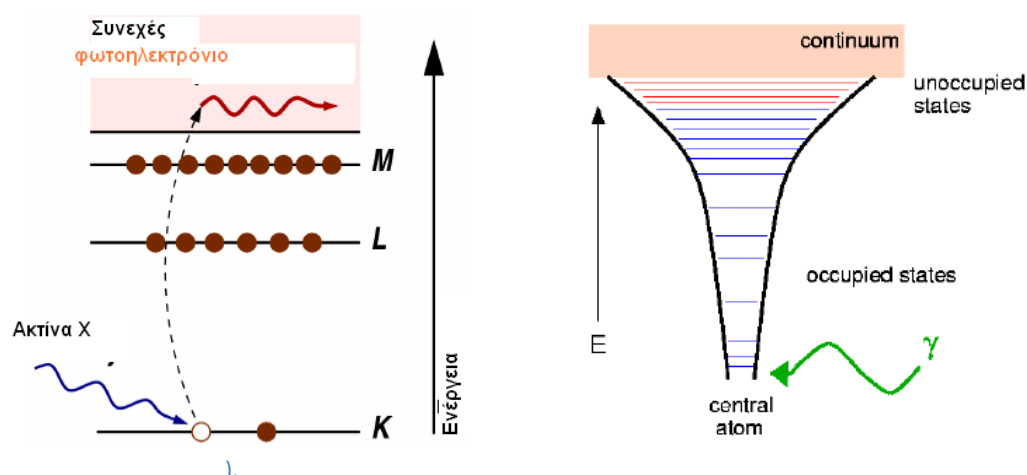
Το φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 2.7) που προκύπτει από την διαδικασία χωρίζεται σε τέσσερις περιοχές:

- Τη περιοχή προακμής ($E < E_0$),
- Τη περιοχή της ακμής απορρόφησης ή XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ($E = E_0 \pm 10 \text{ eV}$),
- Τη περιοχή αμέσως μετά την ακμή απορρόφησης ή NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine-Structure) ($E_0 + 10 \text{ eV} \leq E \leq E_0 + 50 \text{ eV}$) και
- Την εκτεταμένη περιοχή απορρόφησης ή EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine-Structure) ($E_0 + 50 \text{ eV} \leq E \leq E_0 + 1000 \text{ eV}$).

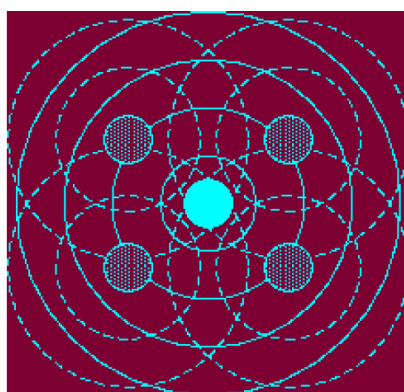
Κατά την μέθοδο XAS μετράται η ενεργειακή απόκριση μετάβασης ηλεκτρονίων από μία υψηλά ενεργειακή στάθμη, κατάσταση όπου θεωρούνται σχετικά συνδεδεμένα με τον πυρήνα (εσωτερική στοιβάδα), προς μια μη συμπληρωμένη πιθανή στάθμη, πάνω από την ενέργεια *Fermi*.



Σχήμα 2. 7 : Φάσμα απορρόφησης ακτίνων X (Ravel, 2001)



Σχήμα 2. 8 : Αναπαράσταση της διέγερσης του ηλεκτρονίου εσωτερικής στοιβάδας προς μη συμπληρωμένη στοιβάδα (Ravel, 2001)



Σχήμα 2. 9 : Το φωτοηλεκτρόνιο διαδίδεται σαν σφαιρικό κύμα και συναντά τις στοιβάδες ηλεκτρονίων των γειτονικών ατόμων (Ravel, 2001)

Πιο συγκεκριμένα, μια μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X διέρχεται μέσα από το υπό εξέταση δείγμα και μετράται η απορρόφησή της. Το δείγμα έχει

συγκεκριμένο πάχος και η απορρόφηση της δέσμης εξαρτάται από το μήκος κύματός της. Η ενέργεια της δέσμης σταδιακά αυξάνεται, το πείραμα δηλαδή γίνεται με διαφορετικά μήκη κύματος της δέσμης. Κατά την απορρόφηση της ακτινοβολίας από το υλικό προκαλείται ιονισμός των εσωτερικών στοιβάδων των ηλεκτρονίων. Όσο η ενέργεια των ακτίνων δεν μπορεί να προκαλέσει την αποκόλληση ενός ηλεκτρονίου η απορρόφηση είναι μικρή. Όταν η ακτινοβολία αποκτήσει ενέργεια ικανή να αποκολλήσει ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο (αναφέρεται και ως «τρύπα» ιονισμού) τότε προκύπτει μια ακμή απορρόφησης (absorption edge). Από την ακμή αυτή περνούν φωτοηλεκτρόνια χαμηλής κινητικής ενέργεια και σκεδάζονται από τα γειτονικά τους άτομα. Το ενδιαφέρον φαινόμενο σε αυτήν τη φάση είναι η συμβολή της αρχικής κυματοσυνάρτησης του φωτοηλεκτρονίου με την κυματοσυνάρτηση του μετά από την οπισθοσκέδαση προς ένα από τα γειτονικά του άτομα.

Αυτό απεικονίζεται ως ταλαντώσεις στο συντελεστή απορρόφησης $\mu(E)$, άξονας y στο διάγραμμα του σχ. 2.6.2, ανάλογα με την ύπαρξη θετικής ή αρνητικής συμβολής στην τελική ιδιοκατάσταση του φωτοηλεκτρονίου. Οι θέσεις των κορυφών μεταφράζονται ως η διαφορά φάσης της αρχική και τελικής κατάστασης του φωτοηλεκτρονίου (χωρίς οπισθοσκέδαση – οπισθοσκεδασμένης) και είναι της μορφής :

$$2kR + d(k), \text{ με}$$

k : το κυματάνυσμα του φωτοηλεκτρονίου που εξαρτάται από την ενέργεια δέσμης και ιονισμού των εσωτερικών στοιβάδων,

R : η απόσταση από το γειτονικό άτομο που το οπισθοσκέδασε, ουσιαστικά διανύει απόσταση $2R$ διότι επιστρέφει στο αρχικό σημείο και

$d(k)$: καθυστέρηση φάσης λόγω σκέδασης και αλληλεπίδρασης με το γειτονικό άτομο.

Τα δεδομένα των μετρήσεων επεξεργάζονται με αναλυτική προσαρμογή των καμπυλών, αποδίδοντας ποιοτικές πληροφορίες της δομής του υπό εξέταση υλικού. Συνεπώς, με την ανάλυση του φάσματος προκύπτουν πληροφορίες για

την απόσταση των γειτονικών ομάδων ατόμων (άτομα που τοπολογικά είναι στην ίδια απόσταση στο κρυσταλλικό πλέγμα – shells).

Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τη περιοχή EXAFS (Ravel, 2001) μπορούν να περιγράψουν τα μήκη δεσμών των ατόμων, μια μέση τιμή της μετάθεσης του μήκους των δεσμών, τη μερική ακτινική κατανομή, τον αριθμό σύνταξης τους, την τάξη ή την αταξία τους καθώς και άλλα θέματα κβαντομηχανικής όπως η ύπαρξη του φαινομένου της αλληλεπίδρασης των τριών – σωμάτων (3-body effects). Από τη περιοχή XANES και NEXAFS λαμβάνονται πληροφορίες και για το σθένος (βαθμός οξείδωσης).

2.6.3 Μελέτη Οξειδίων Fe και Cr με Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ακτίνων X

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν διάφορες μελέτες που περιλαμβάνουν την εφαρμογή τεχνικών XAS για τη μελέτη της δομής απλών και μικτών (υδρο)οξειδίων σιδήρου και χρωμίου. Οι σημαντικότερες μελέτες και το είδος των ενώσεων Fe και Cr που εξετάστηκαν με XAS συνοψίζονται στον Πίνακα 2.6.1. Οι τεχνικές XAS μπορούν να δώσουν πληροφορίες: (α) για την οξειδωτική βαθμίδα των στοιχείων, από την επεξεργασία του φάσματος στην περιοχή της ακμής απορρόφησης (XANES), και (β) για τη στερεοδομή των υλικών, δηλαδή τον τρόπο διάταξης των ατόμων στο χώρο, από την επεξεργασία του φάσματος στην περιοχή EXAFS.

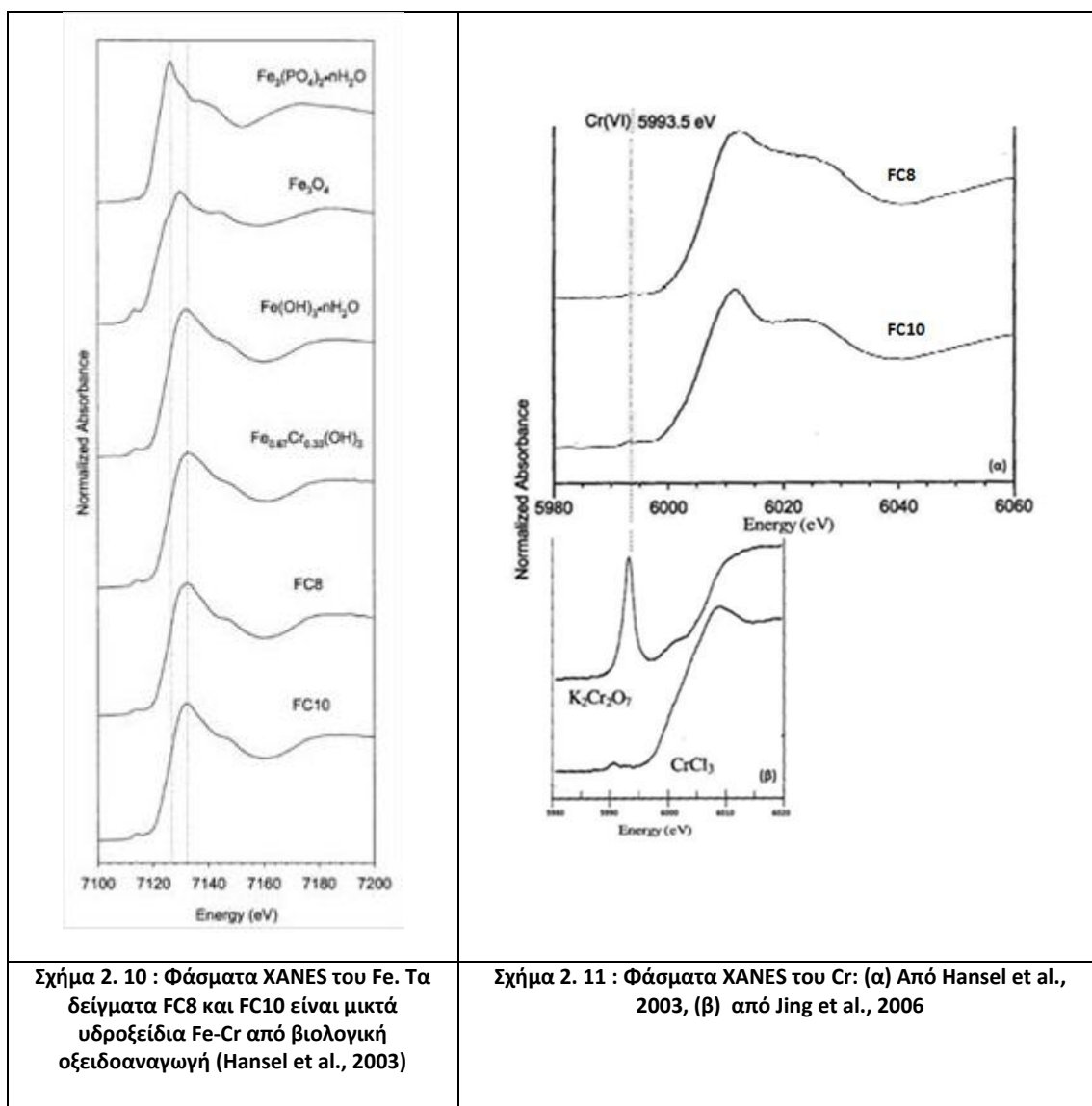
Οξειδωτική βαθμίδα από τη μελέτη του φάσματος XANES στην ακμή απορρόφησης.

Η διαφορετική οξειδωτική βαθμίδα των στοιχείων, όπως Fe(II) ή Fe(III) και Cr(III) ή Cr(VI) , επηρεάζει τη μορφή του φάσματος XAS κοντά στην ακμή απορρόφησης του κάθε στοιχείου. Στο σχήμα 2.6.5 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά διαγράμματα φασμάτων XANES για διάφορες ενώσεις Fe(II) και Fe(III) από την εργασία των Hansel et al. (2003). Οι Hansel et al. μελέτησαν τη δομή μικτών υδροξειδίων $\text{Fe(III)} - \text{Cr(III)}$ που προέκυψαν με αναγωγή Cr(VI) από βιογενή Fe(II) (προερχόμενος από αναγωγή Fe(OH)_3 μέσω της δράσης σιδηροαναγωγικών βακτηρίων *Shewanella alga*).

Πίνακας 2. 2 : Είδος ενώσεων Fe και Cr που εξετάσθηκαν με τεχνικές XAS

Χημικός τύπος	Όνομα, σθένος Fe,Cr	Δημοσίευση
Fe(OH) ₃	Φερρυδρίτης 2 γρ. και 6 γρ., Fe ^(III)	Manceau & Combes (1988), Hansel et al. (2003), Carta et al. (2009)
α-FeOOH	Γκαϊτίτης, Fe ^(III)	Suzuki et al. (2001), Hansel et al. (2003)
β-FeOOH	Ακαγκανείτης, Fe ^(III)	Manceau & Combes (1988)
γ-FeOOH	Λεπιδοκροκίτης, Fe ^(III)	Suzuki et al. (2001), Hansel et al. (2003),
α-Fe ₂ O ₃	Αιματίτης, Fe ^(III)	Hansel et al. (2003), Carta et al. (2009)
γ-Fe ₂ O ₃	Μαγγελίτης, Fe ^(III)	Carta et al. (2009)
Fe ₃ O ₄	Μαγνητίτης, Fe(II)&Fe ^(III)	Hansel et al. (2003)
Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·nH ₂ O	Βιβιανίτης, Fe(II)	Hansel et al. (2003)
Cr(OH) ₃ (am)	Άμορφο υδροξείδιο Cr(III)	Rai et al. (2002, 2007)
α-CrOOH	Μπρασβελλίτης, Cr ^(III)	
CrOOH (gu)	Γκουιγιαναίτης, Cr ^(III)	Rai et al. (2007)
CrOOH (gr)	Γκριμαλδίτης	Rai et al. (2007)
γ-CrOOH (am)	Cr ^(III)	Fendorf et al. (1994), Rai et al. (2007)
α-Cr ₂ O ₃	Εσκολαίτης, Cr ^(III)	Peterson et al. (1997), Mullet et al. (2007)
CrCl ₃	Cr ^(III)	Jing et al. (2006)
M ₂ CrO ₄ ·nH ₂ O, M ₂ Cr ₂ O ₇ ·nH ₂ O	Cr ^(VI)	Peterson et al. (1997), Jing et al. (2006), Chrysochoou et al. (2009)
FeCr ₂ O ₄	Χρωμίτης, Fe(II), Cr ^(III)	Peterson et al. (1997), Chrysochoou et al. (2009)
Fe _(1-x) Cr _x (OH) ₃ ·nH ₂ O	Προϊόντα υδρόλυσης, Fe ^(III) , Cr ^(VI)	Hansel et al. (2003), Ishikawa et al. (2003)
Fe _(1-x) Cr _x (OH) ₃ ·nH ₂ O	Προϊόντα βιολογικής οξειδοαναγωγής	Hansel et al. (2003)
Fe _(2-x) Cr _x O ₃	Προϊόντα οξειδοαναγωγής	Mullet et al. (2007)

Συνέκριναν τα προϊόντα αυτά με διάφορες ενώσεις Fe^(II) και Fe^(III) καθώς και μικτά υδροξείδια που παρήγαγαν με υδρόλυση. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.11, στο ορυκτό του σιδήρου που περιέχει μόνο δισθενή σίδηρο, Fe^(II), δηλ. το Fe₃(PO₄)₂·nH₂O, το μέγιστο της ακμής εμφανίζεται στα ~7128 eV, ενώ στο στερεό που περιέχει μόνο Fe^(III), Fe(OH)₃·nH₂O, το μέγιστο εμφανίζεται μετατοπισμένο κατά περίπου 4 eV, δηλ. στα 7132 eV. Στο μαγνητίτη, Fe₃O₄ (FeO·Fe₂O₃), που περιέχει τόσο δισθενή όσο και τρισθενή σίδηρο το μέγιστο της ακμής εμφανίζεται σε ενδιάμεση τιμή ~7130 eV. Τα δύο βιογενή μικτά οξείδια, FC8 και FC10 παρουσιάζουν το μέγιστο σε 7132 eV, γεγονός που υποδεικνύει ότι ο σίδηρος βρίσκεται στην τρίτη οξειδωτική βαθμίδα.



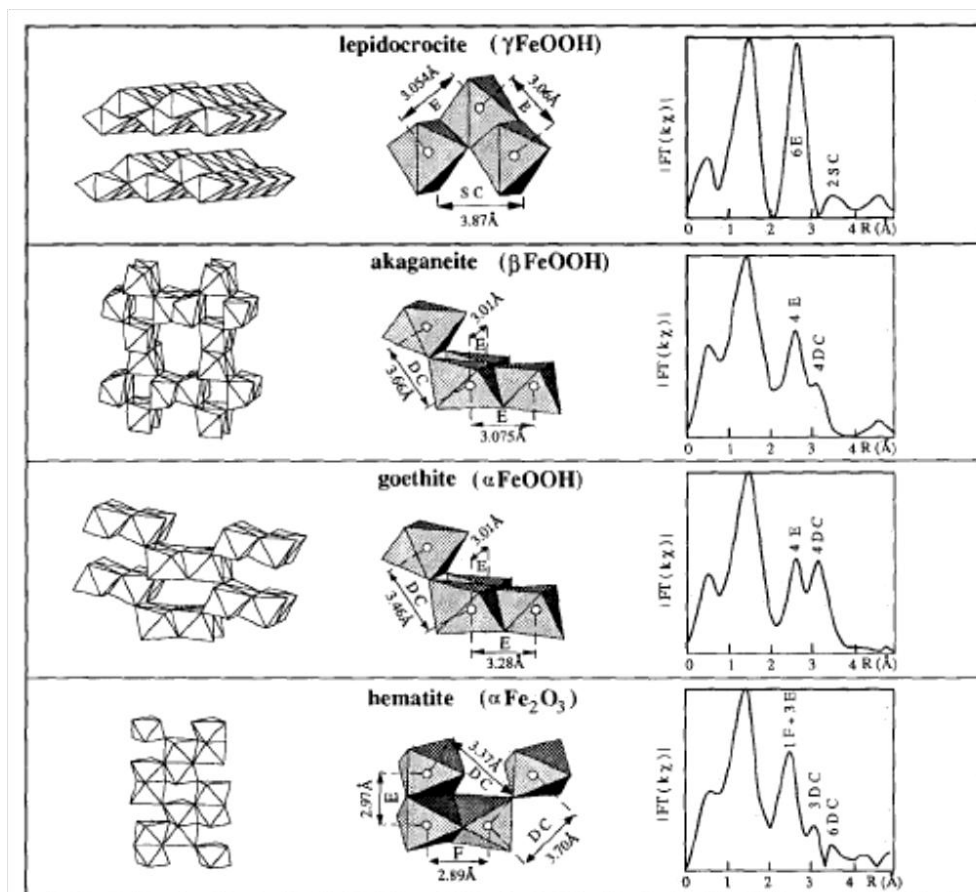
Στο σχήμα 2.10 παρουσιάζονται τα φάσματα XANES του Cr για δύο γνωστές ενώσεις χρωμίου, σε σύγκριση με τα μικτά βιογενή υδροξείδια των Hansel et al.. Από το φάσμα των γνωστών ενώσεων Cr (σχ. 2.11 (β)), φαίνεται ότι το εξασθενές χρώμιο (ένωση $K_2Cr_2O_7$) εμφανίζει στη περιοχή προακμής, περίπου στα 5994 eV, μια κορυφή η οποία δεν υπάρχει στο φάσμα του τρισθενούς χρωμίου (ένωση $CrCl_3$). Η κορυφή αυτή αποδίδεται σε παροδική μετάβαση ηλεκτρονίου από το τροχιακό 1s σε 3d, μετάβαση που είναι δυνατή μόνον στο $Cr^{(VI)}$ και όχι στο $Cr^{(III)}$. Από τα φάσματα XANES-Cr των δειγμάτων FC8 και FC10 (σχήμα 2.11 (α)) είναι φανερό ότι στα βιογενή μικτά υδροξείδια το σύνολο του χρωμίου είναι στην 3^η οξειδωτική βαθμίδα, δεν έχει παραμείνει δηλαδή ανιχνεύσιμη ποσότητα από το αρχικό $Cr^{(VI)}$.

Προσδιορισμός παραμέτρων δομής από τα φάσματα EXAFS. Ερμηνεία με βάση τοπολογικά μοντέλα πολυέδρων

Για την ερμηνεία των φασμάτων EXAFS και της συνάρτησης ακτινικής κατανομής, RDF, που προκύπτει από το μετασχηματισμό Fourier, εφαρμόζεται συνήθως ένα πρότυπο τοπολογικό μοντέλο τύπου πολυέδρου, το οποίο στην περίπτωση των (υδρο)οξειδίων του σιδήρου (III) και χρωμίου (III) είναι ένα οκτάεδρο. Στο κέντρο του οκταέδρου βρίσκεται ο σίδηρος και στις γωνίες άτομα οξυγόνου. Η τοπική δομή των οξειδίων του $\text{Fe}(\text{III})$ (και του $\text{Cr}(\text{III})$) μπορεί να περιγραφεί από το πλήθος και τον τύπο των συνδέσεων (linkages) μεταξύ των διαδοχικών οκταέδρων. Οι τύποι των συνδέσεων διακρίνονται σε έδρας F (face), ακμής E (edge), διπλής γωνίας DC (double corner) και μονής γωνίας SC (single corner).

Στο σχήμα 2.12 παρουσιάζεται η διαφορετική διάταξη των οκταέδρων για την περίπτωση τεσσάρων χαρακτηριστικών οξειδίων και οξυ-υδροξειδίων του $\text{Fe}(\text{III})$. Απεικονίζεται επίσης ο τρόπος με τον οποίο οι διάφορες διατάξεις επηρεάζουν τη μορφή των διαγραμμάτων ακτινικής κατανομής (RDF) που προέρχονται από το μετασχηματισμό Fourier των φασμάτων EXAFS. Ο λεπιδοκροκίτης ($\gamma\text{-FeOOH}$) χαρακτηρίζεται από 2SC+6E συνδέσεις ανά οκτάεδρο, ο γκαιτίτης ($\alpha\text{-FeOOH}$) και ο ακαγκανεύτης ($\beta\text{-FeOOH}$) από 4DC+4E και ο αιματίτης από 1F+3E+9DC συνδέσεις ανά οκτάεδρο (Manceau & Combes, 1988, Combes et al., 1990, Charlet & Manceau, 1992). Σημειώνεται ότι αντίστοιχη διάταξη οκταέδρων παρουσιάζουν τα οξυ-υδροξείδια και οξείδια του $\text{Cr}(\text{III})$, που έχουν παρόμοια κρυσταλλική δομή.

Από τα διαγράμματα RDF μπορούν να υπολογιστούν οι *διατομικές αποστάσεις* (interatomic distances), μεταξύ του κεντρικού ατόμου Fe και των γειτονικών ατόμων O ή άλλων ατόμων Fe, καθώς και ο *αριθμός σύνταξης* (coordination number), ο αριθμός δηλαδή των ατόμων (O ή Fe) που βρίσκονται ακτινικά γύρω από το κεντρικό άτομο στην συγκεκριμένη απόσταση.



Σχήμα 2. 12 : Η διάταξη των οκταέδρων σε χαρακτηριστικά οξείδια του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{III}). Τα ένθετα διαγράμματα αντιστοιχούν στις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (RDF) από το μετασχηματισμό Fourier φασμάτων EXAFS. Οι αποστάσεις R στον άξονα των τετμημένων είναι κατά 0,5 Å μικρότερες από τις αντίστοιχες διατομικές αποστάσεις. Οι δύο πρώτες κορυφές σε $R \approx 0,5(+0,5)$ Å και $1,5(+0,5)$ Å αντιστοιχούν στη απόσταση μεταξύ ατόμων σιδήρου και οξυγόνου (Fe-O). Οι άλλες κορυφές σε $R > 2\text{Å}$ αντιστοιχούν στην απόσταση μεταξύ ατόμων σιδήρου (Fe-Fe) και εξαρτώνται από τη διάταξη και τις συνδέσεις (F, E, SC, DC) μεταξύ των οκταέδρων (Charlet & Manceau, 1992).

Στον πίνακα 2.3 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της εργασίας των Hansel et al. (2003) σε σχέση με τις παραμέτρους δομής που προέκυψαν από την επεξεργασία των Fe-EXAFS και Cr- EXAFS φασμάτων, κατά τη μελέτη καθαρών οξειδίων και υδροξειδίων του $\text{Fe}(\text{III})$, αλλά και μικτών $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Cr}(\text{III})$ που προέκυψαν με υδρόλυση ή με βιολογική οξειδοαναγωγή. Στον ίδιο Πίνακα παρατίθενται για σύγκριση και οι παράμετροι δομής καθαρών υδροξειδίων του χρωμίου από μελέτες των Rai et al. (2002, 2007).

Πίνακας 2. 3 : Παράμετροι δομής καθαρών και μικτών οξειδίων $\text{Fe}^{(\text{III})}$ και $\text{Cr}^{(\text{III})}$ από αναλύσεις EXAFS

(α) Από επεξεργασία φάσματος EXAFS – Fe (Hansel et al., 2003)

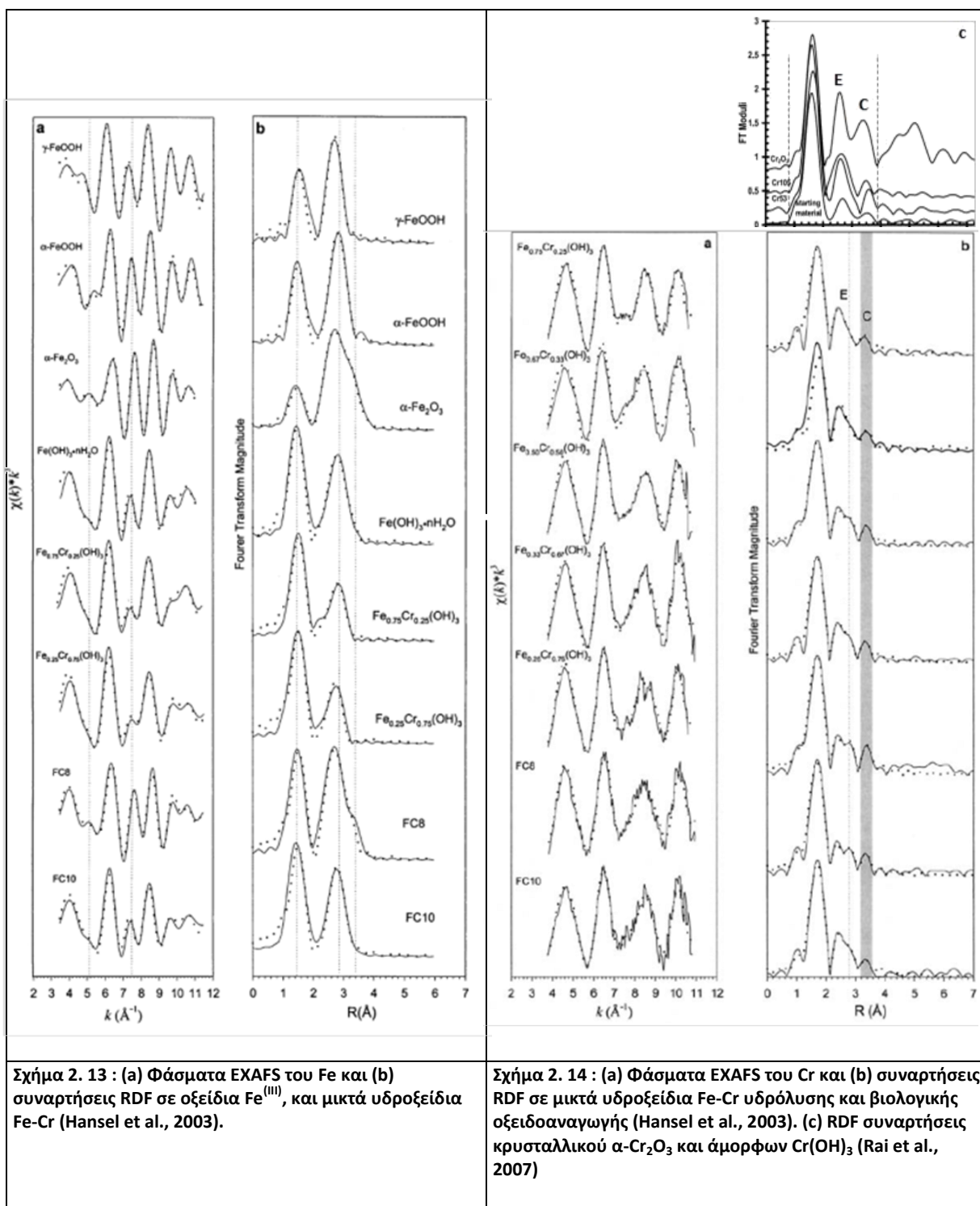
	Fe-O		Fe-Fe(Cr) E/F		Fe-Fe(Cr) C	
	r(Å)	N	r(Å)	N	r(Å)	N
$\gamma - \text{FeOOH}$	1,99	5,5	3,08	4,8		
$\alpha - \text{FeOOH}$	2,00	4,8	3,02	1,9	3,43	3,5
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,00	4,8	3,02	2,0	3,43	3,5
Fe_2O_3	1,99	4,9	2,95	3,9	3,36	2,8
					3,69	4,9
$\text{Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}(\text{OH})_3$	2,00	4,9	3,03	1,9	3,42	3,2
$\text{Fe}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}(\text{OH})_3$	2,00	5,4	3,02	1,8	3,42	3,5

(β) Από επεξεργασία φάσματος EXAFS – Cr (Rai et al., 2002, 2007, Hansel et al., 2003)

	Cr-O		Cr-Cr(Fe) E		Cr-Cr(Fe) C	
	r(Å)	N	r(Å)	N	r(Å)	N
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$	1,98-1,99	4,8-6,0	2,95-3,00	0,9-4,2	3,38	0,5
					3,93	0,4-1,2
$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	1,96-2,02	3,0	2,65 (F)	0,4	3,43	3,0
			2,87	1,3	3,65	1,9
$\text{Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}(\text{OH})_3$	2,01	5,3	3,04	2,5	3,48	3,6
			3,26	2,5		
$\text{Fe}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}(\text{OH})_3$	2,01	5,4	3,06	2,0	3,56	4,2
			3,30	2,0		
FC8	2,01	4,6	3,05	1,7	3,48	3,6
			3,28	1,6		
FC10	2,01	5,7	3,04	2,0	3,56	4,2
			3,26	2,0		

r(Å): απόσταση μεταξύ των ατόμων, N: αριθμός σύνταξης (αριθμός ατόμων στη συγκεκριμένη ακτινική απόσταση), E(edge), F(face), C(corner): συνδέσεις ακμής, έδρας και γωνίας μεταξύ των πολυέδρων.

Στο σχήμα 2.13 δίνονται τα φάσματα EXAFS Fe k-ακμής και τα αντίστοιχα Fe-RDF διαγράμματα από την ίδια εργασία και στο σχήμα 2.14 δίνονται τα EXAFS και RDF διαγράμματα ως προς το Cr. Από την ανάλυση των Fe-k-ακμής EXAFS διαγραμμάτων οι Hansel et al. (2003) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η τοπική δομή των μικτών οξειδίων $\text{Fe}^{(\text{III})}$ – $\text{Cr}^{(\text{III})}$, είτε αυτά προέρχονται από υδρόλυση είτε από οξειδοαναγωγή, είναι παρόμοια με αυτή του φερρυδρίτη 2-γραμμών, ο οποίος και χαρακτηρίζεται από μια τοπική δομή ενδιάμεση των $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και $\alpha/\beta\text{-FeOOH}$. Από τα Cr k-edge EXAFS προκύπτει σε συμφωνία με τα προηγούμενα τοπική δομή του τύπου $\alpha/\beta\text{-MOOH}$ (M = Fe ή Cr).



Αναφέρονται στη συνέχεια τα κύρια συμπεράσματα από τις μελέτες των Ishikawa et al (2003) και Mullet et al (2007), οι οποίοι μελέτησαν διάφορα μικτά οξείδια $\text{Fe}^{(\text{III})}\text{-Cr}^{(\text{III})}$ με τεχνικές XAS.

Οι Ishikawa et al. (2003) παρασκεύασαν μικτά οξείδια $\text{Fe}^{(\text{III})} - \text{M}$ ($\text{Ti}^{(\text{IV})}$, $\text{Cr}^{(\text{III})}$, $\text{Ni}^{(\text{II})}$, $\text{Cu}^{(\text{II})}$) με την μέθοδο υδρόλυσης αντίστοιχων νιτρικών αλάτων.

Παρατηρούν ότι η δομή όλων των οξειδίων προκύπτει από την συσσωμάτωση πρωταρχικών νανοσωματιδίων, με τα οξείδια του $\text{Ti}^{(\text{IV})}$ να σχηματίζουν αρκετά μικρότερα σωματίδια σε σχέση με του $\text{Cr}^{(\text{III})}$. Επίσης, οι αποστάσεις των γειτονικών ατόμων στη δομή των οξειδίων του $\text{Ti}^{(\text{IV})}$ είναι λίγο μικρότερες από αυτές στη δομή του κρυσταλλικού $\alpha\text{-FeOOH}$, με αποτέλεσμα να μπορεί να θεωρηθεί ότι η δομή των μεγαλύτερων σωματιδίων των οξειδίων του $\text{Cr}^{(\text{III})}$ να προσομοιάζουν περισσότερο σε μια μερικώς διατεταγμένη δομή τύπου $\alpha\text{-FeOOH}$. Στα συμπεράσματα αυτά κατέληξαν πραγματοποιώντας αναλύσεις XRD και TEM σε όλα τα μικτά οξείδια και επιπλέον αναλύσεις EXAFS και Mössbauer στα μικτά οξείδια $\text{Fe}^{(\text{III})} - \text{Ti}^{(\text{IV})}$.

Από τη μελέτη των Mullet et al. (2007) της δομής των μικτών οξειδίων $\text{Fe}^{(\text{III})} - \text{Cr}^{(\text{III})}$, που προκύπτουν από την επιφανειακή οξείδωση πυρίτη από $\text{Cr}^{(\text{VI})}$, με αναλύσεις XANES, EXAFS, οπτικής μικροσκοπίας και Raman μικροφασματομετρίας προτείνεται ο χαρακτήρας στερεού διαλύματος για τα μικτά οξείδια, με γενικό τύπο $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Η περιοχή των EXAFS Cr K-ακμής ερμηνεύεται δύσκολα λόγω της παρόμοιας ιοντική ακτίνας των Fe και Cr. Οι δομικές παράμετροι βάσει των EXAFS υποδεικνύουν μια δομή τύπου μπρασβελλίτη ($\alpha\text{-CrOOH}$) ή γκαιτίτη ($\alpha\text{-FeOOH}$).

3 Πειραματική Διαδικασία

3.1 Παρασκευή Στερεών

3.1.1 Υλικά και Μέθοδοι

Για τον έλεγχο και την αξιολόγηση της δομής και της σταθερότητας καθαρών και μικτών οξειδίων του χρωμίου πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο η παρασκευή τεσσάρων οξειδίων:

- 1 Καθαρό $\text{Fe}(\text{OH})_3$ με εξουδετέρωση βάσει της τεχνικής για την παραγωγή φερρυδρίτη 2- γραμμών ,
- 2 Καθαρό $\text{Cr}(\text{OH})_3$ με την ίδια μέθοδο για αντίστοιχη ποσότητα Cr.
- 3 Μικτό υδροξείδιο $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Cr}(\text{III})$ με εξουδετέρωση και
- 4 Μικτό υδροξείδιο $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Cr}(\text{III})$ με οξειδοαναγωγή.

Πείραμα 1 : Καταβύθιση $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Αντιδραστήρια: Χρησιμοποιήθηκε ένυδρο άλας νιτρικού σιδήρου $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, με την προσθήκη υδροξειδίου του καλίου KOH (καυστικό κάλιο).

Μέθοδος: Διαλύονται 40,4g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ σε 500ml απιονισμένο νερό και προστίθενται 330ml KOH 1M μέχρι να επιτευχθεί τιμή pH 7 – 8. Τα τελευταία 20 ml προστίθενται στάγδην με συνεχή έλεγχο του pH. Εφαρμόζεται ισχυρή ανάδευση για την καλή ανάμειξη του διαλύματος και την αποφυγή τοπικών pH>8 που μπορεί να οδηγήσουν στον σχηματισμό γκαιτίτη. Γίνεται διαχωρισμός στερεού – διαλύματος με διήθηση. Ακολουθεί απομάκρυνση των ιόντων του μητρικού διαλύματος, ηλεκτρολύτες, από το στερεό με την τεχνική της διαπίδυσης (Schwertmann and Cornell, 2000). Στο στερεό γίνεται ξήρανση με λυοφιλίωση και το δείγμα φυλάσσεται σαν σκόνη σε κλειστό δοχείο σε ατμόσφαιρα αζώτου N_2 .

Πείραμα 2 : Καταβύθιση $Cr(OH)_3$

Αντιδραστήρια: Χρησιμοποιήθηκε ένυδρο άλας νιτρικού χρωμίου $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, και KOH .

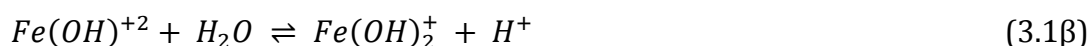
Μέθοδος: Ακολουθείται η ίδια διαδικασία με το πείραμα 1 με την αρχική διάλυση $40gCr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ σε 500ml απιονισμένο νερό.

Πείραμα 3 : Καταβύθιση $3Fe(OH)_3 \cdot Cr(OH)_3$

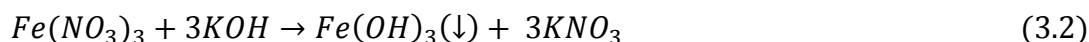
Αντιδραστήρια: Χρησιμοποιήθηκαν τα δύο προηγούμενα αντιδραστήρια, νιτρικός σίδηρος $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ και νιτρικό χρώμιο $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, σε αναλογία $Fe/Cr=3/1$. Η καταβύθιση γίνεται με χρήση KOH .

Μέθοδος: Πραγματοποιείται η ίδια διαδικασία με τα πειράματα 1 και 2, διαλύοντας αρχικά $30,3g Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ σε 500ml και στη συνέχεια προστίθενται $10g Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Στόχος είναι να διαλυθεί πλήρως το νιτρικό χρώμιο ώστε να προκύψει ένα διαυγές διάλυμα. Στην περίπτωση σχηματισμού ιζήματος σε αυτό το στάδιο του πειράματος, το οποίο και δεν προέκυψε, χρειάζεται προσθήκη νιτρικού οξέως HNO_3 , για την διαλυτοποίησή του, και αντίστοιχη αναπροσαρμογή σε ποσότητα βάσης για την διατήρηση του επιθυμητού pH. Ακολουθεί η προσθήκη των 330ml KOH και τα επόμενα στάδια της διαδικασίας όπως προηγουμένως.

Σκοπός της μεθόδου των πειραμάτων 1 και 2 είναι η υδρόλυση των διαλυμάτων τρισθενούς σιδήρου ή/και χρωμίου και καταβύθιση των αντίστοιχων υδροξειδίων με προσθήκη αλκαλικότητας. Προϊόντα της διάλυσης των νιτρικών αλάτων που χρησιμοποιήθηκαν είναι υδατικά ιόντα τρισθενούς σιδήρου ή/και χρωμίου και νιτρικά ανιόντα. Το διάλυμα που προκύπτει έχει όξινο pH λόγω της αντίδρασης των τρισθενών κατιόντων με το νερό προς την κατεύθυνση του σχηματισμού των υδροξοσυμπλόκων, όπως φαίνεται στις χαρακτηριστικές αντιδράσεις (3.1α), (3.1β), κοκ.



Με την προσθήκη βάσης στο όξινο διάλυμα, εδώ υδροξειδίου του καλίου, εξουδετερώνεται η παραγόμενη οξύτητα και προκαλείται τελικά η καταβύθιση των υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου ή/και χρωμίου. Η συνολική στοιχειομετρία της καταβύθισης $Fe(OH)_3$, με βάση την οποία έγιναν οι υπολογισμοί της ποσότητας των αντιδραστηρίων, δίνεται στην αντίδραση (3.2). Αντίστοιχες αντιδράσεις ισχύουν και για το χρώμιο και τα μικτά υδροξείδια.



Στο πείραμα 3, οι διεργασίες είναι παρόμοιες με την διαφορά ότι: κατά τον σχηματισμό των οξειδίων του σιδήρου πραγματοποιείται ισόμορφη αντικατάσταση (*isomorphous substitution*) (Sass and Rai, 1987) των κατιόντων του τρισθενούς σιδήρου από τα κατιόντα του τρισθενούς χρωμίου. Τα μικτά οξείδια που προκύπτουν χαρακτηρίζονται από τις ιδιότητες των στερεών διαλυμάτων.

Τα αντιδραστήρια για την παρασκευή του οξειδίων 1, 2 και 3 δίνονται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3. 1 : Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή καθαρών υδροξειδίων $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ και μικτών υδροξειδίων μέσω προσθήκης αλκαλικότητας

Αντιδραστήριο	Μοριακό Βάρος (g/mol)	Περιεκτικότητα	Προσθήκη σε 500 ml		
			1	2	3
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	40,4		40,4 g		30,3 g
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	40,0			40,0 g	10,0 g
KOH	56,1	1M	330 ml	330 ml	330 ml
HNO_3	63,0	0,1M			

Πείραμα 3Α: Παραγωγή $3Fe(OH)_3 \cdot Cr(OH)_3$ με οξειδοαναγωγή

Αντιδραστήρια: Ως πηγή ιόντων δισθενή σιδήρου Fe^{2+} και εξασθενούς χρωμίου Cr^{6+} χρησιμοποιήθηκαν θειικός σίδηρος $FeSO_4$ και διχρωμικό κάλιο $K_2Cr_2O_7$ αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκε επίσης NaOH για τη ρύθμιση του pH σε τιμές 7-8.

Μέθοδος: Σε σφαιρικό αντιδραστήρα, χωρητικότητας 1L, εισάγονται 750ml του διαλύματος δισθενούς σιδήρου $FeSO_4$, υπό την εμφύσηση αζώτου N_2 και ανάδευσης. Προστίθενται 200ml διαλύματος διχρωμικού καλίου $K_2Cr_2O_7$ και ρυθμίζεται η θερμοκρασία στους $30^\circ C$. Παρατηρείται, σχεδόν ακαριαία, σχηματισμός ιζήματος σκούρου καφέ-κόκκινου χρώματος, με ταυτόχρονη πτώση του pH περίπου στο 2. Εν συνεχεία, προστίθεται σταδιακά στο διάλυμα καυστικό νάτριο $NaOH$ 5M, μέχρι το pH να φτάσει στο 7 – 8. Το ίζημα παίρνει ένα ανοιχτό καφέ χρώμα. Το διάλυμα παραμένει υπό συνεχή ανάδευση, σε σταθερή θερμοκρασία, για 24 ώρες.

Μετά το πέρας των 24 ωρών, ο σφαιρικός αντιδραστήρας ανοίγεται και πραγματοποιείται διήθηση του στερεού. Ακολουθεί απομάκρυνση των ιόντων του μητρικού διαλύματος με διαπίδυση και ξήρανση με λυοφιλίωση.

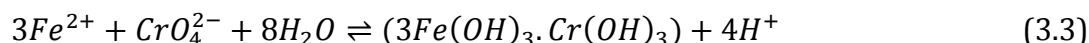
Πίνακας 3. 2 : Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή και μικτών υδροξειδίων $Fe^{(III)}$ - $Cr^{(III)}$ μέσω οξειδοαναγωγής.

Αντιδραστήριο	Μοριακό Βάρος (g/mol)	Περιεκτικότητα	Ποσότητα
$FeSO_4^*$	151,9	0,2M	750 ml
$K_2Cr_2O_7$	294,2	0,125M **	200 ml
$NaOH$	39,9	5M	

* παρασκευάζεται λίγο πριν την εκτέλεση της δοκιμής και υπό εμφύσηση αζώτου, διότι έχει την τάση να οξειδώνεται.

** δηλαδή περιεκτικότητας 0,25mol $Cr^{(VI)}$ /l

Σε αυτή τη μέθοδο σκοπός είναι η αναγωγή των ιόντων εξασθενούς χρωμίου Cr^{6+} και η καταβύθιση τους υπό την μορφή υδροξειδίων του τρισθενούς χρωμίου $Cr(OH)_3$. Η αναγωγή πραγματοποιείται μέσω των ιόντων του δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} , τα οποία κατά την αντίδραση οξειδώνονται σε ιόντα τρισθενή και καταβυθίζονται επίσης σαν $Fe(OH)_3$. Η αντίδραση οξειδοαναγωγής και καταβύθισης που λαμβάνει χώρα είναι η εξής :



Όπως φαίνεται στην αντίδραση (3.3) κατά την αναγωγή και καταβύθιση των μικτών οξειδίων $Cr^{(III)}$ - $Fe^{(III)}$ παράγεται οξύτητα, για την εξουδετέρωση της οποίας γίνεται προσθήκη $NaOH$. Αποφασίστηκε να γίνει ρύθμιση του pH σε

ουδέτερες τιμές, 7-8, αντίστοιχες με αυτές που εφαρμόστηκαν στις προηγούμενες δοκιμές καταβύθισης απλών και μικτών υδροξειδίων με προσθήκη αλκαλικότητας.

3.1.2 Έκπλυση, Ξήρανση και Αποθήκευση

Στην περίπτωση που τα οξείδια παραχθούν σε υδατικό διάλυμα, πρέπει να υποστούν έκπλυση μετά την παρασκευή τους για την απομάκρυνση προσμίξεων ιόντων, ηλεκτρολύτες, που προκύπτουν από την διαδικασία, π.χ. OH^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ . Μετά την έκπλυση το υπερκείμενο υγρό ελέγχεται για την παρουσία αυτών των ιόντων. Η έκπλυση μπορεί να γίνει με μεθόδους όπως η φυγοκέντρωση, με διήθηση σε αντλία κενού ή διαπίδυση.

Η διαπίδυση, η μέθοδος που εφαρμόστηκε στο εργαστήριο, αποτελεί μια αρκετά αποτελεσματική μέθοδο έκπλυσης. Πρόκειται για παρακράτηση του αιωρήματος σε ειδικό σωλήνα που αποτελείται από ειδική μεμβράνη διαπίδυσης και τοποθέτηση του σωλήνα εντός δοχείου που περιέχει ένα με δύο λίτρα απιονισμένο νερό. Τα ιόντα που περιέχονται στο αιώρημα έχουν την τάση να διαπερνούν τη μεμβράνη διαπίδυσης προς την πλευρά του αραιού απιονισμένου νερού. Το νερό του δοχείου πρέπει να ανανεώνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα, με συχνότητα που καθορίζεται βάσει μετρήσεων αγωγιμότητας. Από την στιγμή που η τιμή της αγωγιμότητας του νερού, εντός δοχείου, προσεγγίσει την τιμή του καθαρού απιονισμένου, όλη η περίσσεια ιόντων έχει απομακρυνθεί από το διάλυμα. Η διαπίδυση μπορεί να διαρκέσει μερικές βδομάδες. Ένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι δεν υπάρχει απώλεια δείγματος. Πριν τη χρήση τους, οι σωλήνες διαπίδυσης πρέπει να τοποθετούνται σε απιονισμένο νερό που βράζει για διάρκεια 20 λεπτών.

Ενδεικτικά αναφέρεται η τάξη των τιμών της αγωγιμότητας που μετρήθηκαν στο νερό: αρχικά, μετά το πρώτο 24ωρο, ήταν από 2 – 6 mS και μετά το πέρας δύο εβδομάδων από 3 – 12 μS , με $1,5 \pm 0,2 \mu\text{S}$ την τιμή της αγωγιμότητας του απιονισμένου νερού.

Μετά την έκπλυση, τα οξείδια είναι πιθανό να μην έχουν απαλλαχτεί πλήρως από τις προσμίξεις. Αυτό ισχύει κυρίως για θειικά ή ανθρακικά ανιόντα τα οποία έχουν ισχυρότερους δεσμούς με την επιφάνεια του οξειδίου. Καθώς και για τα

νιτρικά και χλωρικά ιόντα. Μία ευαίσθητη μέθοδος για τον έλεγχο των προσμίξεων είναι η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Όσον αφορά την ξήρανση, η πιο εύκολη μέθοδος είναι η τοποθέτηση σε ξηραντήριο στους 40°C για περίπου 48 ώρες, εάν πρόκειται για ένα δείγμα των 10g. Η θερμοκρασία αυτή είναι αρκετά χαμηλή για την αποφυγή αλλαγής των φάσεων, με εξαίρεση τις περιπτώσεις των φερρουδρίτη και μαγνητίτη. Μετά την ξήρανση το υλικό λειοτριβείται. Για την αποφυγή ενδεχόμενων μετασχηματισμών σε θερμοευαίσθητα υλικά είναι προτιμότερη η ξήρανση του υλικού με κατάψυξη (freeze drying). Η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε και στην συγκεκριμένη εργασία. Από τη μέθοδο αυτή προκύπτει μια χαλαρή λεπτή σκόνη που δεν χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία, π.χ. λειοτρίβηση.

Σημαντική είναι για την αποφυγή μετασχηματισμών των οξειδίων του σιδήρου η αποθήκευσή τους ως ξηρή σκόνη υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Έχει παρατηρηθεί ότι κατά την μακροχρόνια παραμονή τους σε επαφή με την ατμόσφαιρα έχουν την τάση να μετασχηματίζονται σε πιο σταθερές μορφές, π.χ. στην περίπτωση του άμορφου φερρουδρίτη που μετασχηματίζεται σε πιο σταθερές κρυσταλλικές μορφές όπως γκαϊτίτης και αιματίτης. Μία άλλη τάση των οξειδίων του σιδήρου είναι να συσσωματώνονται, ενώ πιθανή είναι και η εκδήλωση βακτηριακής δράσης.

3.2 Χαρακτηρισμός Στερεών

3.2.1 Χημική Ανάλυση των Στερεών

Για τον προσδιορισμό της ακριβούς χημικής σύστασης των στερεών, που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, έγινε πλήρης διαλυτοποίηση σε μικρή ποσότητα του κάθε δείγματος και προσδιορισμός της συγκέντρωσης Fe και Cr στο διάλυμα. Συγκεκριμένα 0,2 g στερεού διαλυτοποιήθηκαν σε 20ml υδροχλωρικού οξέως HCl 6N και στα διαλύματα που προέκυψαν έγινε χημική ανάλυση. Οι συγκεντρώσεις Fe και Cr μετρήθηκαν με τη μέθοδο φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS - Atomic Absorption Spectrometry).

3.2.2 Φυσικοχημικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

Για τον χαρακτηρισμό των στερεών πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Μεταλλουργίας: ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD – X-Ray Diffraction), διαφορική θερμική ανάλυση (DTA – Differential Thermal Analysis) και βαρυτομετρική θερμική (TG – Thermogravimetry) με θερμοζυγό και φασματομετρία υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR – Fourier Transform Infrared Spectrometry).

Οι αναλύσεις XRD πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασίμετρο ακτίνων X, τύπου Bruker D8 Focus, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu K α σε 200mA και 40 kV. Οι αναλύσεις DTA-TGA πραγματοποιήθηκαν σε θερμοαναλυτή Setaram με software labsys, σε συνθήκες ροής He και με ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min. Η μελέτη των υλικών με FTIR πραγματοποιήθηκε σε φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer με software spectrum 100 χρησιμοποιώντας παστίλιες KBr με περιεκτικότητα 0,1 % σε στερεό δείγμα (δηλαδή ζυγίστηκαν 300mg KBr με 10mg δείγμα και στη συνέχεια 10mg από το μίγμα αυτό αραιώθηκαν και πάλι σε 300mg KBr).

3.2.3 Χαρακτηρισμός με Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ακτίνων X (XAS)

Εκτός από τις αναλύσεις για το χαρακτηρισμό των συνθετικών οξειδίων που έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας, πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με την ερευνητική ομάδα των καθ. Μ. Κατσικίνη, Φ. Πινακίδου και Ε. Παλούρα (Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης) αναλύσεις με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας απορρόφησης ακτίνων X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) και μελέτη των περιοχών NEXAFS και EXAFS. Οι αναλύσεις έγιναν στην εγκατάσταση ακτινοβολίας synchrotron BESSY του Βερολίνου. Στα αρχικά φάσματα EXAFS Fe K-ακμής και Cr K-ακμής εφαρμόστηκε ο μετασχηματισμός *Fourier* για την εξαγωγή των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής (RDF, radial distribution functions) γύρω από τα άτομα του Fe και Cr αντίστοιχα. Για την επεξεργασία των δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα AUTOBK και FEFF8.0 (Pinakidou et al., 2009).

3.3 Δοκιμές διαλυτότητας

Οι δοκιμές διαλυτότητας πραγματοποιήθηκαν για να ελεγχθεί η σταθερότητα των οξειδίων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Ελέγχθηκε η διαλυτότητα των στερεών σε τιμές pH από 2.5 μέχρι 5.5. Μολονότι οι πολύ όξινες τιμές pH 2.5-5.0 δεν είναι αντιπροσωπευτικές του pH των φυσικών νερών, οι τιμές της διαλυτότητας σ' αυτή την περιοχή είναι ενδεικτικές της θερμοδυναμικής σταθερότητας των στερεών και επιτρέπει τη σύγκριση με σταθερές ισορροπίας και θερμοδυναμικά δεδομένα που υπάρχουν στη διεθνή βιβλιογραφία.

3.3.1 Υλικά και Μέθοδοι

Αντιδραστήρια : Διάλυμα αλκαλικής χώνευσης $NaOH$ & Na_2CO_3 , διάλυμα νιτρικού νατρίου $NaNO_3$ και νιτρικό οξύ HNO_3 , όπως φαίνονται στο πίνακα 3.3.

Προεργασία : Πριν από τις δοκιμές διαλυτότητας το καθαρό οξείδιο του χρωμίου $Cr(OH)_3$ υποβάλλεται σε έκπλυση με φυγοκέντρηση και τα δύο μικτά οξείδια $Fe^{(III)} - Cr^{(III)}$ σε αλκαλική χώνευση και έκπλυση με φυγοκέντρηση για την απομάκρυνση τυχόν καταλοίπων, κυρίως προσροφημένων ιόντων εξασθενούς χρωμίου (US EPA Method 7196A).

Η διαδικασία της αλκαλικής χώνευσης έχει ως εξής: σε 1g στερεού προστίθενται 20ml διαλύματος αλκαλικής χώνευσης και τοποθετούνται στο υδατόλουτρο στους 40°C, για μία ώρα υπό ανάδευση. Στη συνέχεια τα δοκίμια οδηγούνται στη φυγόκεντρο όπου διαχωρίζεται και απομακρύνεται το αλκαλικό διάλυμα από το στερεό. Στον φυγοκεντρικό διαχωριστή τοποθετείται ειδικός ρότορας έξι θέσεων, φιαλιδίων των 60ml, και ρυθμίζεται σε πρόγραμμα των 4000rpm, διάρκειας 10 λεπτών. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται ως εξής :

Μικτά Οξείδια $Fe^{(III)} - Cr^{(III)}$:

- 1^η φυγοκέντρηση με διάλυμα αλκαλικής χώνευσης, απομάκρυνση του υπερκείμενου διαλύματος μετά το διαχωρισμό στερεού - υγρού. Προσθήκη 20ml διαλύματος νιτρικού νατρίου $NaNO_3$.

- 2^η φυγοκέντρωση με διάλυμα έκπλυσης NaNO_3 το οποίο απομακρύνεται μετά το διαχωρισμό στερεού – υγρού και προστίθενται ξανά 20ml διαλύματος στοκ NaNO_3 .
- 3^η φυγοκέντρωση, επανάληψη της προηγούμενης διαδικασίας.
- 4^η φυγοκέντρωση με διάλυμα έκπλυσης NaNO_3 , διαχωρισμός στερεού – υγρού, απόρριψη του υπερκείμενου διαλύματος και συλλογή του στερεού.

Για το καθαρό οξείδιο του χρωμίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ πραγματοποιούνται μόνο δύο φυγοκεντρήσεις με διάλυμα έκπλυσης NaNO_3 , όπως προηγουμένως.

Πίνακας 3. 3

Αντιδραστήριο	Μοριακό Βάρος (MW)	Περιεκτικότητα
NaOH	39,9 g/mol	20g NaOH και 30g
Na_2CO_3	105,9 g/mol	Na_2CO_3 σε 1L
NaNO_3	84,9 g/mol	απιονισμένο νερό *
HNO_3	63,0 g/mol	0,1M
		5M, 1M, 0,1M

Μέθοδος : Πραγματοποιούνται οκτώ δοκιμές διαλυτότητας για κάθε οξείδιο έτσι ώστε να καλυφτεί ένα επαρκές φάσμα τιμών του pH. Τα στερεά, 1g από το καθένα για κάθε δοκιμή, τοποθετούνται σε κωνικές φιάλες των 50ml και τους προστίθενται 30ml διαλύματος NaNO_3 , όπου ρυθμίζεται το pH τους σε τιμές από 2 έως 5,5. Το αρχικό pH του NaNO_3 είναι 7 και κατά το πρώτο στάδιο της δοκιμής, τη πρώτη ώρα, λόγω της ανάμειξης του με το στερεό και της απελευθέρωσης υδρογονοκατιόντων το pH πέφτει στο 6 με 6,5.

Πολύ σημαντικός είναι ο διαρκής έλεγχος του pH του διαλύματος, κατά την ρύθμιση του στις επιθυμητές τιμές, με την προσθήκη του νιτρικού οξέος. Χρησιμοποιήθηκε νιτρικό οξύ σε τρεις συγκεντρώσεις 5M, 1M και 0,1M για την αποφυγή μεγάλης διαφοροποίησης από τον αρχικό όγκο. Επίσης, η ρύθμιση του pH σε αραιούς πολφούς είναι αργή και μπορεί να διαρκέσει από 3 έως 6 ώρες για μία ποσότητα 30ml.

Συγκεκριμένα, το αρχικό pH ρυθμίστηκε στις τιμές όπως φαίνονται στο πίνακα 3.4 και ανά δύο τιμές έγιναν διπλές δοκιμές για επαλήθευση. Τα δείγματα με το διάλυμα τοποθετούνται για ανάδευση, σε σταθερή θερμοκρασία, για μία εβδομάδα ως την ημέρα της δειγματοληψίας.

Πίνακας 3. 4

pH	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5
Επαναλήψεις		(x2)		(x2)		(x2)		(x2)

Κατά την δειγματοληψία γίνεται προσεκτική μέτρηση του τελικού pH κάθε δείγματος. Στην συνέχεια λαμβάνονται 10ml διαλύματος από κάθε κωνική φιάλη με την χρήση σύριγγας και διήθησή του με μικροφίλτρα σύριγγας 0,2μm. Στο διάλυμα αυτό γίνεται ανάλυση για την ολική συγκέντρωση σε Fe και Cr, με τη μέθοδο φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS).

4 Αποτελέσματα & Συζήτηση

4.1 Χαρακτηρισμοί Στερεών

4.1.1 Χημική Σύσταση

Στο Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για τα τέσσερα στερεά, δηλαδή το καθαρό υδροξείδιο $\text{Fe}(\text{III})$, το καθαρό υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{III})$ και τα δύο μίκτα $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Cr}(\text{III})$, που παρασκευάστηκαν με προσθήκη βάσης (FeCr) ή μέσω οξειδοαναγωγής (FeCrA).

Πίνακας 4. 1 : Χημική σύσταση και ειδικό βάρος

Στερεό	ΔG , % (800°C) (a)	Fe % (b)	Cr % (b)	Μοριακός τύπος (c)	ρ (g/cm ³) (d)
Fe	25,3	52,2		$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,0 \text{ H}_2\text{O}$	2,772
Cr	48,1		36,1	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5,7 \text{ H}_2\text{O}$	2,185
FeCr	27,8	36,7	11,0	$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{(0,76)} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0,24} \cdot 3,4 \text{ H}_2\text{O}$	2,6976
FeCrA	33,5	37,0	10,5	$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{(0,77)} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0,23} \cdot 3,7 \text{ H}_2\text{O}$	2,8018

(a) Συνολική απώλεια βάρους από τους 25 μέχρι τους 800°C κατά την ανάλυση των δειγμάτων με DTA-TG

(b) Με βάση τα αποτελέσματα των αναλύσεων σε AAS.

(c) Προσεγγιστικός μοριακός τύπος με βάση τις χημικές αναλύσεις

(d) Προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ληκύθου (ιδιότητα απαραίτητη για την επεξεργασία των φασμάτων EXAFS)

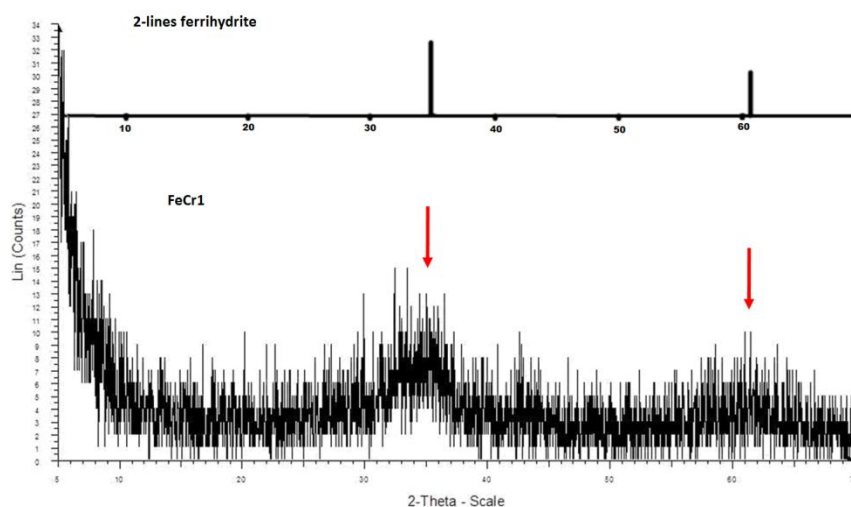
Όπως φαίνεται από τα δεδομένα του Πίνακα, η απώλεια βάρους, ΔG , που αντιστοιχεί στο σύνολο των προσροφημένων και κρυσταλλικών νερών, είναι 48,1 στο καθαρό υδροξείδιο του Cr και κυμαίνεται από 25,3 μέχρι 33,5 % στα άλλα στερεά. Η περιεκτικότητα του Fe στο καθαρό υδροξείδιο είναι 52,2 % και στα μίκτα υδροξείδια αντιστοιχεί σε ποσοστά περίπου 37%. Η συγκέντρωση του Cr στο καθαρό υδροξείδιο είναι 36,1 % και στα μίκτα 10,5 - 11%.

4.1.1 Καθαρό Οξείδιο του $\text{Fe}^{(\text{III})}$

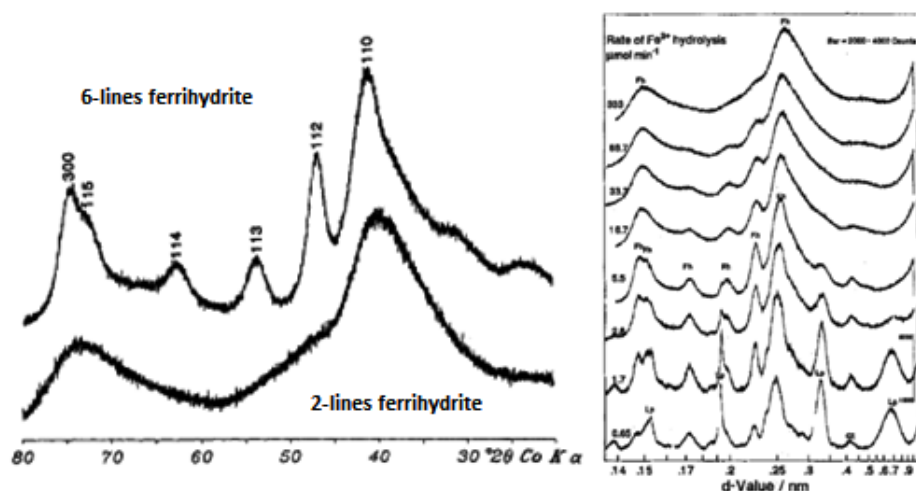
Όπως περιγράφεται και στην παράγραφο 3.1.1, το καθαρό οξείδιο του $\text{Fe}^{(\text{III})}$ παράχθηκε βάσει της μεθόδου για το φερρυδρίτη 2-γραμμών.

Ο φερρυδρίτης είναι το πρώτο προϊόν καταβύθισης από την υδρόλυση αλάτων του τρισθενούς σιδήρου και έχει τη χαμηλότερη κρυσταλλικότητα από όλα τα γνωστά σιδηροοξείδια. Εκτός από το φερρυδρίτη 2-γραμμών υπάρχει και ο φερρυδρίτης 6-γραμμών. Οι δύο μορφές του οξειδίου διαφέρουν στην μεθοδολογία παρασκευής και στην κρυσταλλικότητα, με τον 6-γραμμών να θεωρείται ως καλά κρυσταλλωμένος και τον 2-γραμμών άμορφος ή ενδεχομένως με νανοκρυσταλλική δομή.

Στο σχήμα 4.1 φαίνεται το διάγραμμα XRD του οξειδίου. Οι δύο καμπύλες σε μορφή «καμπάνας» είναι χαρακτηριστικές του φερρυδρίτη 2-γραμμών, όπως αναφέρεται και στη διεθνή βιβλιογραφία, βλ. σχ. 4.2.



Σχήμα 4. 1: Διάγραμμα XRD του σιδηροοξειδίου που παράχθηκε στο εργαστήριο.

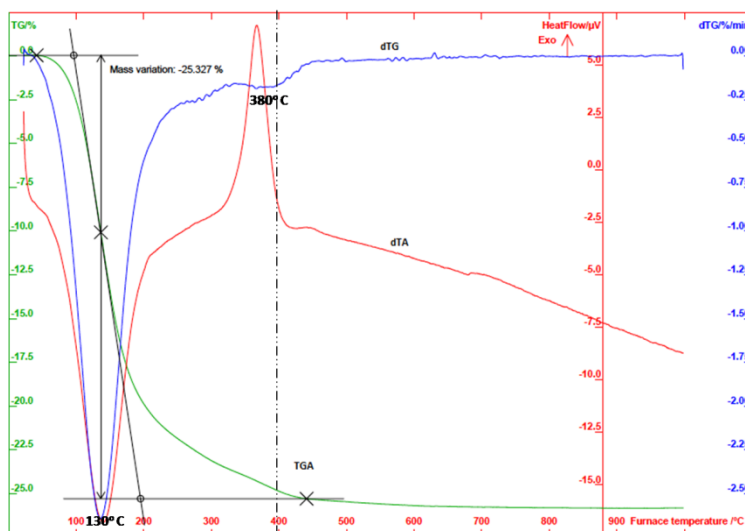


Σχήμα 4. 2: Διαγράμματα XRD φερρουδρίτη 2(και 6) γραμμών, παράθεση διαγραμμάτων φερρουδρίτη με διαδοχική αύξηση της κρυσταλλικότητας (Schwertmann and Cornell, 2000)

Πρόκειται λοιπόν για ένα υδροξείδιο του σιδήρου πολύ χαμηλής κρυσταλλικότητας. Οι φερρουδρίτες που παράγονται με αυτό τον τρόπο έχουν γενικό χημικό τύπο $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ και το x προσδιορίζεται από την απώλεια βάρους, κατά τη θερμική ανάλυση, σε συνδυασμό με την χημική ανάλυση.

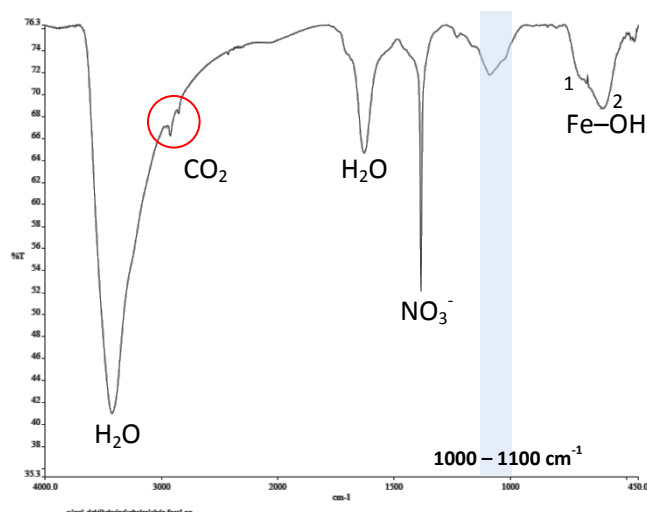
Από το διάγραμμα DTA – TG της συγκεκριμένης ένωσης, σχ. 4.3, φαίνεται ότι η απώλεια βάρους που οφείλεται στο κρυσταλλικό νερό είναι 25,33% που δίνει $x = 3,02$. Από τη χημική ανάλυση βρέθηκε ότι το ποσοστό Fe στο στερεό είναι 52,2%, ποσότητα που αν αναχθεί στην ένωση $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ προκύπτει $x = 3,14$. Δηλαδή ο συγκεκριμένος φερρουδρίτης μπορεί να περιγραφεί με ικανοποιητική ακρίβεια από τον συνήθη μοριακό τύπο του υδροξειδίου του σιδήρου $Fe(OH)_3$.

Στο διάγραμμα dTA φαίνεται ότι στους 130°C περίπου, το φάσμα παρουσιάζει μία μεγάλη ενδόθερμη κορυφή που αντιστοιχεί με αυτήν του dTG η οποία οφείλεται στην απώλεια κρυσταλλικού νερού ενώ στην συνέχεια μία εξώθερμη κορυφή παρουσιάζεται στους 380°C περίπου. Στη βιβλιογραφία (Schwertmann, and Cornell, 2000) αναφέρεται ότι ο φερρουδρίτης μετασχηματίζεται σε γκαιτίτη σε θερμοκρασίες >70°C, ενώ η απομάκρυνση του υδροξυλίου του γκαιτίτη λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-400. Η έκλυση θερμότητας της εξώθερμης κορυφής dTA στους 380°C οφείλεται στην ανακρυστάλλωση μικρότερων κρυστάλλων σε μεγαλύτερους. Πάνω από τους 400°C καμία μεταβολή βάρους δεν παρατηρείται.



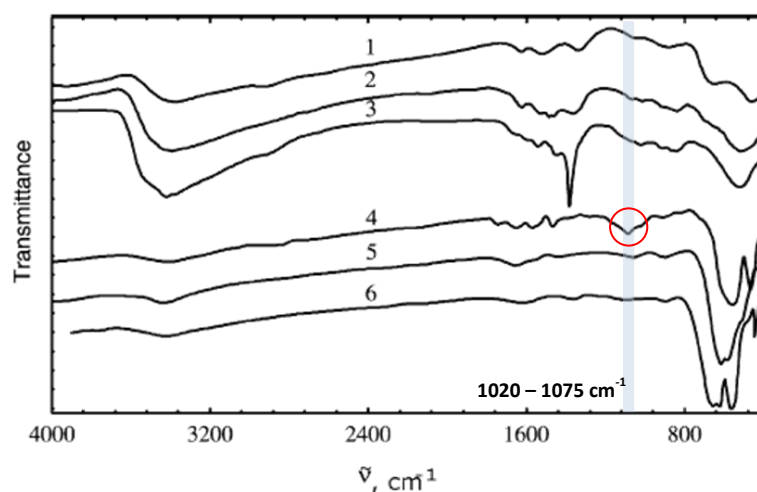
Σχήμα 4. 3: Διάγραμμα DTA – TG του φερρουδρίτη, όπου φαίνονται οι καμπύλες θερμοβαρυμετρίας (TGA), διαφορικής θερμικής ανάλυσης (dTA) και διαφορικής θερμοβαρυμετρίας (dTG).

Στο διάγραμμα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας (FT-IR) που αντιστοιχεί στο οξείδιο του σιδήρου, σχήμα 4.4 παρατηρούνται οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές H – OH του κρυσταλλικού νερού που εμφανίζονται στην περιοχή των 3500 και 1550 – 1600 cm^{-1} . Στα 1350 cm^{-1} περίπου εμφανίζεται μια οξεία αιχμή η οποία αποδίδεται στις ταλαντώσεις των ατόμων N – O και αντιστοιχεί στα νιτρικά ιόντα. Δεδομένου ότι η ευαισθησία του οργάνου είναι αρκετά υψηλή, ακόμη και ίχνη ιόντων NO_3^- από το μητρικό διάλυμα μπορούν να ανιχνευτούν και να δώσουν ενδείξεις στο φάσμα.



Σχήμα 4. 4: Διάγραμμα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας του φερρουδρίτη

Στα $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ διακρίνεται η περιοχή του δεσμού $\text{Fe} - \text{OH}$, χαρακτηριστική των οξειδίων του σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Schwertmann and Cornell, 2000). Πρόκειται για δύο αιχμές που ενώνονται και σχηματίζουν τη συγκεκριμένη κοιλότητα στο φάσμα. Στα κρυσταλλικά οξείδια του $\text{Fe}^{(\text{III})}$ οι δύο κορυφές είναι έντονες και διακρίνονται σαφώς μεταξύ τους. Επομένως, επιβεβαιώνεται ότι πρόκειται για ένυδρο άμορφο οξείδιο. Οι κορυφές στην περιοχή μεταξύ $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ μπορεί να οφείλονται στις γέφυρες οξυγόνου (βλ. σχ. 4.5), σε δεσμούς δηλαδή του τύπου $\text{M} - \text{O} - \text{M}$, εδώ το $\text{M} = \text{Fe}$. Οι κορυφές λόγω του CO_2 αντιμετωπίζονται ως θόρυβος.

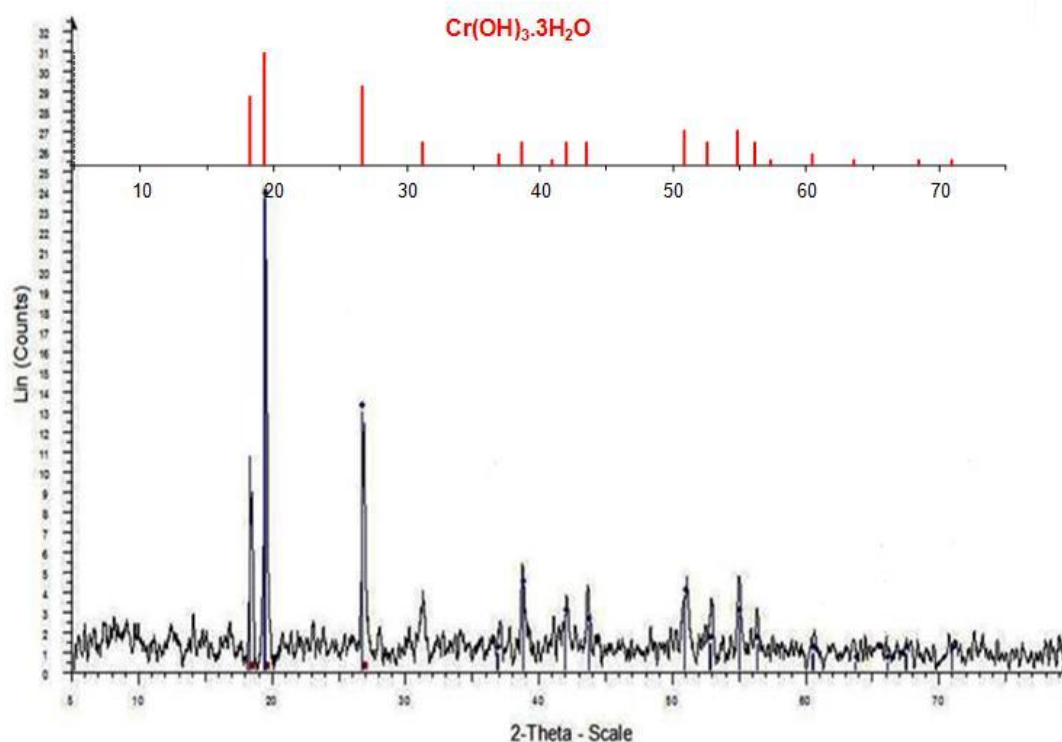


Σχήμα 4. 5: Kopylovich et al. (2003) $1020 - 1075 \text{ cm}^{-1}$

4.1.3 Καθαρό Υδροξείδιο του $\text{Cr}(\text{III})$

Τα καθαρά υδροξείδια του τρισθενούς χρωμίου προέκυψαν από την διαδικασία παραγωγής του φερρυδρίτη 2-γραμμών, αντικαθιστώντας το άλας σιδήρου με την αντίστοιχη ποσότητα σε άλας χρωμίου.

Η ανάλυση του υδροξειδίου του $\text{Cr}(\text{III})$ με περιθλασιμετρία ακτίνων X (σχήμα 4.6), έδειξε ότι το υλικό παρουσιάζει κρυσταλλικότητα, σε αντίθεση με τον άμορφο χαρακτήρα του φερρυδρίτη, αλλά και σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες, στις οποίες αναφέρεται ότι τα υδροξείδια $\text{Cr}(\text{III})$ που είχαν παραχθεί σε συνθήκες περιβάλλοντος, δηλ. πίεση 1atm και θερμοκρασίες 20-30°C, ήταν άμορφα. Η καταβύθιση άμορφων υδροξειδίων $\text{Cr}(\text{III})$ παρατηρήθηκε τόσο από τους Rai et al. (1987, 2004), όσο και σε προηγούμενη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ (Γαϊτανάρου, 2009, Papassiopri et al., 2011).

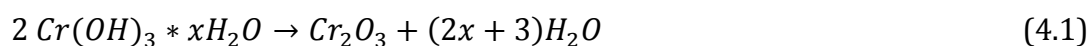


Σχήμα 4. 6: Διάγραμμα XRD του υδροξειδίου του $\text{Cr}(\text{III})$. Σύγκριση με τις κορυφές του ένυδρου υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Giovanoli et al., 1973)

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.6, το ακτινοδιάγραμμα XRD του υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{III})$, συμπίπτει με αυτό του κρυσταλλικού ένυδρου υδροξειδίου, που αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Το υδροξείδιο αυτό παρασκευάστηκε

εργαστηριακά και χαρακτηρίστηκε πλήρως για πρώτη φορά από τους Giovanioli et al. (1973).

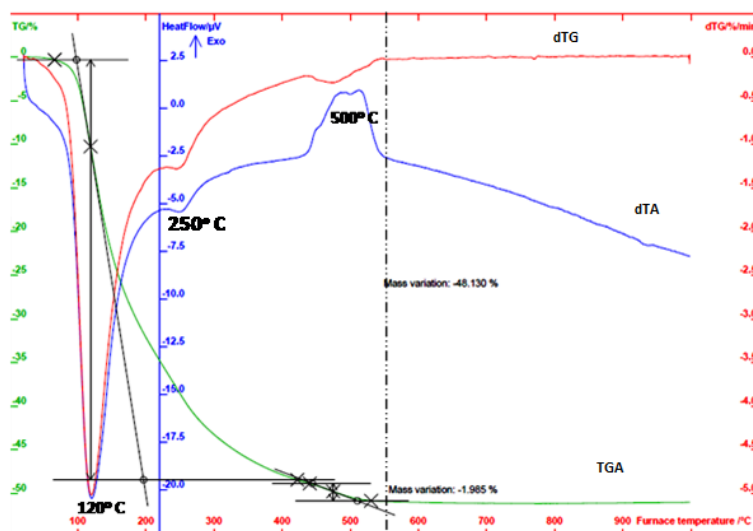
Με το συγκεκριμένο μοριακό τύπο συμφωνούν τόσο τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης, όσο και τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) του υλικού. Από τη χημική ανάλυση βρέθηκε ότι το ποσοστό Cr στο στερεό είναι 36,1% ποσότητα που αν αναχθεί στον γενικό τύπο του οξειδίου $Cr(OH)_3 \cdot xH_2O$ προκύπτει $x=2,3$ μόρια νερού. Το διάγραμμα DTA-TGA του στερεού δίνεται στο σχήμα 4.7. Από την καμπύλη TGA φαίνεται ότι το στερεό παρουσιάζει, κατά τη θέρμανσή του από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 550°C περίπου, μια συνολική απώλεια βάρους της τάξης του 50,1%. Θεωρώντας ότι η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στην αντίδραση διάσπασης (4.1), υπολογίζεται ότι $x=2,7$.



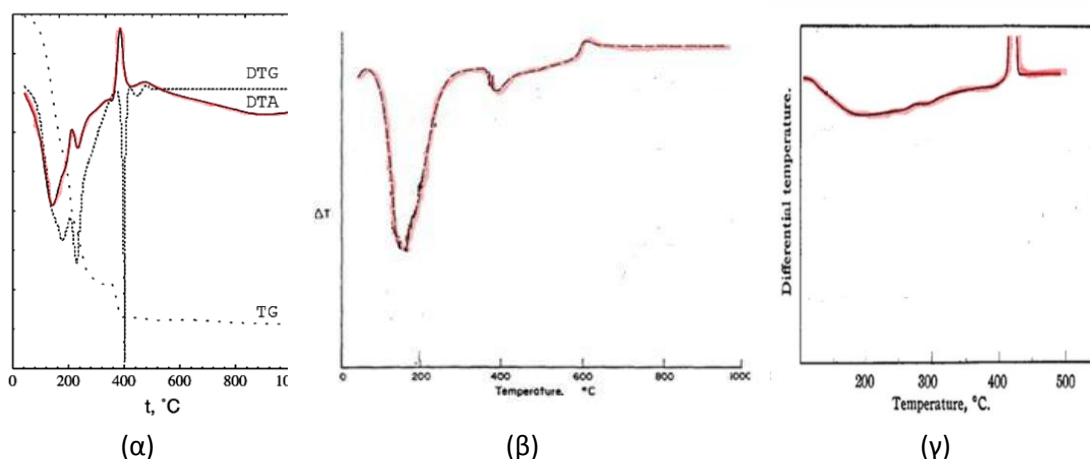
Στο σχήμα 4.8 δίνονται ενδεικτικά διαγράμματα DTA-TGA υδροξειδίων $Cr^{(III)}$ από τη διεθνή βιβλιογραφία. Οι Korlylovich et al. (2003) αναφέρουν ότι το υδροξείδιο που μελέτησαν ήταν αρχικά άμορφο. Από τη θερμοβαρυτομετρική καμπύλη (σχήμα 4.8β), προσδιόρισαν ότι η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε 8 μόρια νερού, δηλ. $x=2,5$. Παρατήρησαν ότι η απώλεια νερού πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Στην θερμοκρασιακή περιοχή 60-210 (πρώτη ενδόθερμη κορυφή στους 140°C) απομακρύνονται τα πρώτα 5 μόρια νερού. Στην περιοχή 210-365 (ενδόθερμη κορυφή 230°C) αποβάλλονται άλλα δύο μόρια. Οι Korlylovich et al. (2003) περιγράφουν αυτό το στάδιο με την αντίδραση (4.2):



Το τελευταίο μόριο νερού αποβάλλεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 365-415°C. Σ' αυτή την περιοχή, και συγκεκριμένα στους 385°C, εμφανίζεται και μια ισχυρώς εξώθερμη κορυφή, η οποία αποδίδεται στη μετατροπή του άμορφου υλικού σε κρυσταλλικό εξαγωνικό- Cr_2O_3 , που αντιστοιχεί στο ορυκτό εσκολαΐτη (eskolaite).



Σχήμα 4. 7: Διάγραμμα DTA – TGA του υδροξειδίου του Cr(III)

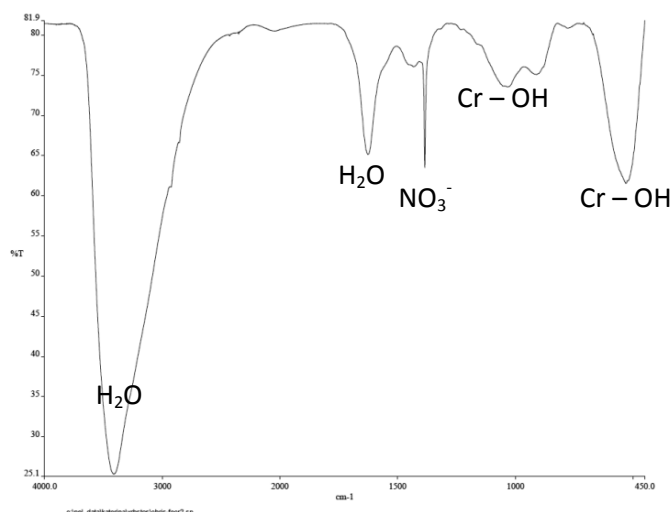


Σχήμα 4. 8: Διάγραμμα DTA – TGA υδροξειδίων του Cr(III) από τη διεθνή βιβλιογραφία (α): Korylovich et al. (2003), (β): DTA, Qureshi et al. (1972) , (γ) DTA, Laubengayer & McCune (1952).

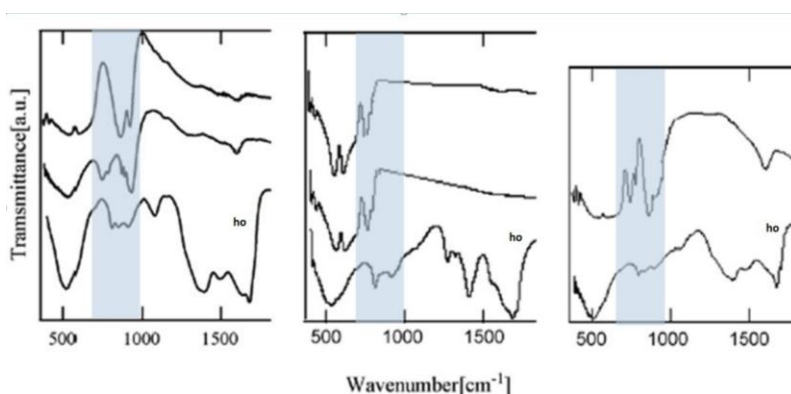
Αντίστοιχη εξώθερμη κορυφή παρατηρήθηκε και στο διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (dTA) του υδροξειδίου που παρασκευάστηκε στη δική μας εργασία. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.7 το εξώθερμο φαινόμενο εμφανίζεται στην περιοχή μεταξύ 420 – 500°C. Ανάλογη μορφή παρουσιάζουν τα διαγράμματα DTA των Qureshi et al. (1972) (σχήμα 4.8 β) και Laubengayer & McCune (1952) (σχήμα 4.8 γ). Το υδροξείδιο των Qureshi et al. αναφέρεται ότι ήταν άμορφο, ενώ αυτό των Laubengayer & McCune ήταν κρυσταλλικό.

Στο διάγραμμα της ανάλυσης FT-IR, σχήμα 4.9, φαίνονται οι κορυφές H – OH του κρυσταλλικού νερού που εμφανίζονται στην περιοχή των 3500 και 1550 – 1600 cm^{-1} και των νιτρικών όπως και στο προηγούμενο διάγραμμα για το οξείδιο του

σιδήρου, (σχ. 4.4). Επίσης, στην βιβλιογραφία (Κεσίσογλου κ.α., 2006, El-Sheikh et al., 2009) αναφέρεται ότι οι κορυφές στα 450 και 1050 cm^{-1} οφείλονται στις ταλαντώσεις των δεσμών Cr–OH. Οι κορυφές στα 800 και 900 cm^{-1} δεν έχουν ταυτοποιηθεί πλήρως, ως προς το είδος των δεσμών που αντιπροσωπεύουν. Παρουσιάζουν όμως σημαντική ομοιότητα με τις κορυφές που παρατηρήθηκαν στα διαγράμματα FTIR υδροξειδίων και οξειδίων του $\text{Cr}(\text{III})$ σε άλλες μελέτες, όπως π.χ. στη μελέτη των El-Sheikh et al. (2009). Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.10, τα άμορφα υδροξείδια των El-Sheikh et al. (καμπύλες με σύμβολο ho) εμφανίζουν στην περιοχή των 700-1000 cm^{-1} διαδοχή κορυφών, η οποία προσομοιάζει με τις κορυφές που εντοπίζονται στο διάγραμμα του σχήματος 4.9.



Σχήμα 4. 9: Διάγραμμα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Σχήμα 4. 10: Διαγράμματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας υδροξειδίων και οξειδίων του $\text{Cr}(\text{III})$ από τη μελέτη των El-Sheikh et al. (2009). Οι καμπύλες με το σύμβολο ho αντιστοιχούν σε άμορφα υδροξείδια του $\text{Cr}(\text{III})$.

Όλες οι άλλες καμπύλες αντιστοιχούν σε οξείδια που προέκυψαν μετά από θερμική κατεργασία των υδροξειδίων σε θερμοκρασίες 400-600 $^{\circ}\text{C}$.

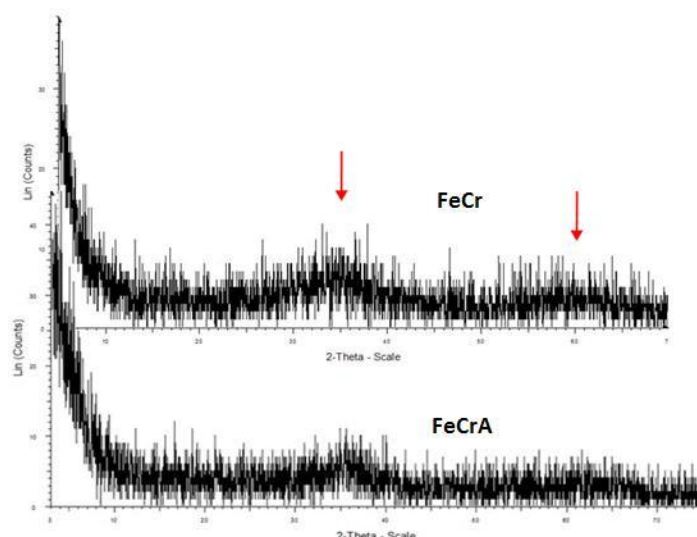
Συνθήκες δημιουργίας άμορφων ή κρυσταλλικών υδροξειδίων του Cr^(III).

Δύο μορφές υδροξειδίων του τριθενούς χρωμίου αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία, χωρίς να είναι απόλυτα ξεκάθαρες οι συνθήκες που οδηγούν στη δημιουργία του ενός ή του άλλου: (1) ένα κρυσταλλικό ένυδρο οξείδιο με μοριακό τύπο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Laubengayer and McCune, 1952, Giovanoli et al., 1973, Zemniak et al., 1998), και (2) ένα άμορφο υδροξείδιο, το οποίο αναφέρεται συνήθως ως $\text{Cr}(\text{OH})_3$, αν και ο σωστότερος μοριακός τύπος θα ήταν $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, όπου $x < 3$ (Qureshi et al., 1972, Meyenburg et al., 1973, Rai et al., 1987, 2004, Γαϊτανάρου, 2009, El-Sheikh et al., 2009). Σύμφωνα με τους Zemniak et al. (1998), κατά την προσθήκη βάσης σε διαλύματα αλάτων Cr^(III), δημιουργούνται στο υδατικό διάλυμα υδροξοσύμπλοκα μηδενικού φορτίου της μορφής $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3$, τα οποία καταβυθίζονται άμεσα σε μια δομή υψηλής τάξης και κανονικότητας, όπου επικρατούν οι δεσμοί υδρογόνου και η οποία παρουσιάζει κρυσταλλικότητα. Το στερεό εάν υποστεί γήρανση, είτε με την πάροδο του χρόνου είτε με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 50°C, μετατρέπεται σε άμορφο, αποβάλλοντας μόρια νερού, και τα άτομα του Cr συγκρατούνται κυρίως με γέφυρες υδροξυλίων. Πρέπει να αναφερθεί ότι στην εργασία της Γαϊτανάρου (2009) οι πολφοί των υδροξειδίων Cr^(III) υποβλήθηκαν σε διαδικασία 'γήρανσης' με θέρμανση στους 70°C επί 60 ώρες, γεγονός που ερμηνεύει το χαρακτήρα τους με βάση τον μηχανισμό που περιγράφουν οι Zemniak et al.

Η συγκεκριμένη συμπεριφορά των υδροξειδίων του Cr^(III) είναι αντίθετη από τη συνήθη συμπεριφορά των υδροξειδίων του Fe^(III), τα οποία με τη διαδικασία γήρανσης μετατρέπονται από άμορφα σε κρυσταλλικά.

4.1.4 Μικτά Οξείδια $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III})$

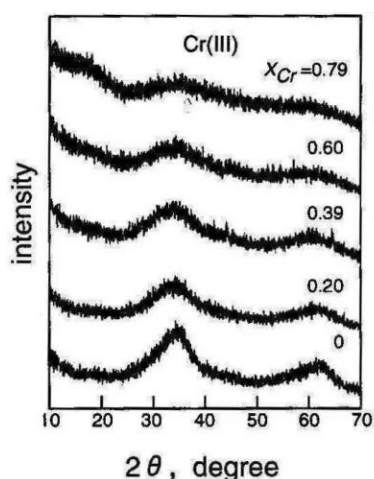
Όπως περιγράφεται στην ενότητα 3 παράχθηκαν μικτά οξείδια $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III})$ με δύο διαφορετικές μεθόδους, υδρόλυσης - εξουδετέρωσης (FeCr) και οξειδοαναγωγής (FeCrA).



Σχήμα 4. 12: Διαγράμματα XRD των μικτών υδροξειδίων που παράχθηκαν με υδρόλυση (FeCr) και οξειδοαναγωγή (FeCrA)

Τα διαγράμματα XRD των δύο στερεών (σχήμα 4.12) είναι παρόμοια, με το διάγραμμα του FeCr να προσομοιάζει περισσότερο με τη δομή του καθαρού οξειδίου του $\text{Fe}(\text{III})$, που ταυτοποιήθηκε ως φερρυδρίτης 2-γραμμών, με τις δύο χαρακτηριστικές «καμπάνες» σε $2\theta=35^\circ$ και 63° ($\text{CuK}\alpha$)

(βλ. σχ. 4.1). Το διάγραμμα του FeCrA φαίνεται περισσότερο άμορφο. Πρέπει να επισημανθεί ότι σε κανένα από τα δύο διαγράμματα XRD δεν παρατηρήθηκαν οι



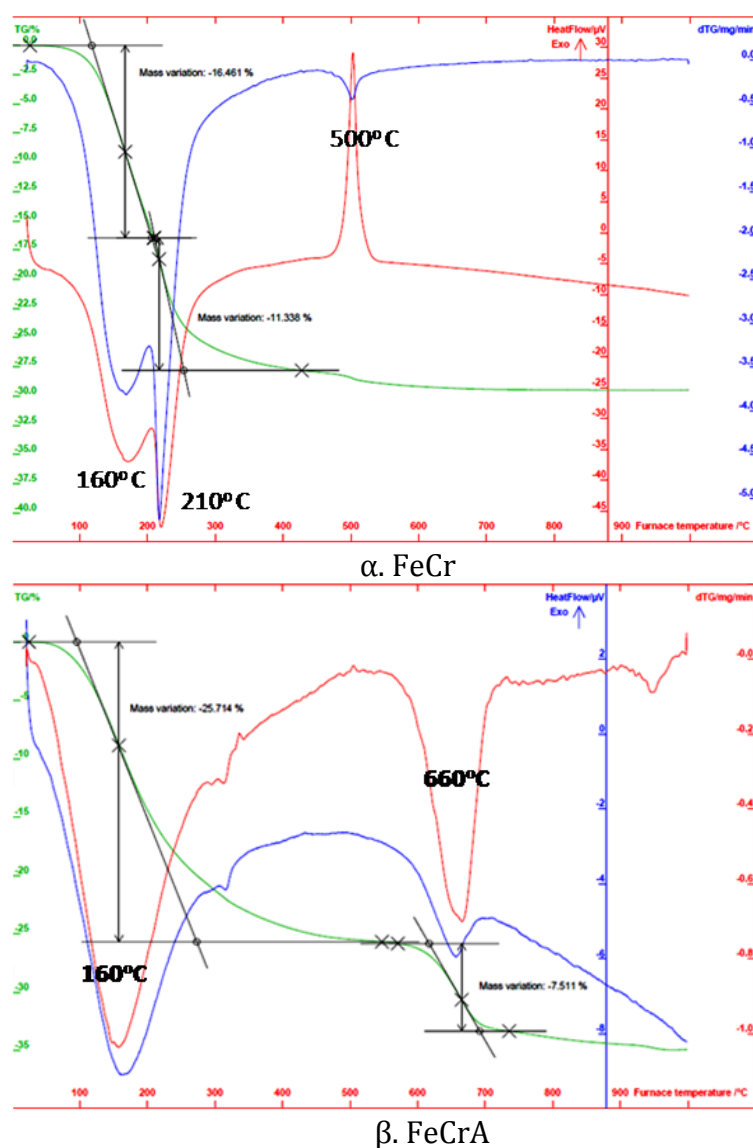
Σχήμα 4. 11: Διαγράμματα XRD μικτών υδροξειδίων $\text{Fe}(\text{III})-\text{Cr}(\text{III})$ με διάφορες περιεκτικότητες σε $\text{Cr}(\text{III})$ από τη δημοσίευση των Ishikawa et al. (2003)

χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στο κρυσταλλικό καθαρό $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (βλ. σχ. 4.6). Στα μικτά υδροξείδια, φαίνεται ότι επικρατεί η δομή του φερρυδρίτη, χωρίς εμφανή επίδραση της παρουσίας του Cr .

Στο σχήμα 4.11 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD από μικτά υδροξείδια $\text{Fe}(\text{III})-\text{Cr}(\text{III})$ που παράχθηκαν από τους Ishikawa et al. (2003). Στα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε $\text{Cr}(\text{III})$ αυξάνει τον άμορφο χαρακτήρα των στερεών.

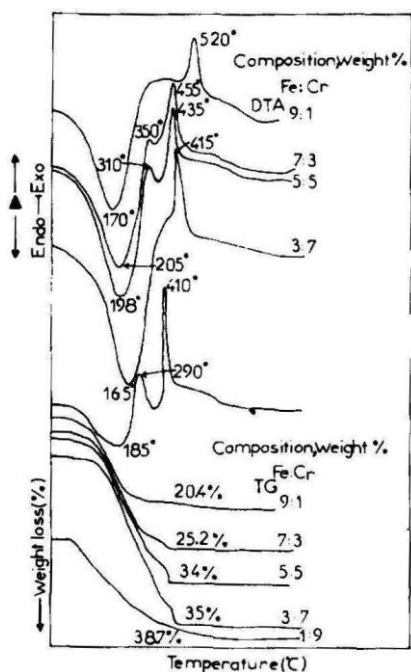
Στο σχήμα 4.13 δίνονται τα διαγράμματα DTA-TGA των δύο μικτών υδροξειδίων. Είναι φανερό ότι τα δύο υδροξείδια έχουν διαφορετική συμπεριφορά κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

Συγκεκριμένα στο υδροξείδιο FeCr που παράχθηκε με υδρόλυση (4.13 α.) παρατηρείται μείωση του βάρους της τάξεως του 28%, που εκδηλώνεται σε δύο περιοχές αφυδάτωσης με ποσοστά μείωσης 16,5% και 11,3% αντίστοιχα. Οι απώλειες του κρυσταλλικού νερού και των υδροξυλίων από την δομή εκδηλώνονται ως δύο ενδόθερμες κορυφές στους 160° και 210°C. Στους 500°C



Σχήμα 4. 13: Διαγράμματα DTA-TGA των μικτών υδροξειδίων που παράχθηκαν με υδρόλυση (FeCr) και οξειδοαναγωγή (FeCrA)

παρατηρείται μία εξώθερμη κορυφή, η οποία συνήθως οφείλεται είτε σε αλλαγή κρυσταλλικής δομής είτε σε συνένωση μικρών σωματιδίων σε μεγαλύτερους κρυστάλλους.

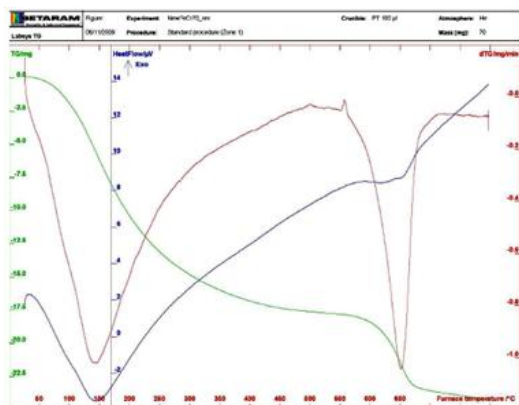


Σχήμα 4. 14: Διαγράμματα DTA-TGA μικτών υδροξειδίων $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Cr}(\text{III})$ με διάφορες περιεκτικότητες σε $\text{Cr}(\text{III})$ από τη δημοσίευση των Vajpei et al. (1989)

εξέτασαν με XRD τη δομή των στερεών μετά από θερμική κατεργασία στους 460°C και διαπίστωσαν ότι τα προϊόντα συμπεριφέρονται σαν στερεά διαλύματα των δύο κρυσταλλικών οξειδίων αιματίτη, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, και εσκολαΐτη $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Η συμπεριφορά του μικτού οξειδίου FeCrA που παράχθηκε με οξειδοαναγωγή είναι πολύ διαφορετική (σχήμα 4.13β). Δεν παρατηρείται εξώθερμο φαινόμενο στην περιοχή $400\text{-}500^\circ\text{C}$. Από την καμπύλη TGA φαίνονται δύο περιοχές μείωσης του βάρους του στερεού της τάξεως του 25% και 7%, που αντιστοιχούν σε δύο ενδόθερμες κορυφές στους 160° και 660°C του διαγράμματος dTG. Είναι πιθανό η μείωση βάρους η οποία εμφανίζεται στους 660°C , να οφείλεται στην απομάκρυνση προσροφημένων θεικών ιόντων κατά την αντίδραση $\equiv \text{SO}_4 \rightarrow \equiv \text{O} + \text{SO}_3(\text{g})$. Κατά την εξέταση των δειγμάτων με FTIR, ανιχνεύθηκαν SO_4^{2-} στο μικτό υδροξείδιο οξειδοαναγωγής FeCrA , όπως φαίνεται στο σχήμα

Η θερμική συμπεριφορά του FeCr παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με τα μικτά υδροξείδια $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Cr}(\text{III})$ που μελέτησαν οι Vajpei et al. (1989) (βλ. σχήμα 4.14). Οι Vajpei et al. παρασκεύασαν μικτά υδροξείδια $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Cr}(\text{III})$, με διάφορες αναλογίες Fe/Cr , με προσθήκη βάσης σε διαλύματα χλωριούχων αλάτων. Στο υδροξείδιο που καταβυθίστηκε με $\text{Fe}/\text{Cr}=7:3$ παρατηρείται απώλεια βάρους 25,2 %, αντίστοιχη με το 28% που παρατηρείται στο δείγμα FeCr . Είναι επίσης εμφανής σε όλα τα μικτά υδροξείδια των Vajpei et al. η παρουσία της εξώθερμης κορυφής μεταξύ 410° και 500°C . Οι μελετητές



Σχήμα 4. 15: Διαγράμματα DTA-TGA μικτού υδροξειδίου Fe(III)-Cr(III) που παρασκευάστηκε με οξειδοαναγωγή από την εργασία της Γαϊτανάρου (2009)

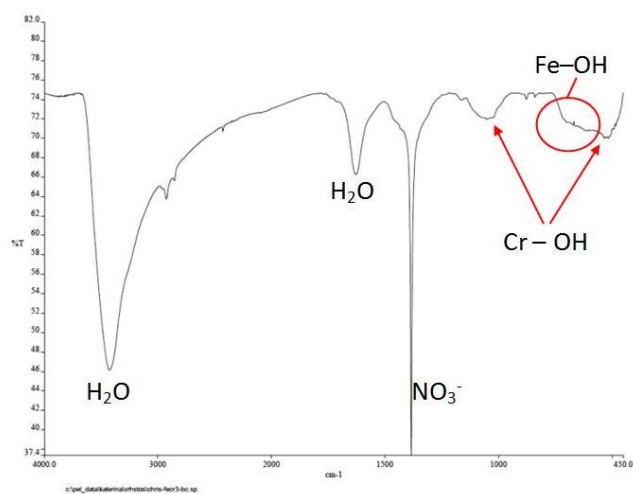
4.16β. Η παρουσία των θεικών στο στερεό αυτό επιβεβαιώθηκε και με ανάλυση του S σε συσκευή LECO, με την οποία προσδιορίστηκε περιεκτικότητα σε S = 3.8%.

Η θερμική συμπεριφορά του FeCrA είναι παρόμοια με αυτή που είχε παρατηρηθεί στη εργασία της Γαιτανάρου (2009), η οποία είχε παρασκευάσει μικτά υδροξείδια Fe-Cr με αντίστοιχη μέθοδο. Ένα αντιπρο-

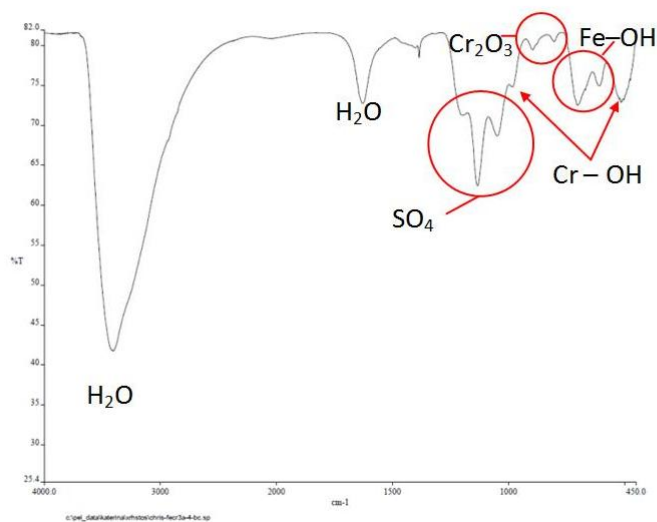
σωπευτικό διάγραμμα δίνεται στο σχήμα 4.15.

Στο διάγραμμα FT-IR του FeCr , σχήμα 4.16α, φαίνονται οι κορυφές H – OH στα 3500 και 1550 – 1600 cm^{-1} , των νιτρικών N – O περίπου στα 1350 cm^{-1} , των δεσμών Cr – OH στα 450 και 1050 cm^{-1} αλλά και το δεσμό Fe – OH ως δύο αιχμές στα 600 και 500 cm^{-1} που συνενώνονται.

Στο διάγραμμα FT-IR στο σχήμα 4.16β φαίνεται εκατέρωθεν των 1100 cm^{-1} η τριπλή κορυφή από τη ταλάντωση των δεσμών του θειικού διανιόντος SO_4 (Κεσίσογλου κ.α., 2006). Το οξείδιο FeCrA παρασκευάστηκε με την χρήση άλατος δισθενούς θειικού σιδήρου. Η παρουσία μικρής ποσότητας ιόντων του μητρικού διαλύματος είναι πιθανό να ανιχνεύεται με την μέθοδο αυτή, όπως προαναφέρθηκε και για τη παρουσία της κορυφής των νιτρικών. Επίσης ανιχνεύονται οι δεσμοί H – OH στα 3500 και 1600 cm^{-1} , Cr – OH στα 1000 και 450 cm^{-1} , οι δύο διαδοχικές κορυφές Cr_2O_3 στα 900 και 800 cm^{-1} και Fe – OH στα 600 και 500 cm^{-1} .



α. FeCr



β. FeCrA

Σχήμα 4. 16: Διαγράμματα FTIR των μικτών υδροξειδίων που παράχθηκαν με υδρόλυση (FeCr) και οξειδοαναγωγή (FeCrA)

4.2 Μελέτη της Δομής των Στερεών με Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ακτίνων Χ (XAS)

Οι αναλύσεις με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας απορρόφησης ακτίνων Χ (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) πραγματοποιήθηκαν στην εγκατάσταση ακτινοβολίας synchrotron BESSY του Βερολίνου, από την κ. Μ. Κατσικίνη, Επικ. Καθηγήτρια ΑΠΘ.



Αεροφωτογραφία των εγκαταστάσεων του σύγχροτρον BESSY στο Βερολίνο

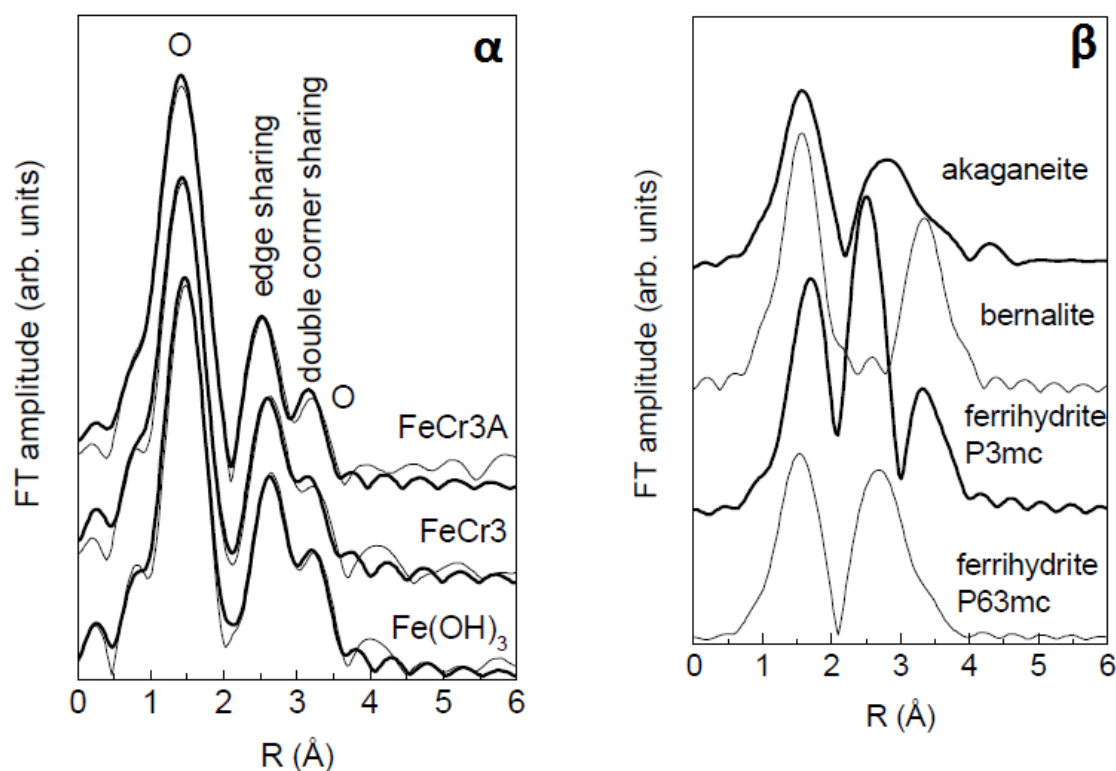
4.2.1. Αποτελέσματα EXAFS Fe k-ακμής

Οι μετασχηματισμοί Fourier των φασμάτων EXAFS - Fe παρουσιάζονται στο σχήμα 4.17α. Το φάσμα φαίνεται ως λεπτή γραμμή ενώ η προσαρμοσμένη καμπύλη (fit) ως μεγαλύτερου πάχους γραμμή. Η προσαρμογή (fitting) έγινε για διατομικές αποστάσεις έως και $\sim 3,8\text{\AA}$, βάσει του πρότυπου μοντέλου του ακαγκανέϊτη ($\beta\text{-FeOOH}$), χρησιμοποιώντας 5 κελιά (shells) πλησιέστερων γειτονικών ατόμων (nearest neighbors - nn). Στην συγκεκριμένη ανάλυση δεν έγινε προσαρμογή για το Cr διότι ο ατομικός αριθμός του (Z) διαφέρει κατά 2 από το Z του Fe. Στην συγκεκριμένη ανάλυση μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ στοιχείων με βάση τον ατομικό τους αριθμό Z με ένα σφάλμα της τάξεως ± 5 , άρα δεν μπορούν να διαχωριστούν μεταξύ τους άτομα όπως του Fe, Mn και Cr. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2. Παράμετροι δομής καθαρών και μικτών οξειδίων $\text{Fe}^{(\text{III})}$ και $\text{Cr}^{(\text{III})}$ από την επεξεργασία του φάσματος EXAFS – Fe

nn	$\text{Fe}(\text{OH})_3$			FeCr_3			FeCr_3A		
	R	N	σ^2	R	N	σ^2	R	N	σ^2
1[Fe-O]	1,96	6	0,013	1,97	6	0,018	1,96	6	0,017
2[Fe-Fe]	3,03	2	0,014	2,93	2	0,014	3,01	2	0,008
3[Fe-Fe]	3,39	1,8	0,012	3,11	3,3	0,012	3,27	3,2	0,007
4[Fe-Fe]	3,46	4,2	0,011	3,4	2,7	0,011	3,46	2,8	0,006
5[Fe-O]	3,62	9	0,016	3,56	9	0,072	3,55	9	0,025

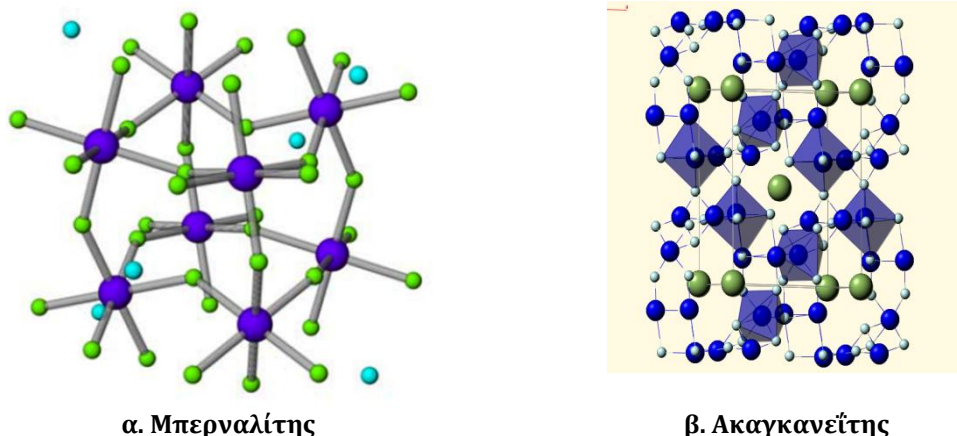
$R(\text{\AA})$: απόσταση μεταξύ των ατόμων, N: αριθμός σύνταξης, σ^2 : συντελεστής Debye-Waller που αντιπροσωπεύει την ακρίβεια της περιγραφής της πειραματικής καμπύλης από το θεωρητικό μοντέλο.



Σχήμα 4. 17: (α) Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής RDF από το μετασχηματισμό Fourier των φασμάτων EXAFS του Fe για το φερρυδρίτη και τα δύο μικτά υδροξείδια. (β) Θεωρητικά υπολογιζόμενες RDF με βάση τη γνωστή δομή τεσσάρων υδροξειδίων και οξυ-υδροξειδίων του $\text{Fe}^{(\text{III})}$.

Στο σχήμα 4.17(β) φαίνονται τα πρότυπα φάσματα του ακαγκανείτη (θεωρείται θερμοκρασία Debye 400K), του μπερναλίτη ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) και δύο διαφορετικών ειδών του φερρυδρίτη. Ο μπερναλίτης είναι ένα υδροξείδιο του σιδήρου που εντοπίστηκε και χαρακτηρίστηκε σχετικά πρόσφατα (Birch et al., 1993). Έχει χημικό τύπο αντίστοιχο με του φερρυδρίτη αλλά διαφορετική δομή. Συγκρίνοντας τα σχ. 4.17 (α) και (β) είναι εμφανές ότι τα δείγματα δεν έχουν

την δομή του μπερναλίτη. Η χρήση ενός μοντέλου τύπου FeOOH μικρής συμμετρίας, φαίνεται να ταιριάζει καλύτερα για τη προσαρμογή πιο απομακρυσμένων κελιών.



Σχήμα 4. 18: Αναπαράσταση της δομής (α) μπερναλίτη (Fe(OH)_3) (Birch et al., 1993), και (β) ακαγκανεύτη ($\beta\text{-FeOOH}$) (Post et al., 1991)

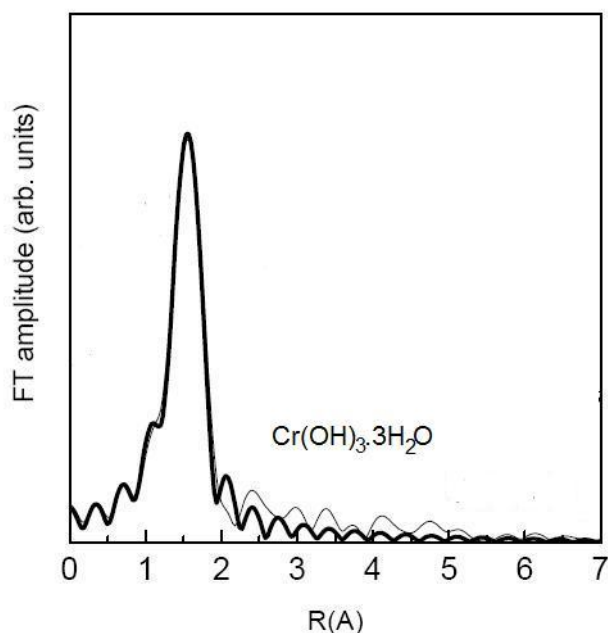
Η απόσταση $R(1)$, στο πρώτο κελί ηη, αντιπροσωπεύει την απόσταση $\text{Fe} - \text{O}$ και είναι η χαρακτηριστική του οκταέδρου FeO_6 του τρισθενούς Fe . Οι αποστάσεις $R(2)$ και $R(3)$ είναι αποστάσεις μεταξύ ατόμων του Fe , συγκεκριμένα σύνδεσμοι $\text{Fe} - \text{Fe}$ ακμών E οκταέδρων FeO_6 και η $R(4)$ συνδέσμου διπλής γωνίας DC .

Όπως προκύπτει τα δείγματα δεν είναι πλήρως άμορφα, παρουσιάζουν μία μέσου εύρους διάταξη που μπορεί να περιγραφεί και ως μικρής συμμετρίας διάταξη $\beta\text{-FeOOH}$. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Hansel et al. (2003), ο οποίος διαπίστωσε ότι στα μικτά υδροξείδια $\text{Fe}^{(\text{III})}\text{-Cr}^{(\text{III})}$ η δομή τοπικής κλίμακας είναι παραπλήσια του γκαϊτίτη ή του ακαγκανεύτη, $\alpha/\beta\text{-FeOOH}$ (βλ. και ενότητα 2.6). Οι Hansel et al. (2003) αναφέρουν ότι δεν είναι δυνατή η διάκριση μέσω του EXAFS μεταξύ των δύο αυτών στερεών φάσεων του $\text{Fe}^{(\text{III})}$.

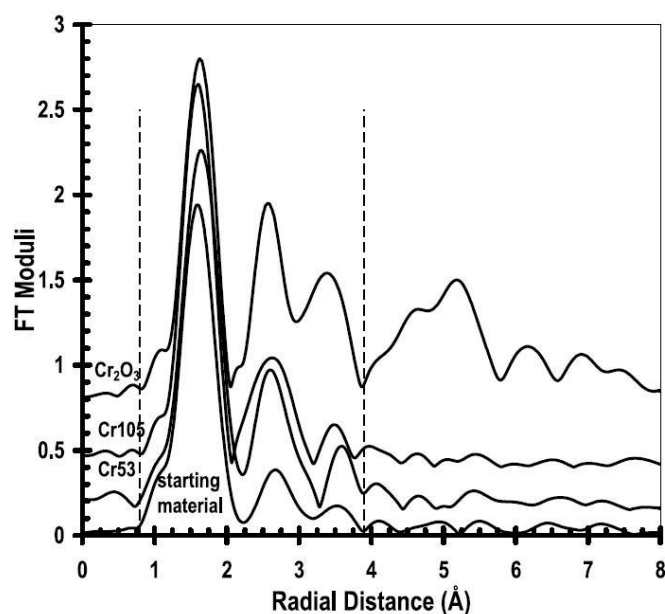
4.2.2. Αποτελέσματα EXAFS Cr k-ακμής

Στο σχήμα 4.19 δίνεται το διάγραμμα RDF, από το EXAFS Cr για το καθαρό υδροξείδιο χρωμίου, $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Η γκριζα γραμμή αντιπροσωπεύει την πειραματική καμπύλη και η μαύρη γραμμή την θεωρητική καμπύλη προσαρμογής. Για την προσαρμογή χρησιμοποιήθηκε σαν πρότυπη ένωση το Cr_2O_3 λαμβάνοντας όμως υπόψη μόνον ένα 1 κελί ηη Cr-O . Στο ίδιο σχήμα

δίνονται για σύγκριση αντίστοιχα διαγράμματα RDF από δημοσίευση των Rai et al. (2004). Τα διαγράμματα των Rai et al. αφορούν 3 υδροξείδια $\text{Cr}(\text{OH})_3$, το ένα



(α)



(β)

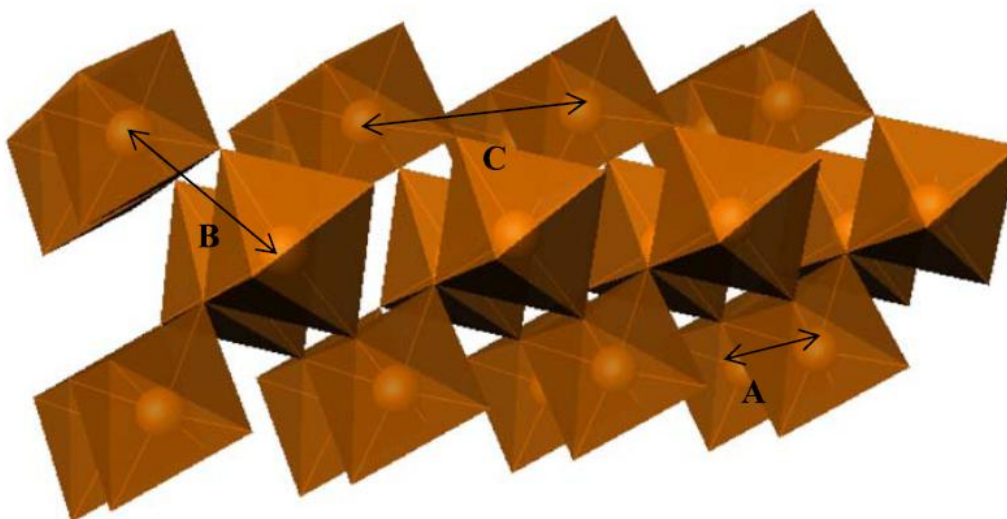
Σχήμα 4. 19: (α) Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής RDF από το μετασχηματισμό Fourier των φασμάτων EXAFS - Cr για το υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ που παράχθηκε στην παρούσα εργασία. (β) RDF συναρτήσεις υδροξειδίων $\text{Cr}(\text{OH})_3$ από τη δημοσίευση των Rai et al. (2007). Το υλικό 'starting material' αντιστοιχεί στο υδροξείδιο αμέσως μετά την παρασκευή του. Τα υλικά Cr53 και Cr105 είναι αντίστοιχα υδροξείδια μετά από παραμονή 53 και 105 ημερών στο υδατικό διάλυμα. Παρουσιάζεται για σύγκριση το διάγραμμα RDF του κρυσταλλικού οξειδίου $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

(‘starting material’) είναι υδροξείδιο αμέσως μετά την καταβύθισή του και τα δύο Cr53 και Cr105 αντιστοιχούν σε υδροξείδια μετά από 53 και 105 ημέρες παραμονής σε επαφή με υδατικό διάλυμα. Το ένυδρο κρυσταλλικό υδροξείδιο που παράχθηκε σ’ αυτή την εργασία, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, παρουσιάζει στην RDF καμπύλη του σημαντική ομοιότητα με το υλικό που χαρακτηρίζεται ως ‘starting material’ στα αποτελέσματα των Rai et al. (2007). Δηλαδή εμφανίζεται με αρκετή ένταση η κορυφή που αντιστοιχεί στη διατομική απόσταση Cr-O, $R \approx 1,98 \text{ \AA}$, ενώ οι δύο κορυφές σε $R \approx 3,0 \text{ \AA}$ και $3,4-3,9 \text{ \AA}$ (διατομικές αποστάσεις Cr-Cr, ακμής και γωνίας), έχουν πολύ μικρή ένταση. Αυτές οι κορυφές, που είναι χαρακτηριστικές και του οξειδίου Cr_2O_3 , παρουσιάζονται καθαρότερα στα υδροξείδια που έχουν υποστεί «γήρανση» 53 και 105 ημερών και τα οποία εμφανίζονται ως άμορφα κατά την ανάλυσή τους με XRD (Rai et al, 2004, 2007).

Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα XRD και EXAFS μπορεί κανείς να συμπεράνει τα ακόλουθα:

(α) Τα «φρέσκα» υδροξείδια $\text{Cr}^{(\text{III})}$ παρουσιάζουν μακροσκοπικά κανονική κρυσταλλική δομή, που είναι ανιχνεύσιμη σε XRD, αλλά δεν είναι ανιχνεύσιμη με τη μέθοδο EXAFS. Δηλαδή τα οκτάεδρα, CrO_6 , που είναι χαρακτηριστικά του $\text{Cr}^{(\text{III})}$, δεν παρουσιάζουν μεταξύ τους τις χαρακτηριστικές συνδέσεις έδρας, ακμής και γωνιών, που εμφανίζονται στην κλίμακα των διατομικών αποστάσεων 0-4 $\text{ \AA}$. Είναι πιθανό αυτό να οφείλεται στην παρεμβολή των 3 μορίων του κρυσταλλικού νερού, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

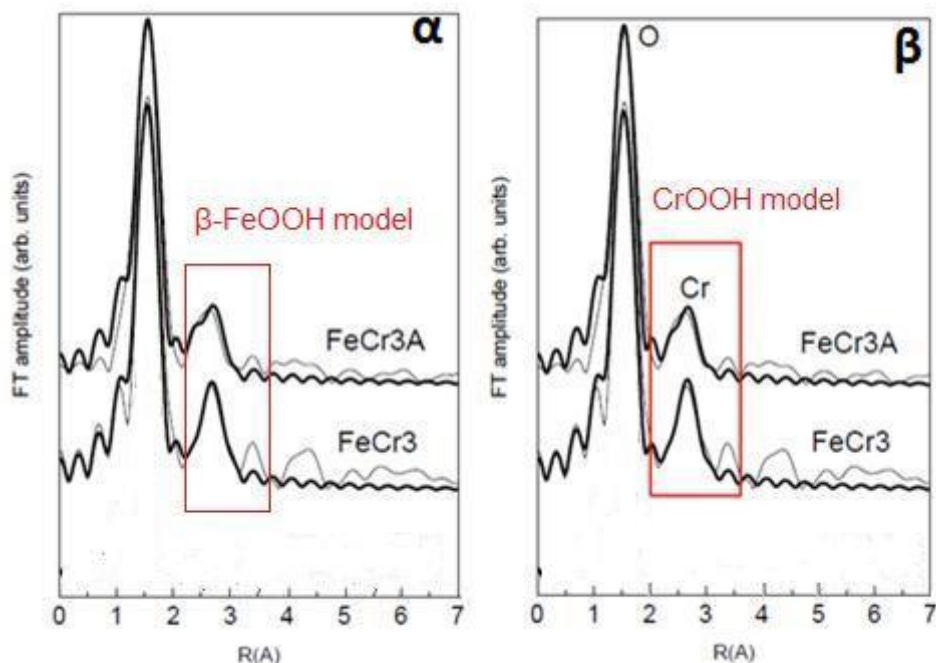
(β) Τα «γηρασμένα» υδροξείδια $\text{Cr}^{(\text{III})}$ δεν εμφανίζουν μακροσκοπικά (σε νανοκλίμακα) την περιοδικότητα και συμμετρία της δομής που χαρακτηρίζει τα κρυσταλλικά υλικά και με βάση τις αναλύσεις XRD χαρακτηρίζονται σαν άμορφα. Παρουσιάζουν όμως, στη μικρή κλίμακα των Angstrom, μια δομή η οποία είναι ανιχνεύσιμη σε EXAFS και υποδεικνύει στενή διάταξη των οκταέδρων CrO_6 με συνδέσεις ακμής και γωνίας. Η τοπική αυτή δομή των άμορφων υδροξειδίων $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (am), όπως προτείνεται από τους Rai et al. παρουσιάζεται στο σχήμα 4.20.



Σχήμα 4. 20: Σχηματική αναπαράσταση της τοπικής δομής των “ξηρασμένων” άμορφων υδροξειδίων $\text{Cr(OH)}_3(\text{am})$ από τους Rai et al. (2007). A = 2.99 Å σύνδεση ακμής μεταξύ οκταέδρων CrO_6 . B = 3,30 Å σύνδεση γωνίας (120°). C = 3,85 Å σύνδεση γωνίας (170°).

Στο σχήμα 4.21 παρουσιάζονται τα διαγράμματα RDF από το EXAFS Cr για τα δύο μίκτα υδροξείδια FeCr και FeCrA. Η προσαρμογή έγινε για αποστάσεις 0-~3,2Å, περιλήφθηκαν δηλαδή 2 κελιά ηη, Cr – O και Cr – Fe(Cr). Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως η διάκριση μεταξύ ατόμων Fe και Cr είναι δύσκολη λόγω της μικρής διαφοράς του Z, που συνεπάγεται παρόμοιας συχνότητας οπισθοσκεδάσεις. Στο 4.21 (α) χρησιμοποιήθηκε σαν πρότυπη ένωση το β-FeOOH, θεωρώντας ότι τα άτομα του Cr είναι ενσωματωμένα σε δομή τύπου ακαγκανείτη. Στο 4.21 (β) έγινε προσαρμογή με πρότυπη ένωση το οξυ-υδροξείδιο CrOOH (crystallography.net Nr 1008763). Οι παράμετροι δομής συνοψίζονται στον πίνακα 4.3

Όπως είναι φανερό επιτυγχάνεται αντίστοιχη ποιότητα προσαρμογής και με τα δύο πρότυπα και δεν παρατηρείται διαφορά δομής μεταξύ των δύο μίκτων οξειδίων FeCr και FeCrA, τουλάχιστον μέχρι την απόσταση του $R=3,2 \text{ Å}$ για την οποία πραγματοποιήθηκε προσαρμογή. Πρέπει πάντως να αναφερθεί ότι θα ήταν ενδιαφέρων να επιχειρηθεί προσαρμογή πειραματικής καμπύλης και προτύπων ενώσεων και σε μεγαλύτερες ακτινικές αποστάσεις, π.χ. $R > 3.5 \text{ Å}$ όπου είναι εμφανέστερες οι διαφοροποιήσεις στην συνάρτηση RDF – Cr μεταξύ των δύο μίκτων υδροξειδίων.



Σχήμα 4. 21: Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής RDF από το μετασχηματισμό Fourier των φασμάτων EXAFS του Cr για τα δύο μικτά υδροξείδια FeCr και FeCrA. Σύγκριση μετρήσεων (γκρίζα γραμμή) και θεωρητικής καμπύλης (μαύρη γραμμή). Χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα τα (α) ακαγκανεΐτης, β-FeOOH και (β) CrOOH (crystallography.net Nr 1008763).

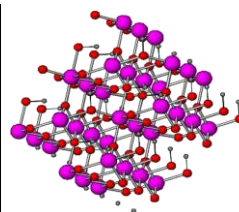
Πίνακας 4.3. Παράμετροι δομής μικτών οξειδίων $\text{Fe}^{(\text{III})}$ και $\text{Cr}^{(\text{III})}$ από την επεξεργασία του φάσματος EXAFS – Cr

(α) με βάση τη δομή του ακαγκανεΐτη β-FeOOH

	FeCr3			FeCr3A		
nn	R	N	σ^2	R	N	σ^2
1[Cr -O]	1,98	6	0,003	1,98	6	0,003
2[Cr-Fe]	2,93	3,0	0,007	3,01	3,3	0,012

(β) με βάση τη δομή του CrOOH (crystallography.net Nr 1008763)

	FeCr3			FeCr3A		
nn	R	N	σ^2	R	N	σ^2
1[Cr-O]	1,98	6	0,003	1,98	6	0,003
2[Cr-Cr]	3,06	2	0,005	3,05	2	0,008



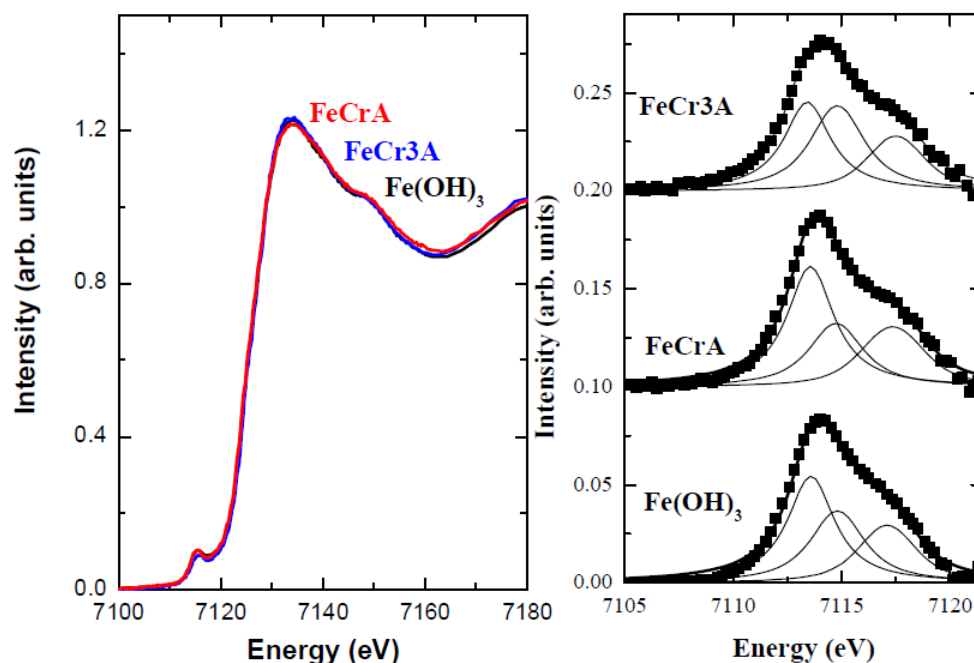
$R(\text{\AA})$: απόσταση μεταξύ των ατόμων, N: αριθμός σύνταξης, σ^2 : συντελεστής Debye-Waller που αντιπροσωπεύει την ακρίβεια της περιγραφής της πειραματικής καμπύλης από το θεωρητικό μοντέλο.

Φαίνεται λοιπόν, ότι στα μικτά υδροξείδια $\text{Fe}^{(\text{III})}\text{-Cr}^{(\text{III})}$, τα άτομα του $\text{Cr}^{(\text{III})}$ είτε ενσωματώνονται σε μια δομή τύπου FeOOH και σχηματίζουν κάποια μικτή ένωση τύπου $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{OOH}$, σαν ομοιογενές στερεό διάλυμα, ή να καταβυθίζονται οξυδροξείδια $\text{Fe}^{(\text{III})}$ και $\text{Cr}^{(\text{III})}$, ως ξεχωριστές φάσεις αρχικά, που στη συνέχεια αναμειγνύονται. Είναι δύσκολο να διακριθούν αυτές οι δύο περιπτώσεις μεταξύ τους. Η απόσταση $\sim 3,0\text{\AA}$ Cr – Cr (Fe), είναι χαρακτηριστική του συνδέσμου E οκταέδρου, ενώ σύνδεσμοι DC δεν ανιχνεύτηκαν όπως στην περίπτωση του Fe.

Μια άλλη σημαντική παρατήρηση είναι ότι τα δύο μικτά υδροξείδια εμφανίζουν κατά την ανάλυση EXAFS κοινά χαρακτηριστικά. Δεν φαίνεται δηλαδή η διαφορετική διαδικασία παρασκευής τους, υδρόλυση ή οξειδοαναγωγή, να επηρεάζει την τοπική δομή τους.

4.2.3. Αποτελέσματα XANES Fe k-ακμής

Στο φάσμα της περιοχής προ-ακμής των οξειδίων του Fe εντοπίζεται μικρή κορυφή $\sim 10\text{eV}$ χαμηλότερα από την ακμή απορρόφησης (σχήμα 4.22). Η απορρόφηση στη περιοχή προ-ακμής αποδίδεται σε μεταπτώσεις τροχιακών $1s \rightarrow 3d$ που προκαλούνται από τη γεωμετρία της διάταξης γύρω από τα άτομα του Fe. Όταν τα άτομα του Fe σχηματίζουν κέντρο-συμμετρικά οκτάεδρα, η κορυφή προ-ακμής είναι πλατειά και με μικρή ένταση. Αντιθέτως, έχει μικρό εύρος και μεγάλη ένταση όταν σχηματίζονται μη κέντρο-συμμετρικά οκτάεδρα, όπως τετράεδρα και παραμορφωμένα οκτάεδρα, με αποτέλεσμα η απορρόφηση στη περιοχή προ-ακμής να είναι ισχυρή. Επίσης, η θέση της κορυφής προ-ακμής αποτελεί δείκτη του βαθμού οξείδωσης των ιόντων του Fe και της συμμετρίας γύρω τους.



Σχήμα 4. 22: Φάσματα XANES του Fe. Προσομοίωση της κορυφής προακμής κατά Voigt.

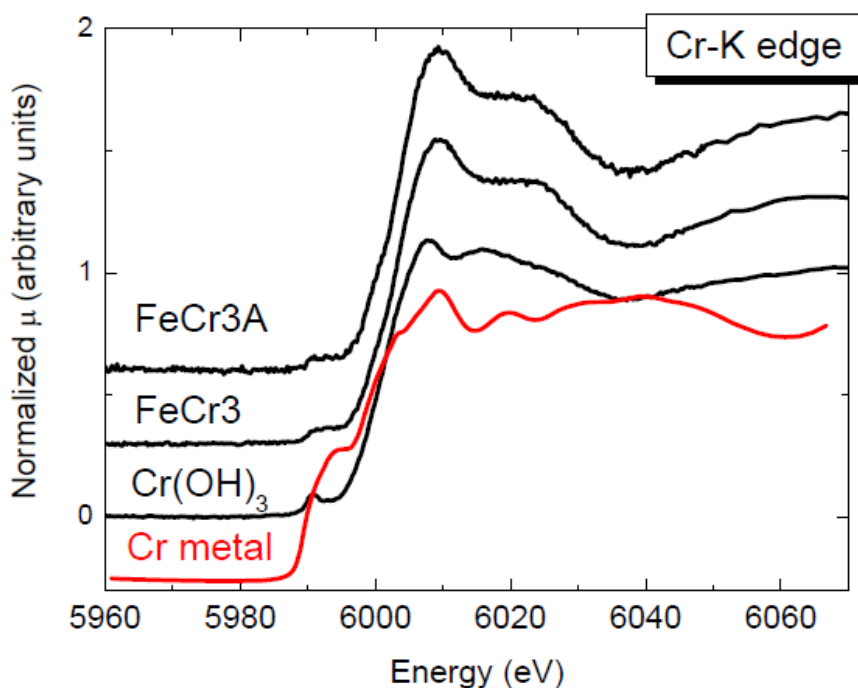
Στην περίπτωση των υπό εξέταση δειγμάτων, εφαρμόστηκαν τρεις συναρτήσεις Voigt για την προσομοίωση της κορυφής προ-ακμής. Οι δύο πρώτες κορυφές, που εντοπίζονται στα 7113,7 και 7114,8eV αποδίδονται στην ύπαρξη ιόντων $\text{Fe}^{(\text{III})}$ που κατέχουν θέσεις σε παραμορφωμένα οκτάεδρα, παρόμοια με τη δομή του $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Επίσης η περιοχή κάτω από τη προ-ακμή είναι όμοια για όλα τα δείγματα, φανερώνοντας ίδιο βαθμό παραμόρφωσης στη δομή των οκταέδρων FeO_6 .

Πίνακας 4.4 Χαρακτηριστικά φάσματος XANES Fe

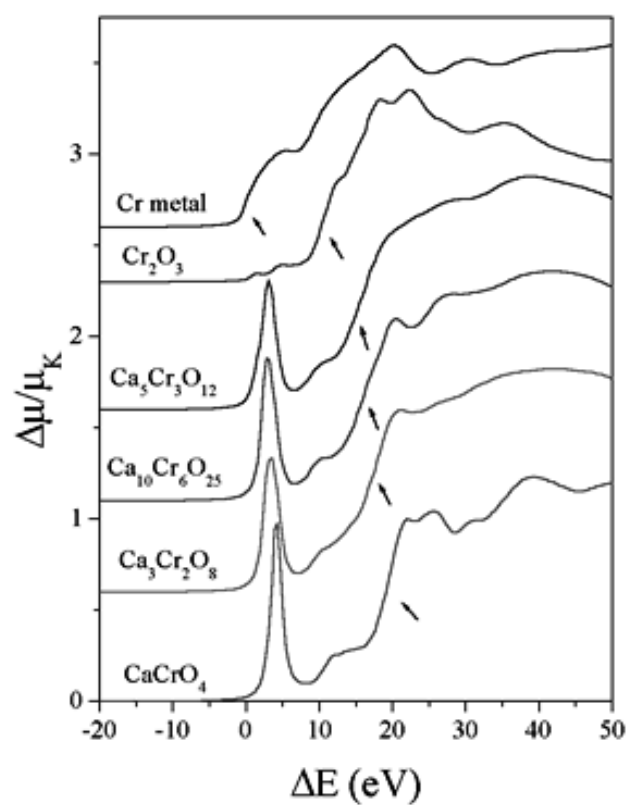
Δείγμα	Θεωρητικός Χημικός Τύπος	Ακμή Απορρόφησης (eV $\pm$ 0,2)	Θέση Κορυφής Προ-ακμής (eV)	Περιοχή (arb. units)
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	7122,8	7113,7 7114,9	0,40
FeCr3	$3\text{Fe}(\text{OH})_3.\text{Cr}(\text{OH})_3$	7122,9	7113,7 7114,8	0,39
FeCr3A	$3\text{Fe}(\text{OH})_3.\text{Cr}(\text{OH})_3$	7123,2	7113,6 7114,8	0,39

4.2.4. Αποτελέσματα ΧΑΝΕΣ Cr k-ακμής

Από το διάγραμμα που φαίνεται στο σχ. 4.23 είναι ορατή η διαφοροποίηση μεταξύ των φασμάτων των υδροξειδίων του Cr και του στοιχειακού μεταλλικού Cr. Η ανύψωση της ακμής απορρόφησης των υδροξειδίων σε σχέση με το μεταλλικό χρώμιο επιβεβαιώνει την οξειδωτική βαθμίδα του Cr ως τρισθενές. Το φάσμα του καθαρού υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ παρουσιάζει μικρές διαφορές από τα φάσματα των μικτών. Στα 5993eV που εκδηλώνεται η κορυφή του $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ (βλέπε και σχ. 2.11), ενώ εμφανίζεται γενικά μικρής εντάσεως για όλα τα δείγματα, στο φάσμα του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ φαίνεται να είναι λίγο μεγαλύτερη. Επομένως συμπεραίνεται ότι αλλαγές προκύπτουν στο περιβάλλον των δεσμών του $\text{Cr}^{(\text{III})}$ όταν συνυπάρχει με το $\text{Fe}^{(\text{III})}$.



Σχήμα 4. 23: Φάσματα ΧΑΝΕΣ του Cr



Σχήμα 4. 24: Φάσματα XANES Cr, πρότυπων ενώσεων χρωμίου από <http://www.p-ng.si/~arcon/xas/xanes/xanes6.htm>. Σχετική μετατόπιση στη θέση εμφάνισης της ακμής ανάλογα με τη μέση οξειδωτική βαθμίδα του χρωμίου.

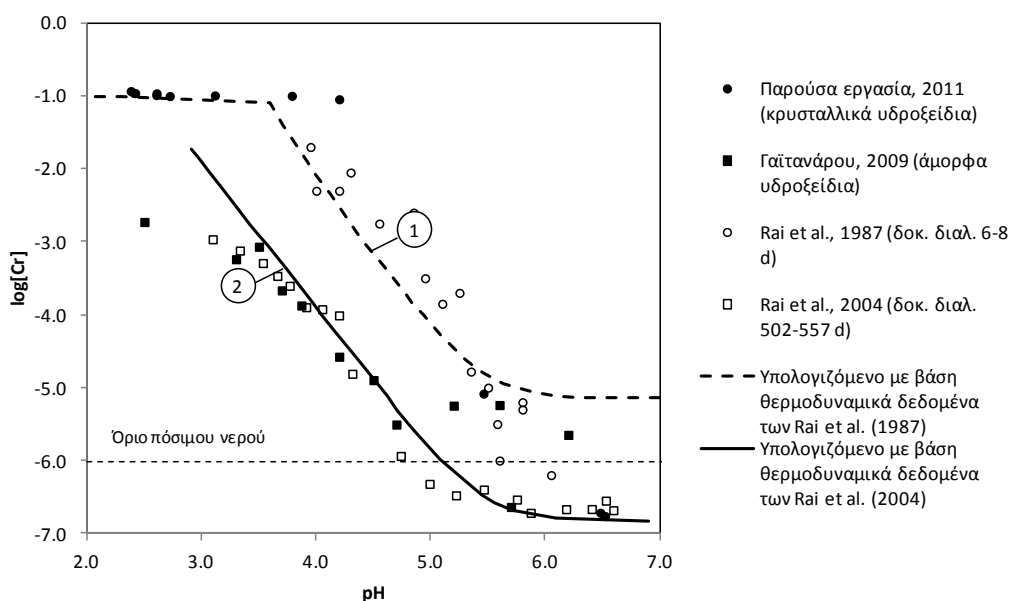
4.3 Αποτελέσματα Δοκιμών Διαλυτότητας

Τα αναλυτικά αποτελέσματα των δοκιμών διαλυτότητας δίνονται στο Παράρτημα Β.

4.3.1 Διαλυτότητα Υδροξειδίου του Χρωμίου, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Στο σχήμα 4.25 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών διαλυτότητας που πραγματοποιήθηκαν σε υδροξείδια του $\text{Cr}(\text{III})$. Στο διάγραμμα δίνεται ο λογάριθμος της συγκέντρωσης του χρωμίου στο διάλυμα συναρτήσει του pH που μετρήθηκε κατά την ημέρα της δειγματοληψίας. Στο σχήμα παρουσιάζονται για σύγκριση πειραματικά αποτελέσματα από 4 ομάδες δοκιμών διαλυτότητας: (α) από την παρούσα εργασία, που αφορά κρυσταλλικά υδροξείδια, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, και περιλαμβάνει δοκιμές διαλυτότητας μικρής σχετικά διάρκειας, δηλ. 7 ημερών, (β) από την εργασία της Γαϊτανάρου (2009) που περιλαμβάνει δοκιμές διαλυτότητας σε άμορφα υδροξείδια, τα οποία έχουν υποστεί θερμική κατεργασία στους 70°C , με μικρή διάρκεια δοκιμών (7 ημέρες), (γ) από την εργασία των Rai et al. (1987) που περιλαμβάνει έλεγχο της διαλυτότητας υδροξειδίων $\text{Cr}(\text{III})$ με δοκιμές διαλυτότητας μικρής διάρκειας, δηλ. 6-8 ημέρες (δ) από μεταγενέστερη εργασία των Rai et al. (2004) που περιλαμβάνει έλεγχο της διαλυτότητας υδροξειδίων $\text{Cr}(\text{III})$ με δοκιμές διαλυτότητας μεγάλης διάρκειας, δηλ. 502-557 ημέρες.

Είναι φανερό ότι τα παραπάνω αποτελέσματα ομαδοποιούνται σε δύο βασικές κατηγορίες, που περιγράφονται αρκετά ικανοποιητικά από τις καμπύλες (1) και (2) του σχήματος 4.25. Στην καμπύλη (1) αντιστοιχεί η διαλυτότητα του κρυσταλλικού υδροξειδίου της παρούσας εργασίας, καθώς και η διαλυτότητα που είχε προσδιοριστεί στην παλαιότερη εργασία των Rai et al. (1987), με τις δοκιμές διάρκειας 6-8 ημερών. Η καμπύλη (2) περιγράφει την διαλυτότητα των άμορφων υδροξειδίων, μετά από θερμική κατεργασία στους 70°C (Γαϊτανάρου, 2009), ή μετά από μακροχρόνια παραμονή (502-557 ημέρες) στα υδατικά διαλύματα σε διάφορες τιμές pH (Rai et al., 2004).

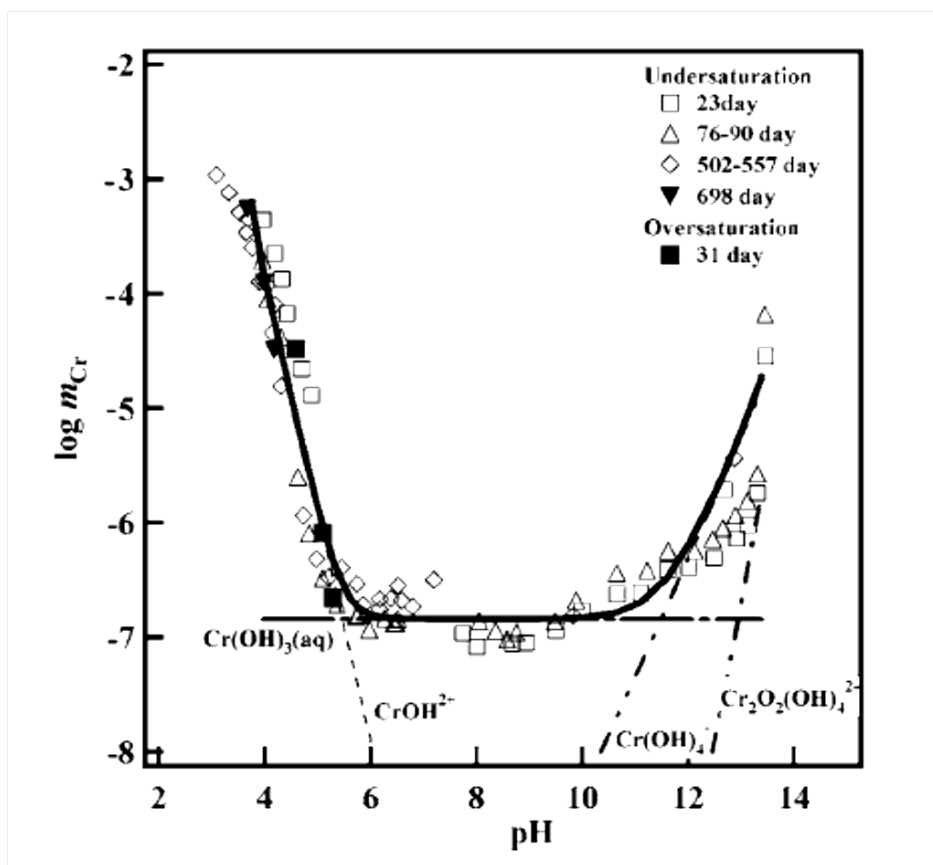


Σχήμα 4. 25: Διαλυτότητα υδροξειδίων του $\text{Cr}^{(\text{III})}$ συναρτήσει του pH. Παρουσιάζονται για σύγκριση πειραματικά αποτελέσματα από 4 ομάδες δοκιμών διαλυτότητας: (α) • Παρούσα εργασία (κρυσταλλικά υδροξείδια, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, διάρκεια δοκιμών διαλυτότητας 7 ημέρες), (β) • Γαϊτανάρου (2009) (άμορφα υδροξείδια που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία στους 70°C , διάρκεια δοκιμών διαλυτότητας 7 ημέρες), (γ) ○ Rai et al., (1987) (υδροξείδια $\text{Cr}(\text{III})$ που υποβλήθηκαν σε δοκιμές διαλυτότητας μικρής διάρκειας, δηλ. 6-8 ημέρες) (δ) □ Rai et al., (2004) (υδροξείδια $\text{Cr}(\text{III})$ που υποβλήθηκαν σε δοκιμές διαλυτότητας μεγάλης διάρκειας, δηλ. 502-557 ημέρες). Η διακεκομμένη γραμμή υπολογίστηκε με βάση τα θερμοδυναμικά δεδομένα της εργασίας των Rai et al. (1987) και η συνεχής γραμμή με τα θερμοδυναμικά δεδομένα της μεταγενέστερης εργασίας (Rai et al., 2004).

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.25 το κρυσταλλικό υδροξείδιο είναι πολύ πιο ευδιάλυτο σε σύγκριση με τα άμορφα υδροξείδια, που αντιστοιχούν στην καμπύλη (2). Συγκεκριμένα σε όλη την όξινη περιοχή pH, από 2 μέχρι 4,5, το κρυσταλλικό υδροξείδιο διαλυτοποιήθηκε πλήρως. Υπενθυμίζεται ότι στις δοκιμές διαλυτότητας αναμίχθηκε 1g στερεού (36,1% Cr) με 30 ml διαλύματος, αναλογία η οποία αντιστοιχεί σε περίπου 0,12 mol Cr/l. Στα αντίστοιχα όξινα pH τα άμορφα υδροξείδια που περιγράφονται με την καμπύλη (2) παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερη διαλυτότητα. Για παράδειγμα σε pH 4 η διαλυτότητα είναι της τάξης των 10^{-4} mol/l. Αναφέρονται και πάλι συνοπτικά οι συνθήκες παρασκευής των υδροξειδίων που ερμηνεύουν τη διαφορετική συμπεριφορά τους. Και οι δύο κατηγορίες υδροξειδίων καταβυθίστηκαν με προσθήκη βάσης σε διάλυμα νιτρικού, χλωριούχου ή χλωρικού $\text{Cr}^{(\text{III})}$ σε συνθήκες περιβάλλοντος (25°C , 1 atm). Στην παρούσα εργασία μετά την καταβύθιση έγινε απομάκρυνση των ιόντων του μητρικού διαλύματος (K^+ , NO_3^-) με την τεχνική της διαπίδυσης, η

οποία πραγματοποιήθηκε και πάλι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διήρκησε περίπου 3 εβδομάδες. Ακολούθησε διήθηση και ξήρανση του υλικού με κατάψυξη (freeze drying). Δεν υπήρξε δηλαδή κανένα στάδιο έκθεσης του υλικού σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Στη μελέτη της Γαϊτανάρου (2009), μετά την καταβύθιση, ο πολφός διατηρήθηκε επί 60 ώρες στους 70°C. Μετά τη διήθηση και έκπλυση του στερεού ακολούθησε ξήρανση στους 70°C επί 24 ώρες. Υπήρξαν δηλαδή δύο στάδια θερμικής κατεργασίας που ενδεχομένως συνέβαλαν στη μετατροπή αρχικά κρυσταλλικών υλικών σε άμορφα, σύμφωνα με το μηχανισμό που περιγράφουν οι Zemniak et al. (1998). Οι Rai et al. (1987, 2004) καταβύθισαν τα υδροξείδια στους ίδιους φυγοκεντρικούς σωλήνες, στους οποίους πραγματοποίησαν και τις δοκιμές διαλυτότητας. Μετά την καταβύθιση, έγινε απομάκρυνση του μητρικού διαλύματος, έκπλυση του ιζήματος και ακλούθησε η δοκιμή διαλυτότητας χωρίς να παρεμβληθεί στάδιο ξήρανσης του υλικού. Αναφέρουν ότι τα παραγόμενα στερεά εξετάσθηκαν με XRD και διαπιστώθηκε ότι είναι άμορφα. Δεν είναι όμως σαφές εάν η κρυσταλλικότητα ελέγχθηκε αμέσως μετά την καταβύθιση, ή μετά και την ολοκλήρωση των δοκιμών διαλυτότητας, οπότε είναι πιθανή η μετατροπή αρχικά κρυσταλλικών φάσεων σε σταθερότερες άμορφες. Είναι πάντως φανερό ότι η αύξηση της διάρκειας των δοκιμών από 6-8 σε 502-557 ημέρες, οδήγησε στην παραγωγή υλικών με πολύ βελτιωμένη σταθερότητα, δηλαδή μείωση της διαλυτότητας κατά δύο τάξεις μεγέθους στην όξινη περιοχή pH.

Στις δύο πιο πρόσφατες μελέτες τους οι Rai et al. (2002, 2004) μελέτησαν τη διαλυτότητα του υδροξειδίου του $\text{Cr}(\text{III})$ σε ένα μεγάλο εύρος pH, από όξινα μέχρι ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα ($\text{pH}=2,8-14$), πραγματοποιώντας δοκιμές μεγάλης διάρκειας, μέχρι και 698 ημερών, έτσι ώστε να είναι βέβαιο ότι αποκαθίστανται οι μακροπρόθεσμες συνθήκες ισορροπίας στο σύστημα 'υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{III})$ – υδατικό διάλυμα' στις διάφορες τιμές pH. Τα αποτελέσματά τους παρουσιάζονται στο σχήμα 4.26.



Σχήμα 4. 26: Συγκεντρώσεις $\text{Cr}^{(\text{III})}$ στην υδατική φάση σε ισορροπία με αιωρήματα $\text{Cr}(\text{OH})_3$ σε διάφορες τιμές pH και χρόνους επαφής από 23 μέχρι 698 ημέρες, από την δημοσίευση των Rai et al. (2004).

Με βάση αυτά τα πειραματικά δεδομένα οι Rai et al. προσδιόρισαν τις σταθερές ισορροπίας για τις κύριες αντιδράσεις υδρόλυσης των ιόντων $\text{Cr}^{(\text{III})}$, καθώς και για την αντίδραση καταβύθισης του άμορφου $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Τα στοιχεία αυτά παρατίθενται στον πίνακα 4.5 (αντιδράσεις 1-6). Σημειώνεται ότι στην παλαιότερη μελέτη τους οι Rai et al. (1987) είχαν προσδιορίσει διαφορετική τιμή για την σταθερά της καταβύθισης του $\text{Cr}(\text{OH})_3$, δηλαδή $\log K_{6a}=5.78$ αντί του $\log K_6=4.09$ (βλ. αντιδράσεις 6 και 6a στον Πίνακα 4.5). Η σταθερά $\log K_{6a}=5.78$ είχε προσδιοριστεί με βάση δοκιμές διαλυτότητας μικρής διάρκειας (6-8 ημέρες) (σχήμα 4.25, καμπύλη (1)).

Τα θερμοδυναμικά δεδομένα από τις μελέτες των Rai et al. ενσωματώθηκαν στη βάση δεδομένων του λογισμικού ειδοταυτοποίησης (speciation) VMinteq (Gustafsson, 2003) και χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των καμπυλών (1) και (2) στο σχήμα 4.25. Στο VMinteq έχει επιλεγεί ως η κύρια μορφή του τρισθενούς χρωμίου (component), το υδροξοσύμπλοκο $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Με βάση αυτό το υδροξοσύμπλοκο υπολογίζονται όλα τα άλλα σύμπλοκα της υδατικής φάσης,

καθώς και όλα τα στερεά που περιέχουν $\text{Cr}^{(\text{III})}$. Για το λόγο αυτό, στη βάση θερμοδυναμικών δεδομένων όλες οι ισορροπίες υπολογίστηκαν με το $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, όπως εμφανίζονται στον πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.5 : Αντιδράσεις υδρόλυσης και καταβύθισης υδροξειδίων του $\text{Cr}^{(\text{III})}$ και αντίστοιχες σταθερές ισορροπίας (σε ιοντική ισχύ $I=0$ M), από τις εργασίες των Rai et al. (1987, 2002, 2004).

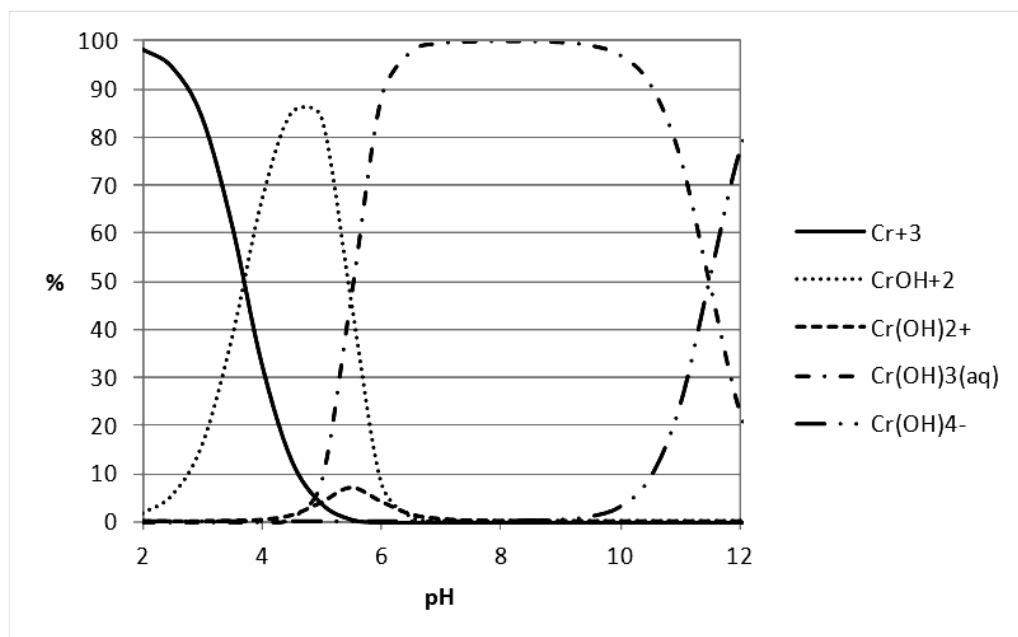
	Αντίδραση	logK	Πηγή
1	$\text{Cr}^{+3} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrOH}^{+2} + \text{H}^+$	> -3,57	1
2	$\text{CrOH}^{+2} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	< -6,27	1
3	$\text{CrOH}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-10,93	2, 3
4	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	-11,52	2, 3
5	$2\text{Cr}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	3,48	2, 3
6	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CrOH}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	4,09	2, 3
6α	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{fresh}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CrOH}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	5,78	1

1: Rai et al. (1987), 2: Rai et al. (2002), 3: Rai et al. (2004)

Πίνακας 4.6 : Αντιδράσεις υδρόλυσης και καταβύθισης υδροξειδίων του $\text{Cr}^{(\text{III})}$ και σταθερές ισορροπίας ($I=0$ M) που ενσωματώθηκαν στη βάση δεδομένων του VMinteq (βασικό συστατικό: $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$).

	Αντίδραση	logK
1	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$	9,84
2	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CrOH}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$	6,27
3	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq}) + \text{H}^+$	-4,66
4	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^- + 2\text{H}^+$	-16,18
5	$2\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-28,88
6	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	-2,18
6α	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{fresh}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	-0,49

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μελέτες των Rai et al. υποδεικνύουν ότι το υδροξοσύμπλοκο $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ εμφανίζεται σε χαμηλά ποσοστά (<8%), και μόνον κοντά στο pH 6, όπως φαίνεται στο διάγραμμα του σχήματος 4.27.

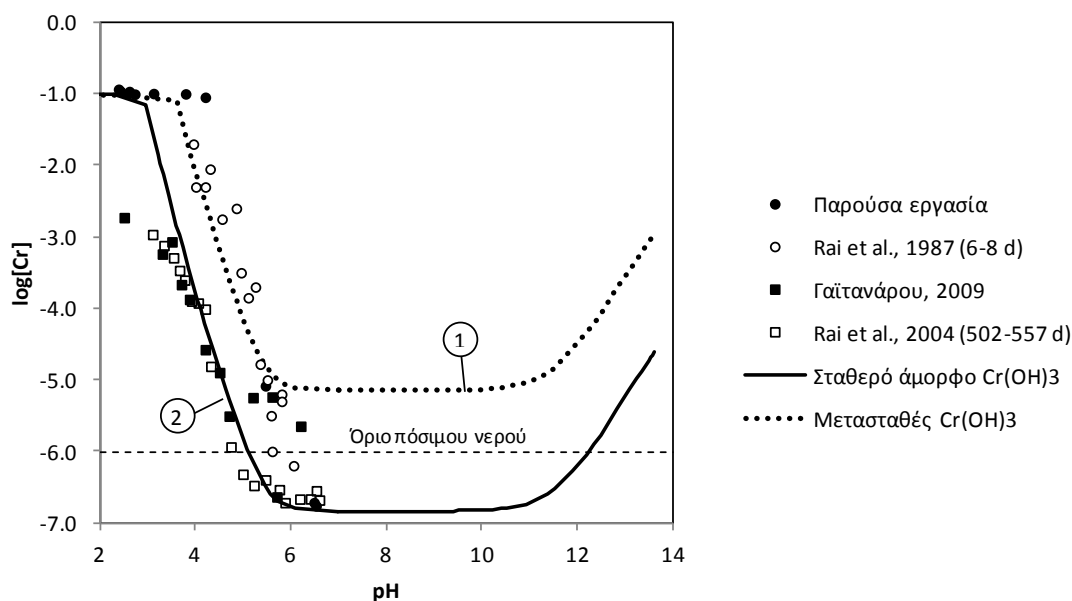


Σχήμα 4. 27: Κατανομή υδροξοσυμπλόκων $\text{Cr}^{(\text{III})}$ στο διάλυμα συναρτήσει του pH (υπολογισμοί για ολική συγκέντρωση $\text{Cr}^{(\text{III})}=0.001 \text{ M}$).

Στο σχήμα 4.28 παρουσιάζεται η υπολογιζόμενη διαλυτότητα του σταθερού άμορφου υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$, σε όλο το εύρος pH, με βάση τις σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων 1-6 του Πίνακα 4.6 (καμπύλη (2)). Δίνεται για σύγκριση και η καμπύλη (1) για την οποία χρησιμοποιήθηκαν οι αντιδράσεις υδρόλυσης του $\text{Cr}^{(\text{III})}$ (αντιδράσεις 1-5 του Πίνακα 4.6) και η σταθερά $\log K_{6a} = -0,49$ αντί της σταθεράς $\log K_6 = -2,18$ για την καταβύθιση του στερεού. Η καμπύλη (1) μπορεί να θεωρηθεί ότι περιγράφει τη διαλυτότητα του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, το οποίο συμπεριφέρεται σαν μια μετασταθής μορφή υδροξειδίου του $\text{Cr}^{(\text{III})}$, δηλαδή σαν ένα στερεό το οποίο μακροπρόθεσμα θα μετασχηματισθεί στο σταθερότερο άμορφο υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$.

Τα αποτελέσματα πάντως αυτά δείχνουν ότι για να επιτευχθεί η απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου, $\text{Cr}(\text{III})$, από υδατικά διαλύματα μέσω της καταβύθισης υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$, έτσι ώστε η παραμένουσα συγκέντρωση να είναι χαμηλότερη από το όριο για πόσιμο νερό, δηλ. $50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, απαιτείται όχι μόνον η αύξηση του pH σε τιμές >6 , αλλά και εξασφάλιση χρόνου παραμονής, μεγαλύτερου των 8 ημερών. Κατά τους Rai et al. (2004) απαιτείται χρόνος μεγαλύτερος των 30 ημερών. Πάντως τα παραγόμενα στερεά, ακόμη και εάν βραχυπρόθεσμα είναι σχετικά ασταθή θα τείνουν να μετατραπούν

μακροπρόθεσμα σε σταθερότερες μορφές, με διαλυτότητα μικρότερη από το όριο του πόσιμου νερού, σε επαφή με νερά που έχουν pH από 5,5 μέχρι 12.



Σχήμα 4. 28: Υπολογιζόμενη διαλυτότητα του σταθερού άμορφου υδροξειδίου $\text{Cr(OH)}_3(\text{am})$ και του μετασταθούς Cr(OH)_3 σε όλο το εύρος pH, με βάση τις σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων 1-6 και 1-6α του Πίνακα 4.6.

4.3.2 Διαλυτότητα μικτών υδροξειδίων Fe(III)-Cr(III)

Στο σχήμα 4.29 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών διαλυτότητας που πραγματοποιήθηκαν με τα δύο μικτά υδροξείδια, τα οποία παρασκευάστηκαν με 'υδρόλυση' (FeCr) και 'οξειδοαναγωγή' (FeCrA). Όπως είναι φανερό τα δυο υδροξείδια εμφανίζουν παραπλήσια συμπεριφορά, σε ότι αφορά τη συγκέντρωση του χρωμίου που μεταφέρεται στο υδατικό διάλυμα στις διάφορες τιμές pH.

Εάν θεωρηθεί ότι τα δύο μικτά υδροξείδια συμπεριφέρονται σαν στερεά διαλύματα, με μοριακό τύπο $[\text{Fe(OH)}_3]_{(1-x)}[\text{Cr(OH)}_3]_x$, η συγκέντρωση του χρωμίου στην υδατική φάση μπορεί να υπολογιστεί με βάση τη σταθερά διαλυτότητας του καθαρού υδροξειδίου του χρωμίου, K_{Cr} , και την ενεργότητα του Cr(OH)_3 στο στερεό διάλυμα (Glynn και Peardon, 1990). Συγκεκριμένα, θεωρώντας την αντίδραση (6) του πίνακα 4.6, ισχύει:

$$\frac{[\text{Cr(OH)}_2^+]}{[\text{H}^+]} = K_{\text{Cr}} x_{\text{Cr}} \gamma_{\text{Cr}} = K'_{\text{Cr}} \quad (4.1)$$

Όπου K_{Cr} είναι η σταθερά διαλυτότητας του καθαρού $Cr(OH)_3$, x_{Cr} είναι το μοριακό κλάσμα και γ_{Cr} είναι ο συντελεστής ενεργότητας του υδροξειδίου του χρωμίου στο στερεό διάλυμα. Με βάση τη μελέτη των Sass και Rai (1987), οι τιμές του συντελεστή ενεργότητας γ_{Cr} συναρτήσει του μοριακού κλάσματος x_{Cr} δίνονται από την εξίσωση 4. 2:

$$\log \gamma_{Cr} = 0,28(1 - x_{Cr})^2 - 1,79(1 - x_{Cr})^3 \quad (4. 2)$$

Θεωρώντας μοριακό κλάσμα $x_{Cr}=0,25$ υπολογίζεται:

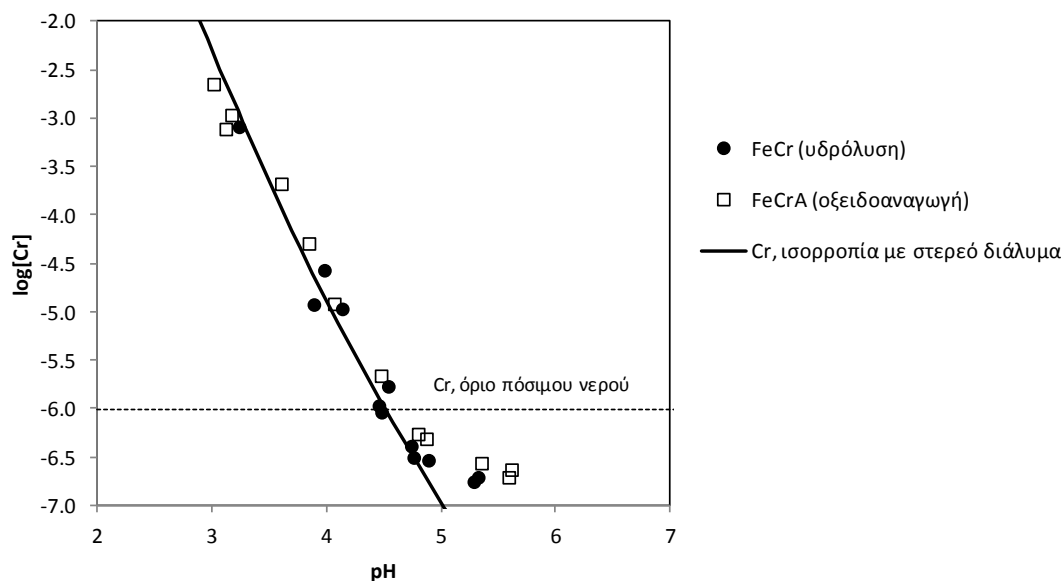
$$\log \gamma_{Cr} = -0,598 \quad (4. 3)$$

Για τον υπολογισμό της φαινόμενης σταθεράς διαλυτότητας K_{Cr}' χρησιμοποιήθηκε η σταθερά διαλυτότητας $\log K_{Cr} = -2,18$, του καθαρού άμορφου $Cr(OH)_3(am)$ που αποτελεί τη σταθερότερη φάση, και όχι αυτή του μετασταθούς κρυσταλλικού υδροξειδίου. Με βάση τις εξισώσεις 4. 1 και 4.2, με $x_{Cr}=0,25$ και $\log K_{Cr} = -2,18$, ο λογάριθμος της K_{Cr}' είναι:

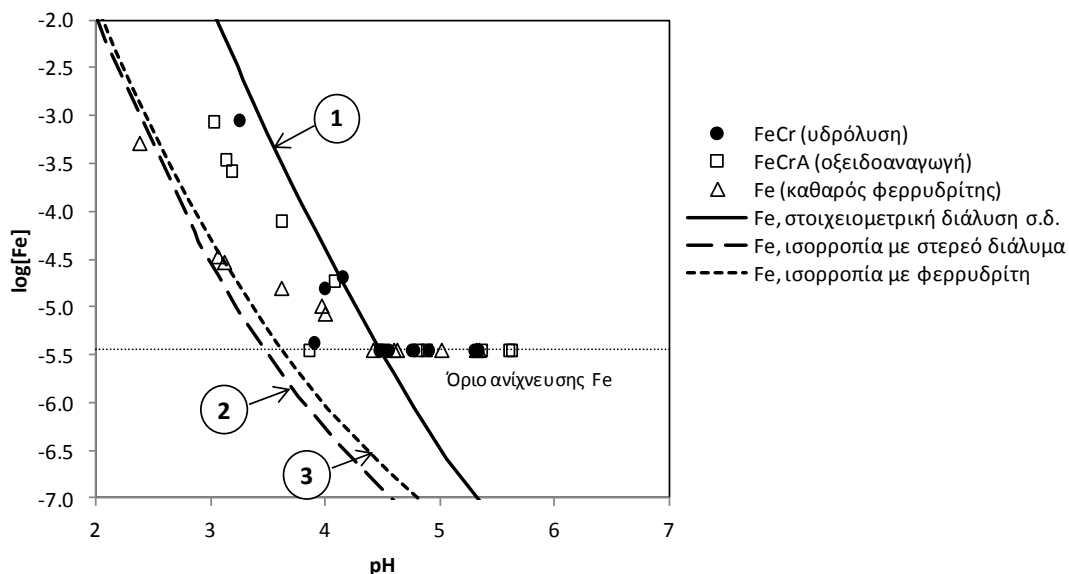
$$\log K_{Cr}' = -3,38 \quad (4. 4)$$

Η συνεχής καμπύλη στο σχήμα 4.29 έχει υπολογιστεί με τη βοήθεια του μοντέλου ειδοταυτοποίησης VMinteq θεωρώντας την ισορροπία του υδατικού διαλύματος, συναρτήσει του pH, σε επαφή με ένα υδροξείδιο του χρωμίου με $\log K_{Cr}' = -3,38$. Η θερμοδυναμικά υπολογιζόμενη καμπύλη διαλυτότητας περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Η συμφωνία αυτή υποδεικνύει ότι η εξίσωση 4. 2 περιγράφει με καλή ακρίβεια την ενεργότητα του υδροξειδίου του Cr μέσα στο στερεό διάλυμα των δύο υδροξειδίων και ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της αποδέσμευσης του Cr στα νερά.

Στο σχήμα 4.30 δίνονται οι συγκεντρώσεις του σιδήρου στο διάλυμα στις αντίστοιχες δοκιμές διαλυτότητας. Στο ίδιο διάγραμμα έχουν σχεδιασθεί τρεις

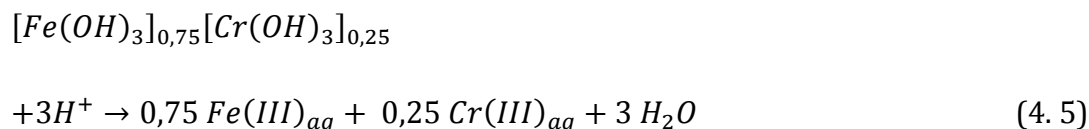


Σχήμα 4. 29: Συγκέντρωση χρωμίου στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του pH στις δοκιμές διαλυτότητας με τα δύο μικτά υδροξείδια: FeCr (προϊόν υδρόλυσης) και FeCrA (προϊόν οξειδοαναγωγής). Η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στη υπολογιζόμενη συγκέντρωση του χρωμίου θεωρώντας στερεό διάλυμα $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{(1-x)}[\text{Cr}(\text{OH})_3]_x$ με $x=0,25$ και συντελεστή ενεργότητας του υδροξειδίου του χρωμίου $\log \gamma_{\text{Cr}} = -0,598$ (εξίσ. 4.2)



Σχήμα 4. 30: Συγκέντρωση Fe στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του pH στις δοκιμές διαλυτότητας με τα δύο μικτά υδροξείδια, FeCr (προϊόν υδρόλυσης), FeCrA (προϊόν οξειδοαναγωγής) και με καθαρό φερρουδρίτη. Η συνεχής γραμμή (1) αντιστοιχεί στη υπολογιζόμενη συγκέντρωση του χρωμίου θεωρώντας στοιχειομετρική διάλυση του στερεού διαλύματος $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{(1-x)}[\text{Cr}(\text{OH})_3]_x$ με $x=0,25$. Η διακεκομμένη γραμμή (2) περιγράφει τη συγκέντρωση του Fe σε ισορροπία με το στερεό διάλυμα και συντελεστή ενεργότητας του υδροξειδίου του Fe $\log \gamma_{\text{Fe}} = -0,123$ (εξίσ. 4.8). Η διακεκομμένη γραμμή (3) αντιστοιχεί στη διαλυτότητα καθαρού φερρουδρίτη.

καμπύλες. Η καμπύλη (1) αντιστοιχεί στην συγκέντρωση του Fe(III) που υπολογίζεται θεωρώντας ότι διαλυτοποιείται στοιχειομετρικά (congruent dissolution), η ένωση που αντιστοιχεί στο στερεό διάλυμα $[Fe(OH)_3]_{0,75}[Cr(OH)_3]_{0,25}$, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης:



Δηλαδή η συγκέντρωση του Fe(III) στο υδατικό διάλυμα είναι τριπλάσια από αυτή του Cr(III).

Η καμπύλη (2) αντιστοιχεί στη συγκέντρωση του Fe(III) που βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με το στερεό διάλυμα $[Fe(OH)_3]_{0,75}[Cr(OH)_3]_{0,25}$ και η καμπύλη (3) στην ισορροπία με καθαρό φερρουδρίτη. Οι καμπύλες (2) και (3) υπολογίστηκαν με χρήση του μοντέλου VMinteq και λαμβάνοντας υπόψη τις ισορροπίες σχηματισμού υδροξοσυμπλόκων (βλ. και σχήμα 4.31) και καταβύθισης του φερρουδρίτη που παρουσιάζονται στον πίνακα 4.7.

Για την καμπύλη (2) υπολογίστηκε η φαινόμενη σταθερά διαλυτότητας K_{Fe}' για το στερεό διάλυμα με βάση την εξίσωση 4.6

$$\frac{[Fe^{+3}]}{[H^+]^3} = K_{Fe} x_{Fe} \gamma_{Fe} = K_{Fe}' \quad (4.6)$$

Όπου K_{Fe} είναι η σταθερά διαλυτότητας του καθαρού $Fe(OH)_3$, ($\log K_{Fe}=3.5$), x_{Fe} είναι το μοριακό κλάσμα και γ_{Fe} είναι ο συντελεστής ενεργότητας του υδροξειδίου του σιδήρου στο στερεό διάλυμα. Ο συντελεστής ενεργότητας γ_{Fe} , υπολογίζεται από τον αντίστοιχο συντελεστή του υδροξειδίου του χρωμίου, γ_{Cr} , εφαρμόζοντας την κλασική εξίσωση Gibbs-Duhem. Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή για ένα διμερές διάλυμα, σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, ισχύει:

$$\frac{d \ln \gamma_B}{dX_A} = \left(-\frac{x_A}{1-x_A} \right) \frac{d \ln \gamma_A}{dX_A} \quad (4.7)$$

Συνδυάζοντας τις 4.2 και 4.7, προκύπτει η εξίσωση με την οποία υπολογίζεται ο συντελεστής ενεργότητας του υδροξειδίου του Fe(III) στο στερεό διάλυμα συναρτήσει της περιεκτικότητας του υδροξειδίου του χρωμίου:

$$\log \gamma_{Fe} = -2,41x_{Cr}^2 + 1,79x_{Cr}^3 \quad (4.8)$$

Με μοριακό κλάσμα $x_{Cr}=0,25$ υπολογίζεται:

$$\log \gamma_{Fe} = -0,123 \quad (4.9)$$

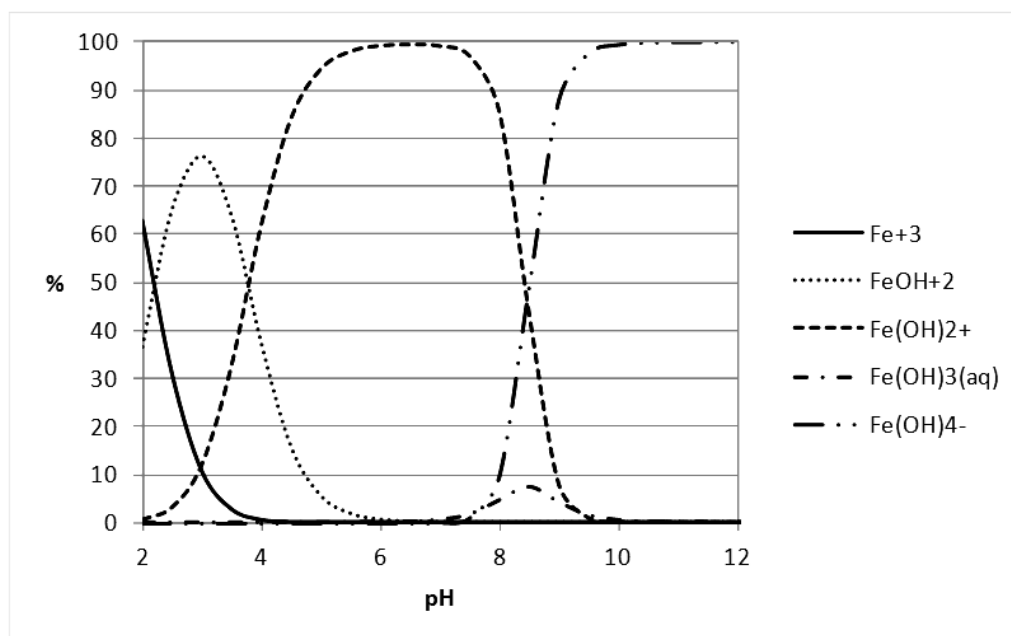
και από την εξίσωση 4.XX6, με $x_{Fe}=0,75$ και $\log K_{Fe} = 3,5$:

$$\log K_{Fe}' = 3,25 \quad (4.10)$$

Πίνακας 4.7. Αντιδράσεις υδρόλυσης του $Fe^{(III)}$ και καταβύθισης φερρουδρίτη και οι αντίστοιχες σταθερές ισορροπίας ($I=0$ M) που περιλαμβάνονται στη βάση δεδομένων του VMinteq (βασικό συστατικό: Fe^{+3})

	Αντίδραση	logK	Πηγή
1	$Fe^{+3} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{+2} + H^+$	-2,02	1
2	$Fe^{+3} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	-5,75	1
3	$Fe^{+3} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3(aq) + 3H^+$	-15	1
4	$Fe^{+3} + 4H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_4^- + 4H^+$	-22,7	1
5	$Fe(OH)_3(s) + 3H^+ \rightleftharpoons Fe^{+3} + 3H_2O$	3,5	1

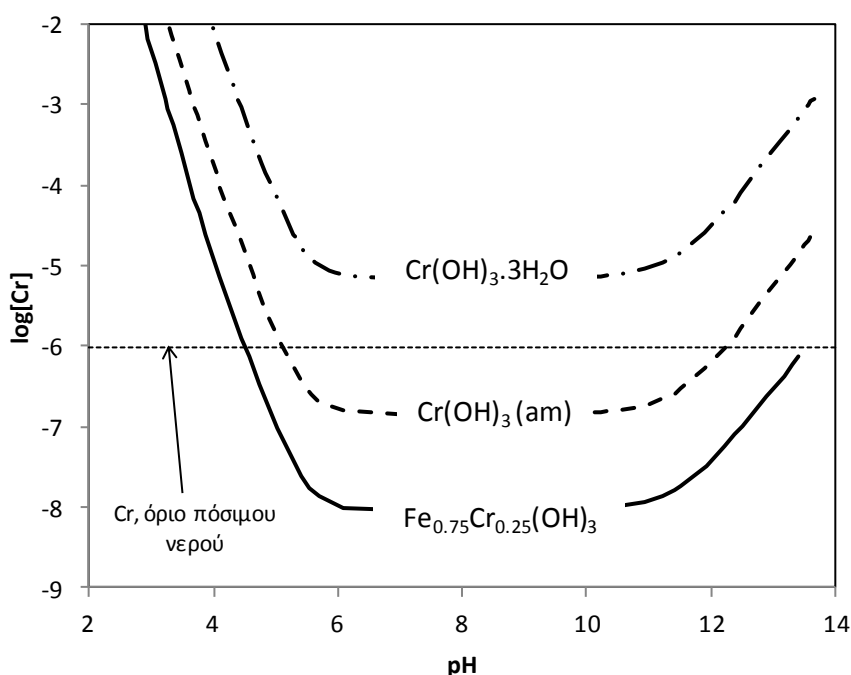
¹ Liu and Millero, 1999



Σχήμα 4. 31: Κατανομή υδροξοσυμπλόκων $Fe^{(III)}$ στο διάλυμα συναρτήσει του pH (υπολογισμοί για ολική συγκέντρωση $Fe^{(III)}=0.001$ M).

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.30, οι συγκεντρώσεις του σιδήρου στο διάλυμα περικλείονται από τις καμπύλες (1) και (3) που περιγράφουν την στοιχειομετρική διαλυτοποίηση του στερεού διαλύματος και την ισορροπία με τον καθαρό φερρυδρίτη αντίστοιχα. Ένας πιθανός μηχανισμός που ερμηνεύει αυτή τη συμπεριφορά είναι ο ακόλουθος. Καθώς τα δείγματα των μικτών οξειδίων οξινίσθηκαν, για να επιτευχθούν τα αιωρήματα με pH μεταξύ 2,5 και 6,0, προκλήθηκε αρχικά η στοιχειομετρική διαλυτοποίηση όπως προβλέπεται από την αντίδραση 4.5. Στη συνέχεια όμως ο σίδηρος φαίνεται ότι τείνει να καταβυθισθεί προς τη σταθερότερη θερμοδυναμικά φάση του καθαρού φερρυδρίτη.

Στο σχήμα 4.32 συγκρίνονται οι θερμοδυναμικά προβλεπόμενες διαλυτότητες των τριών μορφών υδροξειδίου του χρωμίου που εξετάστηκαν σ' αυτή την εργασία, σε μεγάλο εύρος τιμών pH από 2 μέχρι 14.



Σχήμα 4. 32: Σύγκριση της προβλεπόμενης διαλυτότητας σε μεγάλο εύρος τιμών pH των τριών μορφών υδροξειδίου του χρωμίου, $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr(OH)}_3(\text{am})$, $\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}(\text{OH})_3$.

Όπως φαίνεται στο σχήμα το κρυσταλλικό υδροξείδιο $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ έχει διαλυτότητα μεγαλύτερη από 50 mg.l^{-1} (οριακή συγκέντρωση Cr σε πόσιμο νερό), σε όλα τα pH. Για το άμορφο υδροξείδιο, $\text{Cr(OH)}_3(\text{am})$, τιμές χαμηλότερες

των $50 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ παρατηρούνται στην περιοχή $5,7 < \text{pH} < 11$, ενώ για το μικτό υδροξείδιο $\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}(\text{OH})_3$ η περιοχή σταθερότητας επεκτείνεται σε $4,8 < \text{pH} < 13,5$. Πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι η σταθερότητα του μικτού οξειδίου έχει ελεγχθεί πειραματικά μόνον στις όξινες περιοχές pH. Ένα πεδίο συνέχισης της έρευνας είναι και ο έλεγχος της συμπεριφοράς των μικτών υδροξειδίων προς τα αλκαλικά pH.

5 Συμπεράσματα και Προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Οι ερευνητικοί στόχοι αυτής της εργασίας ήταν οι ακόλουθοι: (α) μελέτη της δομής των υδροξειδίων του $\text{Cr}(\text{III})$, καθαρών ή μικτών σε συνδυασμό με $\text{Fe}(\text{III})$, χρησιμοποιώντας συμβατικές και προηγμένες τεχνικές, όπως XRD, IR, DTA-TGA, EXAFS, XANES, κλπ. (β) συσχέτιση της δομής με την πειραματικά προσδιοριζόμενη διαλυτότητα και (γ) αξιολόγηση της επίδρασης του τρόπου παρασκευής των οξειδίων, δηλαδή προσθήκη αλκαλικότητας ή οξειδοαναγωγή, στη δομή και σταθερότητα των παραγόμενων στερεών προϊόντων.

Τα κυριότερα συμπεράσματα συνοψίζονται στη συνέχεια

- Κατά την προσθήκη αλκαλικότητας σε υδατικά διαλύματα $\text{Cr}(\text{III})$, απουσία $\text{Fe}(\text{III})$, καταβυθίζεται υδροξείδιο του χρωμίου με μοριακό τύπο περίπου $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Το υδροξείδιο αυτό παρουσιάζει μακροσκοπικά κανονική κρυσταλλική δομή, που είναι ανιχνεύσιμη σε XRD (νανοκλίμακα), αλλά δεν είναι ανιχνεύσιμη με τη μέθοδο EXAFS (κλίμακα 0-10 Å). Δηλαδή τα οκτάεδρα, CrO_6 , που είναι χαρακτηριστικά του $\text{Cr}(\text{III})$, δεν παρουσιάζουν μεταξύ τους τις χαρακτηριστικές συνδέσεις έδρας, ακμής και γωνιών, που εμφανίζονται στα άμορφα $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$ στην κλίμακα των διατομικών αποστάσεων 0-4 Å. Είναι πιθανό αυτό να οφείλεται στην παρεμβολή των 3 μορίων του κρυσταλλικού νερού, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- Το κρυσταλλικό $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ είναι ιδιαίτερα ασταθές. Στις δοκιμές διαλυτότητας που πραγματοποιήθηκαν σε pH από 2,5 μέχρι 6 διαπιστώθηκε ότι ποσότητα ισοδύναμη με ~0,1 M ή 5200 mg Cr/l διαλυτοποιείται πλήρως σε pH <4,2.
- Συνδυάζοντας τα ευρήματα αυτής της εργασίας με τα αποτελέσματα προηγούμενων εργασιών του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας (ΕΜΠ), αλλά και άλλων ερευνητών διεθνώς, φαίνεται ότι το κρυσταλλικό ευδιάλυτο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ συμπεριφέρεται σαν μια μετασταθής μορφή υδροξειδίου του $\text{Cr}(\text{III})$, το οποίο μακροπρόθεσμα θα μετασχηματισθεί στο

σταθερότερο άμορφο υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$. Η συμπεριφορά αυτή των υδροξειδίων του $\text{Cr}(\text{III})$ είναι αντίθετη από τη συνήθη συμπεριφορά των υδροξειδίων του $\text{Fe}(\text{III})$, στα οποία το άμορφο υδροξείδιο (φερρυδρίτης) είναι περισσότερο ευδιάλυτο και ασταθές σε σύγκριση με τα κρυσταλλικά οξυ-υδροξείδια, π.χ. γκαιτίτη, ακαγκανεύιτη κλπ.

- Τα δύο μικτά υδροξείδια $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Cr}(\text{III})$ που παρασκευάστηκαν με υδρόλυση και οξειδοαναγωγή παρουσιάζουν δομή παραπλήσια με αυτή του καθαρού υδροξειδίου του $\text{Fe}(\text{III})$, δηλαδή του φερρυδρίτη. Αυτό είναι εμφανές τόσο στα διαγράμματα XRD των στερεών, όσο και στις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής RDF του EXAFS ως προς Fe, μέχρι την απόσταση $R=3.8 \text{ \AA}$.
- Η δομή των δύο μικτών οξειδίων υδρόλυσης (FeCr) και οξειδοαναγωγής (FeCrA) παρουσιάζει μικρές διαφοροποιήσεις, οι οποίες πιθανόν να σχετίζονται και με την παρουσία SO_4^{2-} στο προϊόν οξειδοαναγωγής FeCrA . Οι διαφοροποιήσεις αυτές εντοπίστηκαν στα διαγράμματα DTA-TGA, καθώς και στα διαγράμματα RDF του EXAFS ως προς Fe και Cr στις μεγαλύτερες ακτινικές αποστάσεις, π.χ. $R > \sim 4 \text{ \AA}$.
- Η διαλυτότητα των μικτών υδροξειδίων $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Cr}(\text{III})$ μπορεί να περιγραφεί θεωρώντας ότι αποτελούν στερεό διάλυμα των δύο καθαρών υδροξειδίων $\text{Fe}(\text{III})$ και $\text{Cr}(\text{III})$, και συγκεκριμένα του φερρυδρίτη, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, και του άμορφου υδροξειδίου του χρωμίου, $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$. Για τον υπολογισμό της αποδέσμευσης του Cr στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του pH μπορεί να χρησιμοποιηθεί η φαινόμενη σταθερά διαλυτότητας K'_{Cr} , η οποία είναι συνάρτηση της σταθεράς διαλυτότητας K_{Cr} του καθαρού υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$, της περιεκτικότητας x_{Cr} του υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{III})$ στο στερεό διάλυμα και του συντελεστή ενεργότητας γ_{Cr} . Ο συντελεστής ενεργότητας περιγράφεται με πολύ ικανοποιητική ακρίβεια από την εξίσωση που προσδιόρισαν οι Sass και Rai (1987).

$$K'_{Cr} = K_{Cr} x_{Cr} \gamma_{Cr}$$

$$\log \gamma_{Cr} = 0,28(1 - x_{Cr})^2 - 1,79(1 - x_{Cr})^3$$

- Από τη συγκριτική αξιολόγηση της διαλυτότητας των καθαρών και μικτών υδροξειδίων που εξετάστηκαν σε αυτή την εργασία είναι φανερό, τόσο από τα πειραματικά αποτελέσματα όσο και από την εφαρμογή των θερμοδυναμικών μοντέλων, ότι τα μικτά υδροξείδια Fe(III)-Cr(III) εξασφαλίζουν μεγαλύτερη περιβαλλοντική σταθερότητα για την προστασία των φυσικών νερών, σε ότι αφορά τη δέσμευση του Cr, σε σύγκριση με το απλό άμορφο υδροξείδιο Cr(III) και ακόμη περισσότερο σε σύγκριση με το κρυσταλλικό. Συγκεκριμένα το κρυσταλλικό υδροξείδιο $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ έχει διαλυτότητα μεγαλύτερη από $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ (οριακή συγκέντρωση Cr σε πόσιμο νερό), σε όλα τα pH. Για το άμορφο υδροξείδιο, $\text{Cr(OH)}_3(\text{am})$, τιμές χαμηλότερες των $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ παρατηρούνται στην περιοχή $5,7 < \text{pH} < 11$, ενώ για το μικτό υδροξείδιο $\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}(\text{OH})_3$ η περιοχή σταθερότητας επεκτείνεται σε $4,8 < \text{pH} < 13,5$.

5.2 Προτάσεις για Συνέχιση της Έρευνας

Παρουσιάζονται στη συνέχεια ορισμένες προτάσεις για τη συνέχιση αυτής της ερευνητικής εργασίας.

- Είναι σημαντικό να διερευνηθούν λεπτομερέστερα οι συνθήκες που οδηγούν στην καταβύθιση του ασταθούς κρυσταλλικού $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, και κυρίως ο χρόνος που απαιτείται για την μετατροπή του στο σταθερότερο άμορφο υδροξείδιο $\text{Cr(OH)}_3(\text{am})$ συναρτήσει του pH του υδατικού περιβάλλοντος. Αυτά τα στοιχεία είναι κρίσιμα για την εκτίμηση του απαραίτητου χρόνου παραμονής και συνεπώς για τη διαστασιολόγηση των εγκαταστάσεων επεξεργασίας των χρωμιούχων ρυπασμένων νερών, εάν εφαρμόζονται τεχνολογίες που περιλαμβάνουν την καταβύθιση απλών και όχι μικτών υδροξειδίων Cr(III) .
- Η μελέτη της δομής των υδροξειδίων με τις τεχνικές EXAFS, μπορεί να προχωρήσει σε μεγαλύτερο λεπτομέρεια. Για παράδειγμα θα ήταν ενδιαφέρον να εξετασθεί η προσαρμογή των καμπυλών RDF – Fe και RDF – Cr σε ακτινικές αποστάσεις μεγαλύτερες των $3,2 - 3,8 \text{ \AA}$, όπου

εμφανίζονται διαφοροποιήσεις μεταξύ των μεικτών οξειδίων υδρόλυσης και οξειδοαναγωγής.

- Βρίσκεται ήδη σε εξέλιξη η προσπάθεια αξιολόγησης των δεδομένων EXAFS για την προσομοίωση της δομής των υλικών με την τεχνική RMC (Reverse Monte Carlo). Ο στόχος είναι, μέσω των κβαντομηχανικών μοντέλων περιγραφής της τοπικής δομής, να γίνει εκτίμηση μακροσκοπικών θερμοδυναμικών μεγεθών, όπως π.χ. η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού Gibbs, που σχετίζονται άμεσα με τη διαλυτότητα των στερεών.
- Η διαλυτότητα των μικτών υδροξειδίων Fe(III) – Cr(III) έχει ελεγχθεί πειραματικά μόνον στην όξινη περιοχή των pH. Θα ήταν ενδιαφέρον να ελεγχθεί η συμπεριφορά τους στα ουδέτερα και αλκαλικά pH.

5 Βιβλιογραφία

- Alidokht, L., Khataee, A. R., Reyhanitabar, A., Oustan, S., (2011), Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe⁰ nanoparticles in aqueous solution, *Desalination*, 270 105 – 110
- Alvarez-Ayuso, E., Nugteren, H.W., (2005), Purification of chromium (VI) finishing wastewaters using calcinated and uncalcinated Mg-Al-CO₃-hydrotalcite, *Water Research*, 39 2535 – 2542
- Amacher M. C. and Baker D. E. (1982) Redox reactions involving chromium, plutonium and manganese in soils. Final Report DOE/DP/04515-1, Pennsylvania State Univ., Inst. for Research on Land and Water Resources
- Amonette, E. James and Rai, Dhanpat (1990) "Identification of noncrystalline (Fe, Cr)(OH)₃ by infrared spectroscopy", *Clays and Clay Minerals*, 38, N° 2, 129-136, The Clay Minerals Society, USA.
- Anderson, R. A., (1989), Essentiality of chromium in humans. *Sci. Total Environ.* 86, 75-81
- ATSDR, (2001), Chromium toxicity, ATSDR-HE-CS-2001-0005
- Balek, V. and Subrt, U. (1995) "Thermal behaviour of iron(III) oxide hydroxides" *Pure & Appl. Chem.*, 67, 1839-1842
- Bartlett R. and James B. (1979) Behavior of chromium in soils. II1. Oxidation. *J. envir. Qual.* 8, 3t-35
- Bartlett R. J. and Kimble J. M. (1976) Behavior of chromium in soils. 1. Trivalent forms. *J. envir. Qual.* 5, 370-383
- Battaglia-Brunet F, Foucher S, Morin D and Ignatiadis I., 2004. Chromate (CrO₄²⁻) reduction in groundwaters by using reductive bacteria in fixed-bed bioreactors. *Water Air Soil Pollut Focus* 4-5:127-35
- Bell, R.J. & Dean, P., (1972), "The structure of vitreous silica: Validity of the random network theory", *Phil. Mag.* 25, 1381 – 1398
- Benjamin, M. M. and Bloom N. S. (1981) Effect of strong binding of anionic adsorbates on adsorption of trace metals on amorphous iron oxyhydroxide. In *Adsorption from Aqueous Solution* (Edited by Tewari P. H.), pp. 41-60. Plenum Press, New York
- Birch, W.D., Pring A., Reller A., Schmalte H. W , (1993) "Bernalite, Fe(OH)₃, a new mineral from Broken Hill, New South Wales: Description, and structure", *American Mineralogist* , 78, p.827-834,
- Bishnoi, N.R., Bajaj M., Sharma N., Gupta A., (2004), Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina, *Bioresource Technology* 91 305-307

- Boni, M. R., Sbaffoni, S., (2009), The potential of compost-based biobarriers for Cr^(VI) removal from contaminated groundwater: Column test, *Journal of Hazardous Materials*, 166 1087 - 1095
- Brown, R.A., Leahy, M.C., Pyrih R.Z., (1998), In situ remediation of metals comes of age, *Remediation* 8:81-96
- Caccavo F., Ramsing N.B., Costerton J.W., (1996), Morphological, Metabolic responses to starvation by the dissimilatory metal-reducing bacterium *Shewanella alga* BrY, *Applied and Environmental Microbiology* 62 4678-4682
- Calder L.M., (1988), *Chromium Contamination of Groundwater*, John Wiley & Sons, New York, pp. 215-230
- Carta, D., Casula, M.F., Corrias, A., Falqui, A., Navarra, A., Pinna, G., Structural and magnetic characterization of synthetic ferrihydrite nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics* 113 (2009) 349-355
- Charlet L. and Manceau A. A. (1992) "X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr^(III) at the oxide-water interface. II. Adsorption, coprecipitation, and surface precipitation on hydrous ferric oxide." *J. Colloid Interface Sci.* 148, 443-458
- Chen, J. and Hao, O., (1998) Microbial Chromium Reduction, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28(3):219-251
- Chrysochoou M., Ferreira D. and Johnston C., (2010) Calcium polysulfide treatment of Cr contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 650-657
- Chrysochoou, M., Moon, D.H., Fakra S., Marcus M. Dermatas, D. and Christodoulatos C. (2009) "Use of micro X-Ray Absorption Spectroscopy and Diffraction to Delineate Cr(VI) speciation in COPR", *Global NEST Journal*, 11(3), 318-324
- Cleaves, E.T., (1983) Chemical weathering in a humid temperate environment. *Sci. Ge'ol., Me'm.* 72, 47-55
- Combes J.M., Manceau A., and Calas G. (1990) "Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: II. Hematite formation from ferric gels." *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1083-1091
- Cundy, A.B., Hopkinson, L., Whitby R.L.D., (2008), Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review, *Science of the Total Environment*, 400 42 - 51
- Davis J.A. and Leckie J.O., (1980), Surface ionization and complexation at the oxide/ water interface. 3. Adsorption of anions. *J. Colloid Interface Sci.* 74, 32-43

- Dermatas D, Chrysochoou M, Moon DH, Grubb DG, Wazne M. 2006. Ettringite-induced heave in chromite ore processing residue (CORP) upon ferrous sulphate treatment. *Environ. Sci. Technol.* 40:5786–92
- Eary, L.E. and Rai, D., (1988), "Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion", *Environ. Sci. Technol.* 22, 972-977
- EEA, (2007), Progress in management of contaminated sites. Report CSI 015. Copenhagen, Denmark: European Environment Agency
- El-Sheikh, S.M., Mohamed, R.M. and Fouad, O.A., (2009), "Synthesis and structure screening of nanostructured chromium oxide powders", *Journal of Alloys and Compounds*, 482(1-2), 302-307
- Fendorf S.E., Lamble G.M., Stapleton M.G., Kelley M.J., and Sparks D.L., (1994), Mechanisms of chromium(III) sorption on silica. 1. Cr(III) surface structure derived by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 28, 284–289
- Ferro Orozco, A.M., Contreras, E.M., Zaritzky, N.E., (2010), Cr(VI) reduction capacity of activated sludge as affected by nitrogen and carbon sources, microbial acclimation and cell multiplication, *Journal of Hazardous Materials*, 176 657 – 665
- Friedrich, G., Wilcke, J., Marker, A., (1987), Laterites derived from ultramafic rocks—an important chromite resource. In: Rodríguez-Clemente, R., Tardy, Y. (Eds.), *Geochemistry and Mineral Formation in the Earth Surface*. CSIC, pp. 231–244
- Gaskeil, P.H. & Tarrant, I.D., (1980) "Refinement of a random network model for vitreous silicon dioxide" *Philosophical Magazine B* 42, 265 – 286
- Gavaskar, A.R., Gupta N., Sass B.M., Janosy R.J., O'Sullivan D., (1998), *Permeable Barriers for Groundwater Remediation. Design, Construction and Monitoring*, Battelle Press, Columbus (USA)
- Gheju, M., Iovi, A., (2006), Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron, *Journal of Hazardous Materials*, B 135 66 – 73
- Gibert, O., de Pablo J., Cortina J.L., Ayora C., (2003), Chemical characterization of natural organic substrates for biological mitigation of acid mine drainage, *Water Research* 38 4186–4196
- Giovanoli, R., Stadelmann, W., Feitknecht, W., (1973), "Über kristallines Chrom(III)hydroxid. I.", *Helv. Chim. Acta* 56, 839-847
- Gladden, L.F. & Elliott S.R.J., (1989) "Computer-generated models of a-SiSe 2I. The algorithm". *Non-crystalline Solids* 109, 211 – 222
- Glynn, P. and Peardon, E.J., (1990), "Solid-solution aqueous-solution equilibria: thermodynamic theory and representation", *American Journal of Science* 290, 164-201

- Goldoni M., Caglieri A., Poli D., Vettori M.V., Corradi M., Apostoli P., Mutti A., (2006), Determination of hexavalent chromium in exhaled breath condensate and environmental air among chrome plating workers, *Analitica Chimica Acta* 562 229–235
- Griffin R.A., Au H.K. and Frost R.R., (1977), Effect of pH on adsorption of chromium from landfill leachate by clay minerals. *J. envir. Sci. Hlth Ser. A* 12, 431—449
- Gustafsson, J.P., (2003). “Visual MINTEQ, A geochemical Assessment Model for Environmental Systems.” Available at www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq
- Hansel, C.M., Wielinga, B.W., Fendorf, S. (2003), «Structural and compositional evolution of Cr/Fe solids after indirect chromate reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria”, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 67(3), 401 – 412
- Hirata, A., Guan, P., Fujita, T., Hirotsu, Y., Inoue, A., Yavari, A. R., Sakurai, T. and Chen, M., (2011) “Direct observation of local atomic order in a metallic glass”, *Nature Materials* 10, 28-33
- Hong S., Zhang H., Duttweiler C.M., Lemley A.T., (2007), Degradation of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) by anodic Fenton treatment, *J.Hazard.Mater.* 144:29–40
- Hu, C. Y., Lo, S. L., Liou, Y. H., Hsu, Y. W., Shih, K. Lin, C. J., (2010), Hexavalent chromium removal from near natural water by copper – iron bimetallic particles, *Water Research*, 44 3101 – 3108
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 1990. Chromium and chromium compounds. In *Chromium, Nickel and Welding. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, vol. 49. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. pp. 49-25
- Ignatiadis, I., Morin, D. Ragot, C., Oudin, J.C., and Dueso, N. (2005) “Development and in situ implementation of a chemical process for immobilisation of the chromate contained in an industrial ground”, *Proc. 9th Int. Conference on Contaminated Soil (ConSoil 2005)*, Bordeaux , pp. 2555-2564
- Ishikawa, T., Ueno, T., Yasukawa, A., Kandori, K., Nakayama, T., Tsubota, T., (2003), “Influence of metal ions on the structure of poorly crystallized iron oxide rusts”, *Corrosion Science* 45, 1037 – 1049
- James B.R., and Bartlett R.J., (1983), Behavior of chromium in soils. VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms, *J. envir. Qual.* 12, 177-181
- Jeandel C. and Minster J.F., (1987), Chromium behavior in the ocean: global versus regional processes, *Global biogeochem. Cycles* 1, 131-154

- Jeyasingh, J., Somasundaram, V., Philip, L., Murty Bhallamundi, S., (2011), Pilot scale studies on the remediation of chromium contaminated aquifer using bio-barrier and reactive zone technologies, *Chemical Engineering Journal*, 167 206 - 214
- Jing, C., Liu, S., Korfiatis, G.P., Meng, X., (2006) Leaching behavior of $\text{Cr}(\text{III})$ in stabilized/solidified soil, *Chemosphere* 64, 379 – 385
- Kaczynski, S.E. and Kieber, R.J., (1993), Aqueous trivalent chromium photoproduction in natural waters, *Environ. Sci. Technol.* 27, 1572– 1576
- Kakarla, P.K., Andrews T., Greenberg R.S., Zervas D.S., (2002), Modified Fenton's processes for effective in-situ chemical oxidation — laboratory and field evaluation, *Remediation*, 12:23–36
- Keen, D.A. & McGreevy, R.L., (1990), “Structural modeling of glasses using reverse Monte Carlo simulation”, *Nature* 344, 423 – 425
- Kieber, R.J. and Helz G.R., (1992), Indirect photoreduction of aqueous chromium^(VI), *Environ. Sci. Technol.* 26, 307–312
- Kim, C., Zhou, Q., Geng, B., Thornton, E.C., Xu, H., (2001), Chromium^(VI) reduction by hydrogen sulphide in aqueous media: stoichiometry and kinetics, *Environmental Science and Technology* 35 2219–2225
- Koby, M., (2004), Removal of $\text{Cr}(\text{VI})$ from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology* 91 317–321
- Kopylovich, M.N., Kirillov, A.M., Baev, A.K., and Pombeiro, A.J.L., (2003), “Heteronuclear iron^(III)–chromium^(III) hydroxo complexes and hydroxides, and their catalytic activity towards peroxidative oxidation of alkanes”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 206(1-2) 163-178
- Kotaś, J., Stasicka, Z., (2000), “Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation”, *Environmental Pollution (Pol.)*, 107, 263-283
- Krauter P., Martinelli, R., Williams, K., Martins, S., (1996), Removal of $\text{Cr}(\text{VI})$ from ground water by *Saccharomyces cerevisiae*, *Biodegradation* 7 277–286
- Ku H. F., Katz B.G., Sulam D.J. and Krulikas R.K., (1978), Scavenging chromium and cadmium by aquifer material, South Farmingdale, Massaquequa area, Long Island, New York. *Groundwater* 16, 112-118
- Kumpiene J, Ore S, Renella G, Mench M, Lagerkvist A, Maurice C. (2006) “Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil” *Environ Pollut.* 2006 Nov;144(1):62-9
- Laubengayer, A.W. and McCune, H.W., (1952), “New crystalline phases in the system Chromium^(III) Oxide—Water”, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (9), 2362-2364
- Lee, G., Hering, J.G., (2003), Removal of chromium(VI) from drinking water by redox-assisted coagulation with iron(II), *Journal of Water Supply: Research & Technology–Aqua*, 52(5): 319–332

- Li, X., Cao, J., Zhang, W., (2008), Stoichiometry of Cr^(VI) immobilization using nanoscale zerovalent iron (nZVI) : A study with High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR – XPS), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 2131 – 2139
- Linck, R.G., (1976), Oxidation-reduction reactions. In *Survey of Progress in Chemistry*. (ed.), Vol. 7. pp. 88–147, Academic
- Liu, X. and Millero, F.J., (1999), “The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions”, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 63, 3487-3497
- Maine, M.A., Sune, N.L., Lager, S.C., (2004), Chromium bioaccumulation: comparison of the capacity of two floating aquatic macrophytes, *Water Research*, 38 1494 – 1501
- Manceau, A. and Combes J.M., (1988), “Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: A topological approach by EXAFS”, *Phys. Chem. Miner.* 15, 283–295
- McGreevy, R.L. & Pusztai, L., (1988), “Reverse Monte Carlo Simulation: A new technique for the determination of disordered structures”, *Mol. Simulation* 1, 359-367
- McGreevy, R.L., (1995), “RMC: Progress, problems and prospects”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 354, 1-16
- McGreevy, R.L., (2001), “Reverse Monte Carlo modeling”, *J. Phys.: Cond. Matter* 13, R877-R913
- Mertz, W., (1974), Chromium as a dietary essential for man. In *Trace Elements Metabolism* (Edited by Hoekstra W. G., Suttie J. W., Ganther K. E. and Mertz W.), Vol. 2, pp. 185-198. University Park Press, Baltimore
- Meyenburg, U., Siroky, O. und Schwarzenbach, G., (1973), “Die Deprotonierung von Metallaquoionen: Aquochrom^(III)-ion. Zur Struktur aktiver Chromhydroxide”, *Helvetica Chiica. Acta* 56, 1099-1114
- Michel C., Brugna M., Aubert C., Bernadac A. and Bruschi M. 2001. Enzymatic reduction of chromate: comparative studies using sulfate-reducing bacteria, *Appl Microbiol. Biotechnol.*, 55: 95–100
- Mitra, S.K., (1982), *Phil. Mag. B* 45, 529 – 548
- Morita, H. & Kohara, S. & Usuki, T., (2009), A new reverse Monte Carlo simulation code combined with molecular mechanics simulation (RMC-MM) for molecular and ionic liquids, *Journal of Molecular Liquids* 147, 182 – 185
- Mullet, M., Demoisson, F., Humbert, B., Michot, L.J., Vantelon, D., (2007), “Aqueous Cr(VI) reduction by pyrite: Speciation and characterization of the solid phases by X-ray photoelectron Raman and X-ray absorption spectroscopies”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3257 – 3271
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., (2004), Natural attenuation of contaminated soils, *Environmental International*, 30 587 – 601

- Music, S., Ristic, M. and Tonkovic, M., (1986), Sorption of chromium(VI) on hydrous iron oxides, *Z. Wass. Abwass. Forsch.* 19, 186-196
- Nakayama, E., Kuwamoto, T., Tsurubo, S., Fujinaga, T., (1981c), Chemical speciation of chromium in sea water. 2. Effects of manganese oxides and reducible organic materials on the redox process of chromium, *Analyt. chim. Acta* 130, 401-404
- NTP (National Toxicology Program), 2011. Report on Carcinogens, Twelfth Edition. Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program. 499 pp
- Papassiopi, N., Gaitanarou, Z and Xenidis, A., (2011), "Stabilization of chromium in the form of mixed Fe(III)-Cr(III) hydroxides", accepted for publication in the journal *Fresenius Environmental Bulletin*
- Papassiopi, N., Kontoyianni, A., Vaxevanidou, K. and Xenidis, A., 2008. Evaluation of Fe(III) reducing microorganisms for the biostabilisation of chromium in contaminated soils, *Proceedings of International Conference GeoCongress 2008*, New Orleans, Louisiana, USA, March 9-12, 2008, pp 535-542
- Papassiopi, N., Kontoyianni, A., Vaxevanidou, K., and Xenidis, A., 2009. Assessment of chromium biostabilization in contaminated soils using standard leaching and sequential extraction techniques. *Sci. Total Envir.* 407, 925-936
- Paya Perez, A.B., Getz, L., Kephelopoulou, S.D. and Bignoli, G., (1988), Sorption of chromium species on soil, *Heavy Metals in the Hydrocycle* (Edited by Astruc M. and Lester J. N.), pp. 59-66. Selper, London
- Pearson, R. G., (1966), Acids and bases, *Science* 151, 172-177
- Perlmutter, N.M., Lieber, M., and Frauenthal, H.L., (1963), Movement of waterborne cadmium and hexavalent chromium wastes in South Farmingdale, Nassau County, Long Island, New York. U.S., *Geol. Surv. Prof. Paper* 475-C, pp. 179-184
- Peterson, M.L., Brown G.E.Jr., Parks G.A., and Stein, C.L., (1997), "Differential redox and sorption of Cr(III/VI) on natural silicates and oxide minerals: EXAFS and XANES results", *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3399-3412.
- Pettine, M., D'Ottone, L., Campanella, L., Millero, F.J., Passino, R., (1998), The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, No. 9, pp, 1509 - 1519,
- Pinakidou, F., Katsikini, M., Kaimakamis, G., Kehagias, Th., and Paloura, E.C. (2009), "Effect of annealing on the structural role of Fe in composite Fe- and Zn-rich materials: A XAFS study", *Journal of Alloys and Compounds* 483, 665-669.
- Post. J.E., Buchwald. V.F., (1991) "Crystal structure refinement of akaganeite", *American Mineralogist*, 76, 272-277

- Puls, R., Paul, C., Powell, R., 1999. The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. *Appl. Geochem.*, 14, 989-1000
- Pusztai, L. & Kugler, S., (1993), "Reverse Monte Carlo Simulation: Structure of amorphous silicon", *Journal of non- crystalline solids* 164 – 166, 147 – 150.
- Qin, G., Mcguire, M.J., Blute, N.K., Seidel, C., Fong, L., (2005), Hexavalent chromium removal by reduction with ferrous sulfate, coagulation, and filtration: A pilot-scale study, *Environmental Science & Technology*, 39: 6321–6327
- Qureshi, M., Kumar, R., Rathore, H.S., (1972), "Studies on chromium(III) hydroxide, arsenate, antimonate, molybdate and tungstate", *Talanta* 19(11):1377-86.
- Rai, D., Hess, N.J., Rao, L., Zhang, Z., Felmy, A., Moore, D., Clark, S., and Lumetta, G., (2002), "Thermodynamic model for the solubility of $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$ in concentrated NaOH and NaOH- NaNO_3 Solutions" *Journal of Solution Chemistry* 31, 343–367
- Rai, D., Moore, D., Hess, J., Rosso, K., Rao, L and Heald, S., (2007), Chromium(III) Hydroxide Solubility in the Aqueous $\text{K}^+\text{-H}^+\text{-OH}^-\text{-CO}_2\text{-HCO}_3^- \text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ System: A Thermodynamic Model", *Journal of Solution Chemistry*, 36, 1261–1285
- Rai, D., Moore, D.A., Hess, N.J., Rao, L., and Clark, S.B., (2004), "Chromium(III) hydroxide solubility in the aqueous $\text{Na}^+\text{-OH}^- \text{- H}_2\text{PO}_4^- \text{- PO}_4^{3-} \text{- H}_2\text{O}$ system: A thermodynamic model", *Journal of Solution Chemistry*, 33, 1213-1242
- Rai, D., Sass, M.B., and Moore, A.D., (1987), "Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide", *Inorganic Chemistry*, 26 No 3, 345-349
- Ravel, B., (2001), Applications of X-Ray Absorption Spectroscopy, The Naval Research Laboratory v. 0.01
- Richard, F.C. & Bourg, A.C.M., (1991), Aqueous geochemistry of chromium: A review, *Water Research*, Vol 25, No. 7, pp 807 – 816
- Robertson, F.N., (1975), Hexavalent chromium in the groundwater in the Paradise Valley, Arizona, *Groundwater* 13, 516-527
- Robles Camacho, J., Armienta, M.A., (2000), Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico, *Journal of Geochemical Exploration* 68 167–181
- Salomons, W., and De Groot, A.J., (1978), Pollution history of trace metals in sediments, as affected by the Rhineriver, *Environmental Biogeochemistry* (Edited by Krumbein W. E.), pp. 149-162. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich
- Sass, B.M. and Rai, D., 1987. Solubility of amorphous chromium (III) – iron(III) hydroxide solid solutions. *Inorg. Chem.*, 26:2228-2232

- Sass, B.M., and Rai, D., (1987), "Solubility of amorphous chromium^(III) – iron^(III) hydroxide solid solutions", *Inorg. Chem.*, 26:2228-2232, American Chemical Society
- Schroeder D, C., and Lee, G. F., (1975), Potential transformations of chromium in natural waters. *Wat. Air Soil Pollut.* 4, 355-365
- Schwertmann, U., and Cornell, R.M., (2000), "Iron oxides in the laboratory", Wiley-VCH, 2nd Edition, Weinheim, Germany
- Shi, L., Zhang, X., Chen, Z., (2011), Removal of chromium ^(VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron, *Water Research*, 45 886 - 892
- Siever, R., Woodford, N., (1979), Dissolution kinetics and the weathering of mafic minerals, *Geochim.Cosmochim.Acta* 43, 717–724
- Stollenwerk, K.G., and Grove, D.B., (1985), Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer, *J. envir. Qual.* 14, 150-155
- Strongin, D. R., Grey, C. P., Parise, J. B., Kubicki, J. D., (2010), Surface science studies of environmentally relevant iron (oxy)hydroxides ranging from the nano to the macro-regime, *Surface Science*, 604 1065 – 1071
- Suzuki, S., Suzuki, T., Kimura, M., Takagi, Y., Shinoba, K., Tohji, K., Waseda, Y., (2001), EXAFS characterization of ferric oxyhydroxides, *Applied Surface Science* 169-170 109-112
- Tebo, B. M., and Obraztsova, A. Y., 1998. Sulfate-reducing bacterium grows with Cr(VI), U(VI), Mn(IV), Fe(III) as electron acceptors. *FEMS Microbiol. Lett.* 162, 193–198
- Tuttle, M.L., Briggs, P.H., Evans, W.C., (1992), Influence of mafic minerals on water chemistry and water-column stability of Lake Nyos, Cameroon. In: Kharaka, Y.K., Maest, A.S. (Eds.), *Water– Rock Interaction*. Balkema, Rotterdam, pp. 449–452
- US-EPA, (1990), U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Pollution Control Alternatives, EPA/625/5 – 90/025, EPA/625/4–89/023, Cincinnati
- US-EPA, (1992), U. S. Environmental Protection Agency, SW-846 Method 7196A. Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846 On Line, Rev.1
- US-EPA, (1996), U. S. Environmental Protection Agency SW-846 Method 3060A. Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846 On Line, Rev.1, 1996
- US-EPA, (1998), Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. EPA 600/R-98/125. Washington, DC 20460: U.S. Environmental Protection Agency, 94 pp

- US-EPA, (1998), Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvent in groundwater, EPA/600/R-98/128. Ada (OK): National Risk Management Laboratory,
- US-EPA, (1999), Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action and underground storage tank sites. OSWER Directive Number 9200.4-17P. Washington (DC): Office of Solid Waste and Emergency Response
- US-EPA, (2001), Science Advisory Board. Monitored natural attenuation, US-EPA Research Programme—an EPA Science Advisory Board Review. Washington (DC): Science Advisory Board (1400A), 1400A
- US-EPA, (2007), Nanotechnology white paper. EPA 100/B-07/001. Washington, DC 20460: Science Policy Council, U.S. Environmental Protection Agency, 120 pp
- Vainshtein, M., Kusch, P., Mattusch, J., Vatsourina, A., Wiessner, A., (2003), Model experiments on the microbial removal of chromium from contaminated groundwater, *Water Research*, 37 1401 – 1405
- Vajpel, A.C., Rousset, A., Uma, Chandra, K., Saraswat, I.P., and Mathur, V.K. (1989), “The characterization and thermal transformations of coprecipitated iron^(III)-chromium^(III)-hydroxide systems”, *Solid State Ionics*, 32-33, 741-748
- Villa, R.D., Trovo, A.G., Pupo Nogueira, R.F., (2008), Environmental implications of soil remediation using the Fenton process, *Chemosphere*, 71:43–50
- Wielinga B., Mizuba M., Hansel C. and Fendorf S., (2001) “Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-reducing bacteria”, *Environ. Sci. Technol.*, 35: 522-527
- Wooten, F., & Weaire, D., (1987), “Modeling tetrahedrally bonded random networks by computer”, *Solid State Physics* 40, 1 – 42
- Xiaohong, G., Haoran, D., Jun, M., Irene, M.C.L., (2011), Simultaneous removal of chromium and arsenate from contaminated groundwater by ferrous sulfate: Batch uptake behavior, *Journal of Environmental Sciences* 23(3) 372–380
- Yavari, A. R., (2006), “Materials science: A new order for metallic glasses”. *Nature* 439, 405–406
- Zachara, J. M., Girvin, D. C., Schmidt, R. U and Resch, C. T., (1987), Chromate adsorption on amorphous iron hydroxide in the presence of major groundwater ions. *Envir. Sci. Technol.* 21, 589-594
- Zhaohui, L., Jones, H.K., Bowman, R.S., Helferich, R., (1999), Enhanced reduction of chromate and PCE by pelletized surfactant-modified zeolite/zerovalent iron, *Environmental Science and Technology* 33 4326–4330

Ziemniak, S.E., Jones, M.E., and Combs, K.E.S., (1998), "Solubility and phase behaviour of $\text{Cr}(\text{III})$ oxides in alkaline media at elevated temperatures". Journal of Solution Chemistry 27(1), 33-66

Ελληνόγλωσση

Γαϊτανάρου, Ζ., (2009), «Σταθεροποίηση χρωμίου στη μορφή μικτών οξειδίων τρισθενούς σιδήρου-τρिसθενούς χρωμίου, $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Cr}(\text{III})$ » Διπλωματική Εργασία, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια Ν. Παπασιώπη, ΣΜΜΜ, ΕΜΠ

Γιαννουλόπουλος, Π. και Γκιντώνη, Ε., (2008), «Αναγνωριστική Υδρογεωλογική – Υδροχημική Έρευνα ποιοτικής επιβάρυνσης των υπογείων νερών της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης του Ασωπού Ν.Βοιωτίας», ΙΓΜΕ, Αθήνα, Φεβρουάριος 2008

Κεσίσογλου, Δ., Ακριβός, Π., Ασλανίδης, Π., Καραφίλογλου, Π., Δενδρινού Σαμαρά, Α., (2006), Βιοσυναρμοστική Χημεία , Τόμος II, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη

Ορφανουδάκη – Μανουσάκη, Α., (2003), Κοιτασματολογία, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα

Παραρτήματα

Α. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης Χαρακτηρισμού των Στερεών

Α1. Μέθοδος Ανάλυσης με Περίθλαση Ακτίνων Χ

Η περίθλαση των ακτίνων Χ χρησιμοποιείται για να δώσει ποιοτικές και ημιποσοτικές πληροφορίες για τη ορυκτολογική ταυτότητα – σύσταση ενός πετρώματος, μεταλλεύματος ή άλλων υλικών που προέρχονται από σύνθεση ή επεξεργασία.

Η περίθλαση (αρχή του *Huygens*) είναι η απόκλιση του φωτός από την αρχικά ευθύγραμμη πορεία του. Για να πραγματοποιηθεί το φαινόμενο της περίθλασης θα πρέπει να παρεμβάλλεται εμπόδιο στην πορεία του φωτός που να έχει διαστάσεις της ίδιας τάξης μεγέθους προς το μήκος κύματος των διαδιδόμενων κυμάτων. Η ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος της τάξης του 10^{-10}m . Οι αποστάσεις ανάμεσα στα άτομα των στερεών είναι της τάξης του 10^{-10}m . Βάση της διατύπωσης του *Laue*, περίθλαση πραγματοποιείται από την παρεμπόδιση της πορείας των ακτίνων Χ περιοδικά διατεταγμένων κρυσταλλικών δομών.

Η διαδικασία της μεθόδου για την ανάλυση της δομής των υπό εξέταση στερεών είναι :

- i. Ξήρανση του προς ανάλυση στερεού δείγματος στους 103°C .
- ii. Λειοτρίβηση του υλικού στην επιθυμητή κοκκομετρία (συνήθως ως σκόνη $< 0,063\mu\text{m}$).
- iii. Τοποθέτηση του δείγματος στον ειδικό υποδοχέα και τοποθέτηση αυτού στο γωνιόμετρο σε θέση ακτινοβολήσης. Έναρξη λειτουργίας του οργάνου στις προκαθορισμένες συνθήκες (γωνία – χρόνος).
- iv. Λήψη του ακτινοδιαγράμματος, μελέτη του και ποιοτική ανάλυση ως προς τα κρυσταλλογραφικά του συστατικά (Πίνακες X.R.D. Index ή ειδικό λογισμικό)

A2. Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας θεωρείται σημαντική τεχνική, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισης τους με αυτά γνωστών ενώσεων. Από τις αρχές του 1903 ο *Coblentz* άρχισε την καταγραφή φασμάτων απορρόφησης καθαρών ουσιών και από το 1930 χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους.

Στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την υπέρυθρη ακτινοβολία και συγκεκριμένα στην απορρόφηση της από τα μόρια των ενώσεων, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες περιστροφής (IR-active), ενώ άλλα παραμένουν αδρανή (IR-inactive). Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή των μορίων δημιουργώντας δονήσεις. Οι δονήσεις αυτές, που εμφανίζονται στο υπέρυθρο φάσμα, μπορούν να δώσουν την ταυτότητα των χημικών ειδών, που υπάρχουν στο δείγμα μέσω του προσδιορισμού των ατομικών δεσμών. Συνήθως μετράται η απορρόφηση του φωτός από το δείγμα σε σχέση με τη συχνότητα η οποία εκφράζεται από το νόμο των *Lambert – Beer*.

Η διάταξη της συσκευής IR περιλαμβάνει μια μονοχρωματική ακτίνα υπέρυθρου φωτός που διαπερνάει κρύσταλλο σεληνιούχου ψευδαργύρου υπό κατάλληλη γωνία και διαθλάται στο δείγμα. Αυτό στέλνει πίσω την ακτίνα προς τον ανιχνευτή, ο οποίος παραλαμβάνει το σήμα της και το στέλνει στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Τα δεδομένα επεξεργάζονται από το ειδικό λογισμικό στον υπολογιστή της συσκευής και απεικονίζονται σε ένα διάγραμμα με χαρακτηριστικές καμπύλες που αντιστοιχούν σε δεδομένες ενώσεις του δείγματος.

A3. Διαφορική Θερμική Ανάλυση - Θερμοζυγός

Η αρχή των θερμικών αναλύσεων είναι η εκμετάλλευση των αλλαγών των θερμικών περιεχομένων της ύλης ή των μεταβολών του βάρους της κατά την θερμική κατεργασία της. Η έκλυση ή απορρόφηση της θερμότητας της ύλης οφείλεται σε χημικές αντιδράσεις ή σε μεταβολές της φυσικής της κατάστασης.

Οι μεταβολές αυτές μπορούν να μετρηθούν και να δώσουν ποιοτικές ή ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με το δείγμα. Η μέτρηση της μεταβολή του αρχικού βάρους, όταν μια ουσία θερμαίνεται γραμμικά για μια χρονική περίοδο και με συγκεκριμένο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, μας δίνει το θερμογράφημα της μεθόδου Θερμοβαρυμετρίας - *TG*. Από την ίδια μέθοδο αλλά με διαφορετική επεξεργασία του σήματος προκύπτουν και άλλες μορφές θερμογραφημάτων όπως της Διαφορικής Θερμοβαρυμετρικής - *DTG* και Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης - *DTA*.



Σχήμα Α. 1 : Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ τύπου Bruker D8 Focus



Σχήμα Α. 2 : Θερμοαναλυτής Setaram και software labsys



Σχήμα Α. 3 : Φασματοφωτόμετρο FTIR Perkin Elmer (software spectrum 100)



Σχήμα Α. 4 : Φασματοφωτόμετρο AAS Perkin Elmer

Β. Αναλυτικά Αποτελέσματα Δοκιμών Διαλυτότητας

Πίνακας Β1. Αποτελέσματα δοκιμών διαλυτότητας φερρυδρίτη ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)

pH	pH	Cr	Fe	log(Cr)	log(Fe)
αρχικό	τελικό	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	(σε mol.l ⁻¹)	σε mol.l ⁻¹)
2	2.367		29.21		-3.281
2.5	3.051		1.91		-4.466
2.5	3.107		1.66		-4.527
3	3.606		0.89		-4.798
3.5	3.957		0.58		-4.984
3.5	3.987		0.48		-5.066
4	4.407		<0.2		<-5.446
4.5	4.616		<0.2		<-5.446
4.5	4.587		<0.2		<-5.446
5	5.004		<0.2		<-5.446
5.5	5.307		<0.2		<-5.446
5.5	5.33		<0.2		<-5.446

Πίνακας Β2. Αποτελέσματα δοκιμών διαλυτότητας υδροξειδίου του χρωμίου ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)

pH	pH	Cr	Fe	log(Cr)	log(Fe)
αρχικό	τελικό	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	(σε mol.l ⁻¹)	σε mol.l ⁻¹)
2	2.381	6070		-0.933	
2.5	2.406	5740		-0.957	
2.5	2.419	5700		-0.960	
3	2.606	5650		-0.964	
3.5	2.604	5350		-0.988	
3.5	2.721	5190		-1.001	
4	3.115	5290		-0.992	
4.5	3.787	5230		-0.997	
4.5	4.200	4690		-1.045	
5	5.460	0.43		-5.082	
5.5	6.48	0.01		-6.716	
5.5	6.521	0.009		-6.762	

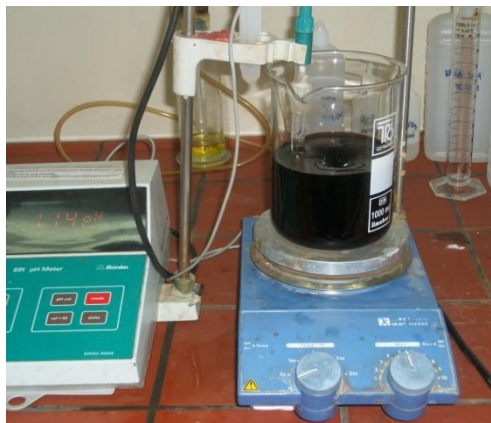
Πίνακας Β3. Αποτελέσματα δοκιμών διαλυτότητας μεικτών υδροξειδίων $\text{Fe}^{(\text{III})}$ - $\text{Cr}^{(\text{III})}$ από εξουδετέρωση ($3\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$)

pH αρχικό	pH τελικό	Cr mg.l^{-1}	Fe mg.l^{-1}	log(Cr) (σε mol.l^{-1})	log(Fe) σε mol.l^{-1}
2	3.238	41.9	50.9	-3.094	-3.040
2.5	3.983	1.38	0.89	-4.576	-4.798
2.5	3.891	0.61	0.24	-4.931	-5.367
3	4.139	0.55	1.17	-4.976	-4.679
3.5	4.459	0.055	<0.2	-5.976	<-5.446
3.5	4.541	0.087	<0.2	-5.776	<-5.446
4	4.482	0.047	<0.2	-6.044	<-5.446
4.5	4.742	0.021	<0.2	-6.394	<-5.446
4.5	4.763	0.016	<0.2	-6.512	<-5.446
5	4.892	0.015	<0.2	-6.540	<-5.446
5.5	5.288	0.009	<0.2	-6.762	<-5.446
5.5	5.326	0.01	<0.2	-6.716	<-5.446

Πίνακας Β4. Αποτελέσματα δοκιμών διαλυτότητας μεικτών υδροξειδίων $\text{Fe}^{(\text{III})}$ - $\text{Cr}^{(\text{III})}$ από οξειδοαναγωγή ($3\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Α)

pH αρχικό	pH τελικό	Cr mg.l^{-1}	Fe mg.l^{-1}	log(Cr) (σε mol.l^{-1})	log(Fe) σε mol.l^{-1}
2	3.016	115.8	49.2	-2.652	-3.055
2.5	3.122	39.8	19.7	-3.116	-3.453
2.5	3.172	55.5	15	-2.972	-3.571
3	3.607	10.8	4.5	-3.682	-4.094
3.5	4.069	0.62	1.06	-4.924	-4.722
3.5	3.848	2.61	<0.2	-4.299	<-5.446
4	4.478	0.112	<0.2	-5.667	<-5.446
4.5	4.874	0.025	<0.2	-6.318	<-5.446
4.5	4.802	0.028	<0.2	-6.269	<-5.446
5	5.355	0.014	<0.2	-6.570	<-5.446
5.5	5.593	0.01	<0.2	-6.716	<-5.446
5.5	5.617	0.012	<0.2	-6.637	<-5.446

Γ. Φωτογραφικό Υλικό από την Πειραματική Διαδικασία



Σχήμα Γ1 : Παρασκευή καθαρού οξειδίου του Fe ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)



Σχήμα Γ2 : Παρασκευή καθαρού οξειδίου του Cr ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)



Σχήμα Γ3 : Παρασκευή μικτού οξειδίου $\text{Fe}^{(III)}$ - $\text{Cr}^{(III)}$ με υδρόλυση



Σχήμα Γ4 : Παρασκευή μικτού οξειδίου $\text{Fe}^{(\text{III})}$ - $\text{Cr}^{(\text{III})}$ με οξειδοαναγωγή



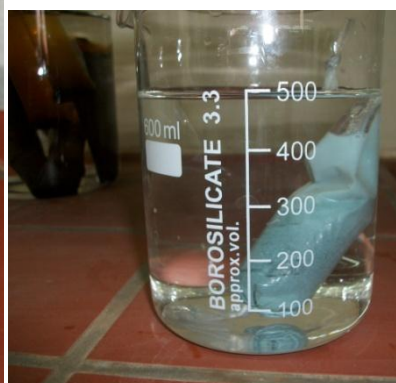
Σχήμα Γ5 : Διαλυτοποίηση των στερεών οξειδίων για προσδιορισμό της περιεκτικότητάς τους σε Fe και Cr (με την τεχνική AAS), από τα αριστερά προς τα δεξιά καθαρό οξείδιο του $\text{Fe}^{(\text{III})}$, καθαρό οξείδιο του $\text{Cr}^{(\text{III})}$ και τα δύο μεικτά $\text{Fe}^{(\text{III})}$ – $\text{Cr}^{(\text{III})}$



(α)



(β)

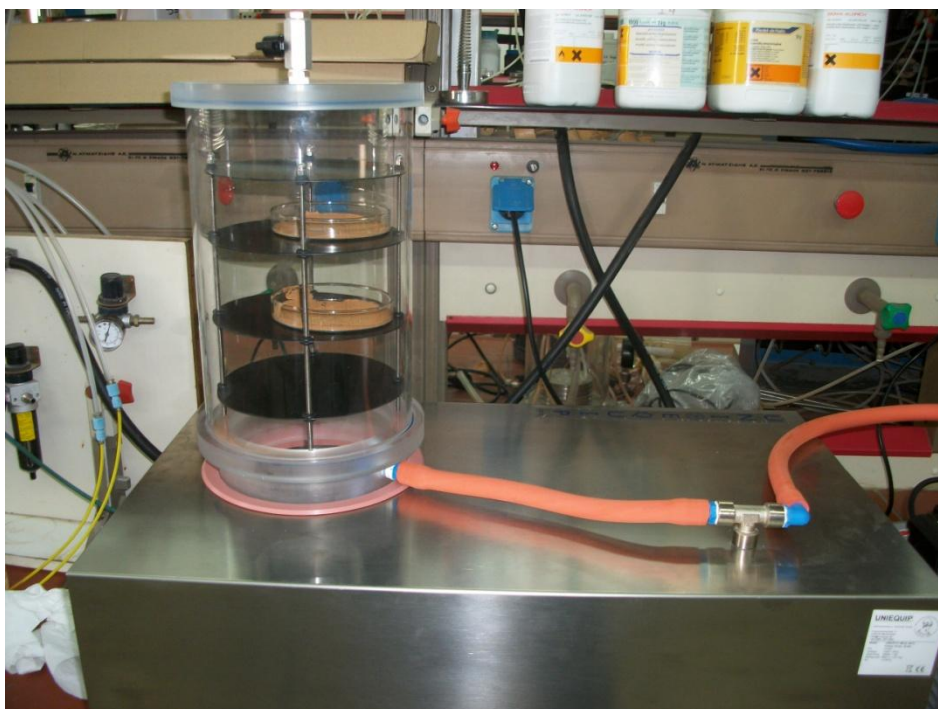


(γ)

Σχήμα Γ6 : (α) διήθηση,
(β) διήθηση με
μικροφίλτρο, (γ) έκπλυση
σε σωλήνα διαπίδυσης



Σχήμα Γ7 : Φιαλίδια των δοκιμών διαλυτότητας του καθαρού οξειδίου του Cr μετά το πέρας επτά ημερών



Σχήμα Γ8 : Ξήρανση των οξειδίων με κατάψυξη (Freeze drying)